

zusetzen. Die anfallenden Kosten liegen lediglich bei 50% der der anderen Analysenmethoden. Außerdem besteht jederzeit die Möglichkeit einer Wiederholungsmessung oder einer Kontrolle mit einer anderen Methode.

Wir danken der Urangesellschaft Frankfurt (Main) für die Bereitstellung der Uranerzproben sowie für die Übermittlung der Ergebnisse nach den anderen Analysenmethoden.

Literatur

1. Feldmann, F. K.: Zehn Jahre Uranproduktion in Ellweiler. *Atomwirtschaft* 2 (1972).

Dr. H. P. Hofmann
AEG-Kernenergieversuchsanlage
D-8752 Großwetzheim
Seligenstädter Straße
Bundesrepublik Deutschland

Z. Anal. Chem. 263, 110–115 (1973)

© by Springer-Verlag 1973

Abtrennung von Na, K und P mit Hilfe anorganischer Separatoren bei der Neutronenaktivierungsanalyse von biologischem Material

G. Török*, R. Schelenz, E. Fischer und J. F. Diehl

Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Institut für Strahlentechnologie, Karlsruhe

Eingegangen am 8. September 1972

Separation of Na, K and P by Means of Inorganic Separators in the Neutron-Activation Analysis of Biological Material. Two sorption processes for the removal of the matrix activity of neutron activated biological samples were investigated in detail. "Hydrated Antimony Pentoxide" (HAP), prepared by various methods, was applied to remove the ^{24}Na , while zirconium phosphate (ZP) was used for the removal of ^{32}P . Commercially available (S.E.R.A.I.) titanium phosphate (TiP) was applied for the retention of ^{42}K . The optimal conditions for preparation and application of these substances were determined by investigation of the sorption parameters and of some physico-chemical properties. Applying the sorption materials HAP, ZP, and TiP under the chosen working conditions, none of the three disturbing activities could be detected in neutron irradiated potato samples. A semiautomatic apparatus was constructed for the dissolution and chemical processing of the irradiated materials, the main parts of which are the following: distillation apparatus, sorption column, ion-exchange column, gradient-elution system, electropneumatically valves, and a fraction collector. The entire chemical processing is carried out by remote control, the time requirement is about 7 h.

Zusammenfassung. Zur Entfernung hochaktiver Komponenten aus neutronenaktivierten biologischen Proben wurden 2 Sorptionsprozesse eingehender untersucht. Zur Abtrennung von ^{24}Na wurde unterschiedlich hergestelltes „Hydratisiertes Antimon Pentoxid“ (HAP), für die Abtrennung von ^{32}P Zirkoniumphosphat (ZP) getestet. Für die Abtrennung von ^{42}K wurden handelsübliche Titanphosphatpräparate (TiP) benutzt. Aufgrund der Sorptionsversuche und einiger physiko-chemischer Eigenschaften der Präparate wurden die Parameter zur Herstellung und Anwendung dieser Substanzen optimiert. Durch kombinierte Anwendung von HAP, ZP und TiP waren bei den gewählten Arbeitsbedingungen, z. B. bei aktivierten Kartoffelproben, keine dieser 3 störenden Komponenten nachweisbar. Eine halbautomatische Trennapparatur wurde konstruiert, welche aus folgenden Hauptteilen besteht: Destillationsapparatur, Sorptionskolonne, Ionenaustauschersäule, Gradientelutions-Aufsatz, elektropneumatische Ventile und Fraktionssammler. Die Aufarbeitung der Probe erfolgt ferngesteuert, der Zeitbedarf beträgt ca. 7 h.

Abtrenn. von Natrium, Kalium, Phosphor; von Biolog. Material; Aktivierungsanalyse, Neutronen; anorg. Separatoren.

Verwendung von Antimonpentoxid; zur Abtrenn. von Na aus Biolog. Material.

Verwendung von Zirkoniumphosphat; zur Abtrenn. von P aus Biolog. Material.

Verwendung von Titanphosphat; zur Abtrenn. von K aus Biolog. Material.

