

(siehe Fig. 3a) durch mehr Linien, von denen keine mit einer der α -Modifikation zusammenfällt.

Das $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$ gibt ein linienarmes Diagramm.

IR.-Spektren (Fig. 4). Die beiden Modifikationen unterscheiden sich ebenfalls deutlich voneinander. Das Spektrum des $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$