* Vorgetragen beim 3. Seminar Aktivierungsanalyse im Kernforschungszentrum Karlsruhe, 30./31. Mai 1972.

In unserem Institut werden seit einiger Zeit bevorzugt nukleare Methoden zur Spurenelementbestimmung in Lebensmitteln entwickelt und angewendet. Die auf die Neutronenaktivierungsanalyse von Einzелеlementen gerichtete ursprüngliche Zielsetzung mußte durch eine Multielementbestimmungsmethode ergänzt werden, als die Forderungen zur Erweiterung der Kenntnisse über Spurenelementgehalte sich auf immer mehr Elemente und Lebensmittel ausdehnten. Um ein möglichst breites Spektrum von Elementen unterschiedlicher Konzentration zu erfassen, die in Lebensmitteln mit sehr unterschiedlicher Zusammensetzung vorhanden sind, sollte ein möglichst matrixunabhängiges, einfaches und automatisierbares Verfahren ausgearbeitet werden. Bei einer Multielementanalyse von Lebensmitteln durch Neutronenaktivierung konnten wir deshalb auf eine radiochemische Trennung nicht verzichten.

Als Störkomponenten für eine Spektrumanalyse sind besonders die Radioisotope ^{24}Na , ^{42}K und ^{32}P anzusehen, zu deren Entfernung uns ein auf der Kolonnentechnik aufgebautes Verfahren am vorteilhaftesten erschien. Für ein solches radiochemisches Spektrum-Stripping, d.h. für die selektive Abtrennung der Na^+ -, K^+ - und PO_4^{3-} -Ionen, war die Anwendung einiger, von Girardi beschriebener [1,2], anorganischer Separatoren naheliegend. Der empirische Charakter dieser Methode, einige widersprüchliche Ergebnisse und mehrere methodische Gründe sprachen aber dafür, zuerst einige grundsätzliche Fragen der Sorptionsprozesse mit solchen selbst hergestellten Präparaten zu untersuchen.

Wir beschäftigen uns mit der Herstellung von hydratisiertem Antimonpentoxid (HAP) mit optimalen Eigenschaften für die selektive Abtrennung von Natrium und von Zirkoniumphosphat (ZP) für die Abtrennung von Phosphaten. Für die Abtrennung von Kalium wurden vorläufig handelsübliche Präparate von Titanphosphat¹ (TiP) benutzt, da die eigene Herstellung noch kein Material mit besseren Eigenschaften erbracht hat.

Zur Herstellung des HAP wurde das von uns schon publizierte Verfahren [4] benutzt. Inzwischen haben wir aber festgestellt, daß weitere Parameter sich als qualitätsbestimmend erwiesen haben. So ist z.B. der Trockenprozeß ein wichtiger Schritt bei der Herstellung brauchbarer Präparate. Neben der Temperatur und dem Temperaturverlauf spielt das Luftvolumen des Trockenschanks, sowie die Schichtdicke des durch Ausfällung von Antimon(V)-hydroxid gewonnenen Niederschlages eine wesentliche Rolle.

¹ S.E.R.A.I./Belgien.

Die von uns hergestellten HAP-Präparate haben eine kubische Pyrochlor-Struktur mit einer Gitterkonstanten von 10,26–10,31 Å. Das Ionendefizit dieser Strukturgruppe, und die mit Infrarotaufnahmen nachgewiesenen heteroenergetischen Bindungen entsprechen unserer früher veröffentlichten Hypothese [4] über die irreversible Solvatisierung.

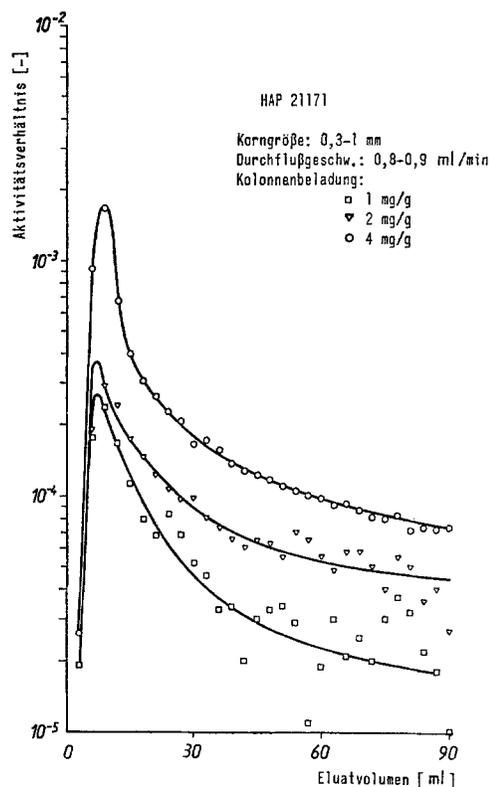
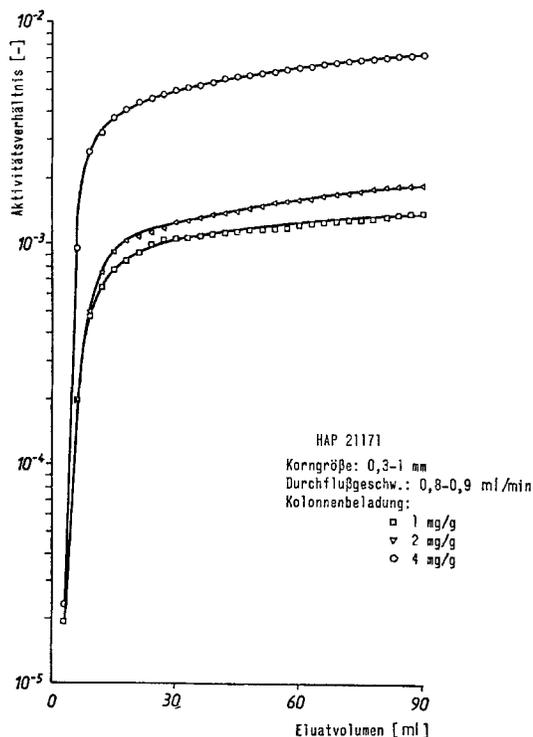
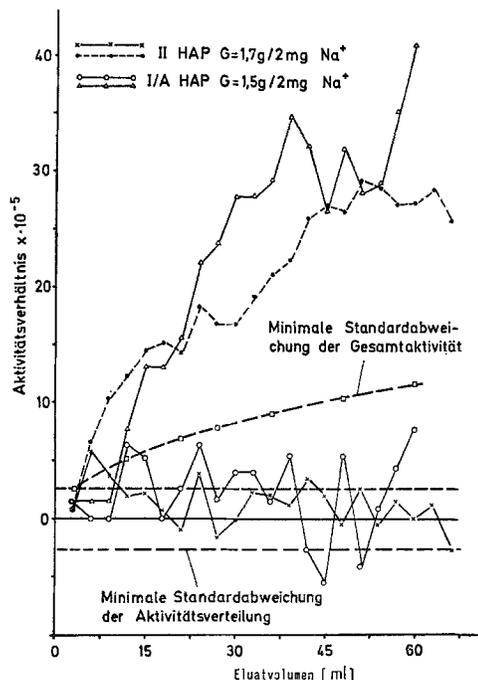
Über die Struktur des ZP können weniger exakte Aussagen gemacht werden. Nach Röntgenstrukturuntersuchungen sind die verwendeten Präparate amorph und haben alle einen hohen Wassergehalt zwischen 17–24%. Die zuerst hergestellten Präparate wiesen alle einen Überschuß von Zr auf, jedoch sind gute Sorptionseigenschaften auch bei Phosphatüberschuß zu erreichen. Das bereits beschriebene Herstellungsverfahren [5] läßt sich gut reproduzieren. Das ZP sollte erst kurz vor der Anwendung solvatisiert werden, da der Strömungswiderstand sich sonst stark erhöhen kann.

Die Eignung der Präparate wurde aus mehreren Gründen in Kolonnenversuchen geprüft. Zum Beispiel hatten wir festgestellt, daß die Sorptionseigenschaften — neben anderen Faktoren — auch von der Korngröße abhängig sind, und daß die geringe mechanische Stabilität der Präparate ein „Batch“-Verfahren nicht zuließ. Weiterhin konnten wir so die Ergebnisse direkt auf eine praktische Anwendung übertragen.

Wir verwendeten Kolonnen der Fa. „Chromatronix“, um die experimentellen Verhältnisse genau reproduzieren zu können. Die Durchflußgeschwindigkeit wird mit einer peristaltischen Pumpe konstant gehalten. Das Eluatvolumen liegt zwischen 60 und 100 ml, was bei einem effektiven Kolonnenvolumen von 1 ml einem Elutionsfaktor von 60–100 entspricht. Das Eluat wurde mit einem Fraktionssammler in 3 ml-Fraktionen aufgenommen und gemessen.

Die errechneten Aktivitätsanteile und die summierten Aktivitätsanteile bzw. die hieraus erstellten, von uns als differential und integral bezeichneten Elutionskurven, charakterisieren die Präparate recht gut. 3 Beispiele werden in den Abb. 1–3 gezeigt. Es sind Ergebnisse von den ersten Versuchen mit noch nicht besonders guten Trennfaktoren, aber die Form der Kurven ist bei allen 3 Präparaten fast dieselbe. Am Anfang ist ein mehr oder weniger starker Aktivitätsanstieg zu beobachten, je nachdem, ob die Kolonnenbeladung höher oder niedriger ist. Die Kurven haben eine asymptotische Tendenz. Noch eindeutiger sind die Asymptoten an den Integralkurven zu erkennen (Abb. 2). Diese Beobachtung kann man auch bei viel besserer Trennung machen (Abb. 3). Die Ordinatenwerte der Asymptoten können als Verteilungsfaktoren betrachtet werden, die gegenüber der Kolonnenbeladung aufgetragen, eine Sorptionsisotherme ergeben, die in halblogarithmischer Darstellung die Form einer Geraden hat (Abb. 4).

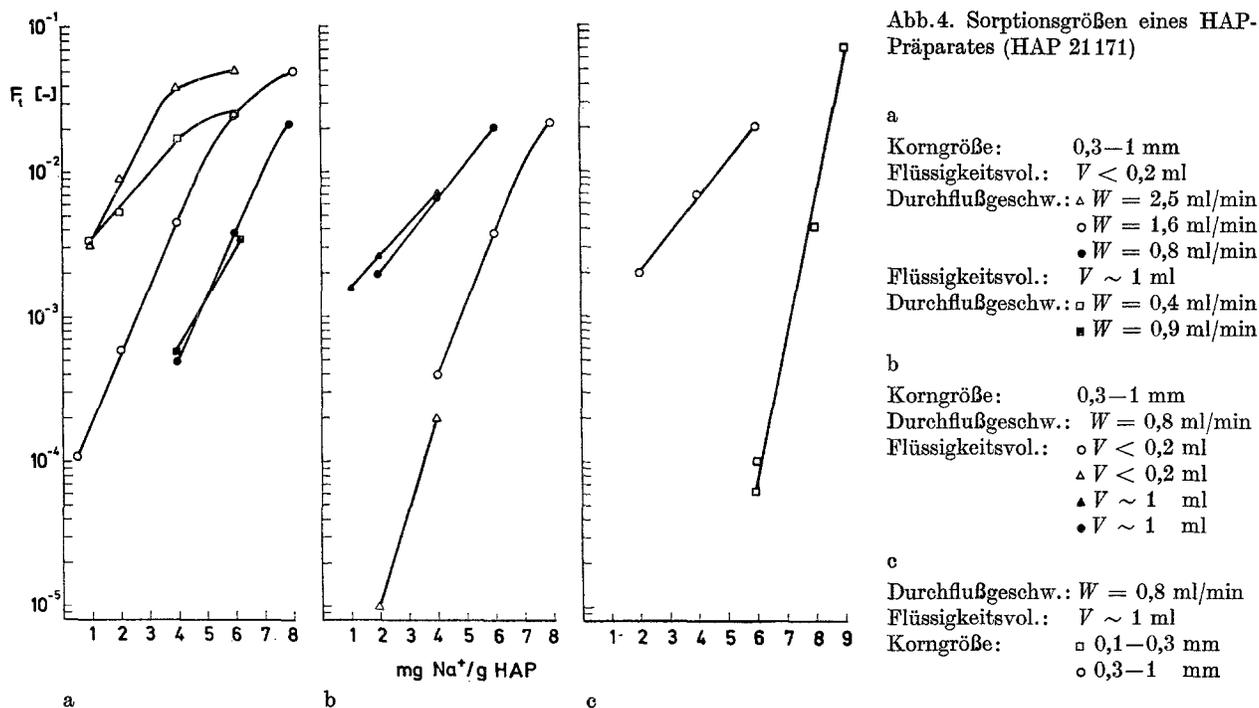
Aus den Sorptionsisothermen der mittleren Spalte folgt, daß das von uns angewandte Verfahren gut

Abb. 1. Differential-Elutionskurven (^{24}Na -HAP)Abb. 2. Integral-Elutionskurven (^{24}Na -HAP)Abb. 3. Differential- und Integral-Elutionskurven (^{24}Na -HAP)

reproduzierbare Ergebnisse liefert. Der Einfluß der Durchflußgeschwindigkeit und der Na^+ -Konzentration auf die Güte der Sorption ist in der ersten Spalte dargestellt. (Die Na^+ -Konzentration ist umgekehrt proportional dem Lösungsvolumen V). Die Sorption hängt stark von der Durchflußgeschwindigkeit ab. Bei Verdopplung der Geschwindigkeit sind die Trennfaktoren um fast eine Zehnerpotenz geringer. Ähnlich ausgeprägt ist der Einfluß der Na^+ -Konzentration auf die Sorption. Die dritte Spalte gibt den Einfluß der Korngröße wieder. Wie zu erwarten, sind die Ergebnisse mit einem feinkörnigeren Präparat besser. Auffällig ist jedoch, daß der Abstand der Sorptionsisothermen auch von der Kolonnenbeladung abhängig ist. Im Bereich von 1 mg Na/g HAP beträgt die Differenz schon mehrere Zehnerpotenzen.

Mit geringen Abweichungen wurden ähnliche Sorptionsisothermen auch bei ZP und bei TiP erhalten. Die Irreversibilität der Sorptionsvorgänge ist — besonders beim TiP — nicht so ausgeprägt wie beim HAP und die Reproduzierbarkeit ist schlechter. Beim ZP war keine Abhängigkeit der Durchflußgeschwindigkeit auf die Sorptionseigenschaften feststellbar.

Die Sorptionsisothermen gaben Hinweise für die Herstellung der Präparate und für die Optimierung



der experimentellen Parameter. Als brauchbarer Kompromiß wurden die folgenden Daten ermittelt:

Durchflußgeschwindigkeit 0,7–1 ml/min, Korngröße der Separatoren 0,25–0,5 mm, Probenvolumen so klein wie möglich, d. h. zwischen 1–5 ml. Die erforderliche Kolonnenfüllung sollte sich nach dem Alkaligehalt der jeweiligen Proben richten. Als Richtwert ist für eine gefriergetrocknete Kartoffelprobe von 200 mg, deren Frischgewicht um 1 g liegt, maximal 1 g HAP, 1 g ZP und 1,5 g TiP einzusetzen. Natürlich kann bei niedrigeren Durchflußgeschwindigkeiten weniger und bei höheren mehr Sorptionsmaterial genommen werden.

Weitere Versuche galten der Kontrolle der Selektivität der Präparate. Die bisher getesteten Ionen Cu^{2+} , Zn^{2+} und Mn^{2+} werden zu über 98% mit 20 ml 9 N HCl von den erwähnten Füllungen eluiert. Die Elutionsprofile haben keine Sorption angezeigt.

Die Ergebnisse dieser Voruntersuchungen erlauben es, einen Plan aufzustellen, der eine umfassende und zeitsparende Multielementanalyse ermöglicht.

Die homogenen Lebensmittelproben werden unverändert oder nach Gefriertrocknung im Reaktor bestrahlt und dann mit Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid aufgeschlossen. Für eine Auftrennung in flüchtige und nichtflüchtige Bestandteile durch Destillation mit Bromwasserstoffsäure und Salzsäure ist die Destillationsmethode nach Samsahl [3] vorteilhaft, bei der zusätzlich noch die störende Bromaktivität entfernt werden kann. Hierzu wurde eine

neue, auf unsere Anforderungen angepaßte Destillationsanlage entwickelt (Abb. 5), bei deren Konstruktion vor allem folgende Punkte berücksichtigt wurden:

Minimaler Zeitbedarf für die Analyse, optimale Auftrennung des Destillationsrückstandes bei geringstmöglichen Lösungsvolumen.

Vermeidung der Tropfkontamination des Destillats durch ^{42}K und ^{24}Na und gleichzeitig Beschränkung der Adhäsionsverluste auf einige Prozent.

In der ersten Destillationsfraktion (oxidative Destillation ohne Zusatz von Halogeniden) sollte der Hauptanteil des ^{82}Br zu finden sein, damit die zweite Destillationsfraktion (flüchtige Bromide) und die dritte (flüchtige Chloride) möglichst bromfrei bleiben.

Zur Funktionsweise der in Abb. 6 im Blockschemata dargestellten Apparatur ist zu sagen:

Mit Hilfe eines Heizprogramms und automatisierter Reagentienzugabe (die Reagentien werden vorher in eine Teflonspirale in bestimmten Abständen aufgesaugt und mit einer peristaltischen Pumpe kontinuierlich eingepumpt) erfolgt das Aufschließen der Probe und die darauffolgende Destillation flüchtiger Elemente vollprogrammiert und halbautomatisch.

Außer dem Einbringen der bestrahlten Probe in die Apparatur sind keine manuellen Eingriffe nötig, da die Anlage ferngesteuert wird.

Das Rückstandsvolumen beträgt maximal 1 ml konz. H_2SO_4 . Nach beendeter Destillation beträgt nach Zugabe von 9 N HCl das Lösungsvolumen 5 ml.

80–95% des ⁸²Br-Gehaltes befinden sich in der ersten Destillationsfraktion. Der Rest ist quantitativ in der zweiten Fraktion zu finden. Die ⁴²K-Kontamination liegt an der Nachweisgrenze, da die Nettofläche des ⁴²K-Peaks bei einer Bestrahlungsdauer von 1 h und einer Abklingzeit von 6 h

10–15 Imp/min beträgt. Das entspricht einem Trennfaktor von über 10⁷.

Zeitbedarf für das Aufschließen der biologischen Probe und die Destillation flüchtiger Elemente beträgt 120–130 min.

Die Destillationsapparatur wurde mit elektropneumatisch gesteuerten „Chromatronix“-Ventilen, Teflonschläuchen, „Chromatronix“-Schlauchkupplungen und einer peristaltischen Pumpe (LKB Varioperpex-Pumpe) sowie mit einer Sorptionskolonne, einer Ionenaustauschersäule („Chromatronix“) mit einem Gradientelutionsaufsatz für exponentiellen Konzentrationsablauf und einem Durchfluß-Capillardetektor kombiniert. (Mit diesem Gradientelutionsaufsatz ist eine gleichmäßige Peakbreite – in unserem Fall 25–39 ml – zu erreichen.) Die Sorptionskolonne enthält HAP, TiP und ZP übereinandergeschichtet. An den Capillardetektor ist ein Szintillationszähler mit einem Ratemeter und einem Kompensationschreiber angeschlossen, um die Lage der Elutionspeaks exakt festzustellen.

Nach der Destillation wird mit geändertter Förderrichtung die Lösung aus der Destillationsapparatur gesaugt und durch die Kolonnen gepumpt. Anschließend wird Ventil 2 umgeschaltet, um die Kolonnen mit HCl zu spülen. Das Eluat, bereits frei von der Matrixaktivität, von Ionen, die stabile Chloridkomplexe bilden und von flüchtigen Elementen, kann weiter verarbeitet werden.

Die ganze Anlage samt Abschirmung ist in einem Laborabzug eingebaut. Die Steuerelemente: Heizungsregler, elektrische Schalter für die Ventile und Steuerelektronik der Pumpe sind an der Außenwand angebracht. Während der Aufarbeitung der Proben sind nur wenige Schaltvorgänge durchzuführen, daher bietet sich die Vollautomatisierung mit einer elektronischen Steuereinheit an.

Bei Verwendung von z.B. 200 mg gefriergetrockneter Kartoffel beträgt der Zeitbedarf ca. 7 h: 120–130 min entfallen auf die Destillation, 80–190 min auf die Elution des Ionenaustauschers.

Die Bestimmung der chemischen Ausbeute für die einzelnen Elemente ist in Angriff genommen worden. Einige vorläufige Ergebnisse sind in Tab. 1 dargestellt.

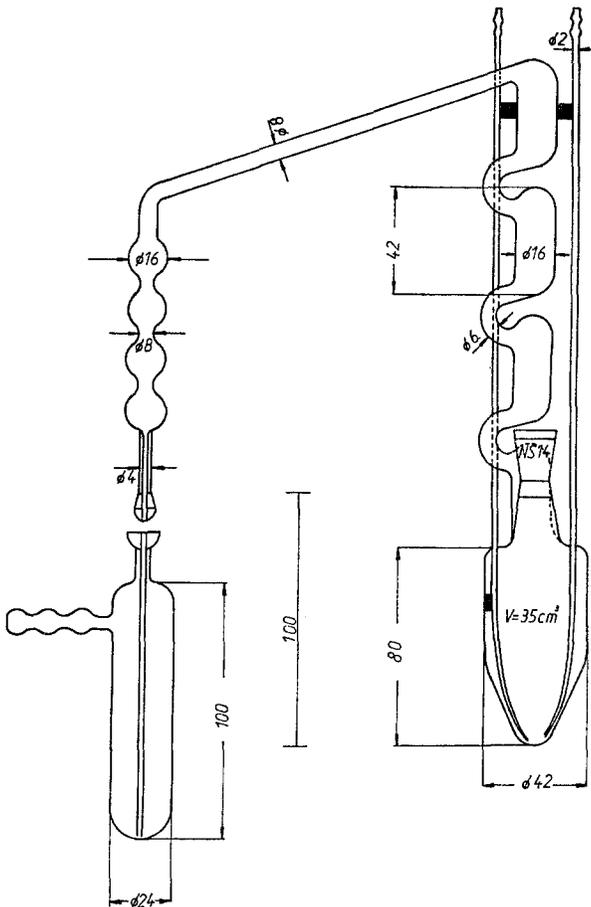


Abb. 5. Destillationsapparatur

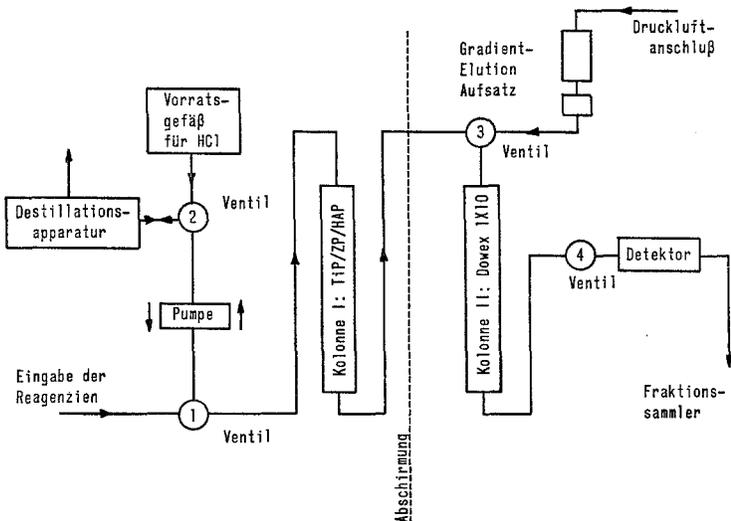


Abb. 6. Blockschemata der Apparatur

Tabelle 1

Element	Position des Peaks		Peakbreite (in Frak- tionszahlen 1 Frakt. = 3 ml)	Chem. Ausbeute (%)
	Erste Fraktion	Letzte Fraktion		
Cu	21—22	28—29	8	92—96
Mn	5	17	12	95
Zn	51	63	13	100

Die Notwendigkeit der radiochemischen Trennung und die Leistungsfähigkeit des Trennverfahrens wurden anhand der Gammaskpektren von Kartoffelproben demonstriert.

Im Gammaskpektrum einer aktivierten Kartoffelprobe konnte neben dem ^{42}K nur das ^{56}Mn quantitativ bestimmt werden. Der Peak von ^{82}Br bei 0,5 MeV und der von ^{24}Na bei 1,37 MeV waren nur eben erkennbar. Nach einer Abklingzeit von 24 h waren die Verhältnisse auch nicht günstiger. Die Abtrennung der flüchtigen Komponenten durch Destillation, wobei die Matrixaktivität durch Entfernung des ^{82}Br stark gemindert wurde, ermöglichte noch immer nicht eine direkte, rein instrumentelle Analyse. Wenn die Lösung des Destillationsrückstandes durch eine Kolonne mit HAP, ZP und TiP-Füllung gepumpt wurde, sah das Spektrum des Eluates wesentlich anders aus: Der ausgeprägte Peak bei 1,5 MeV von ^{42}K , der kleine Peak bei 1,37 MeV von ^{24}Na und das Bremsstrahlungsspektrum in dem niederenergetischen Bereich waren verschwunden. Oberhalb 1 MeV wurden schon mehrere Peaks auswertbar. Der niederenergetische Bereich wurde aber durch die Compton-Kante des ^{56}Mn zugedeckt. Nach Abklingen der Manganaktivität waren wegen der Kupferaktivität die kleineren Peaks bis zu 500 keV noch immer nur schlecht erkennbar.

Es zeigt sich also, daß nach Entfernung der Matrixaktivität einige Spurenelemente (in unserem Fall Cu und Mn) selbst Störfaktoren sind, falls sie einen überwiegenden Teil der Gesamtaktivität besitzen und so die direkte Messung anderer Spurenelemente verhindern. Bei der aktivierungsanalytischen Spurenelementbestimmung in biologischen Proben muß also auch ein System der Multielementbestimmung die Möglichkeit bieten, falls erforderlich, Einzelelemente abzutrennen.

Deshalb wurde die Ionenaustauschersäule mit dem Gradientelution-Aufsatz eingebaut, mit deren Hilfe die Elemente Mn, Co, Cu, Fe, Zn kontaminationsfrei getrennt werden können, um die höchstmögliche Empfindlichkeit zu erreichen. Mit geringerer Empfindlichkeit der Bestimmung, aber mit einer Zeitersparnis von 30—40 min können selbstverständlich auch mehrere oder sogar alle 5 Elemente zusammen eluiert werden.

Frl. I. Berg, Frau E. Haller und Herrn B. Bauer wird für die wertvolle Mitarbeit bei den Untersuchungen gedankt.

Literatur

1. Girardi, F., Pietra, R., Sabbioni, E. J.: EUR 4287 e (1969).
2. Girardi, F., Pietra, R., Sabbioni, E. J.: J. Radioanal. Chem. 5, 147 (1970).
3. Samsahl, K.: AE-82 (1962).
4. Török, G., Diehl, J. F.: Radiochim. Acta 15, 96 (1971).
5. Török, G., Diehl, J. F.: Radiochim. Acta 16, 106 (1971).

Prof. Dr. J. F. Diehl
Inst. f. Strahlentechnologie
Bundesforschungsanstalt f. Lebensmittelfrischhaltung
D-7500 Karlsruhe, Engesserstr. 20
Bundesrepublik Deutschland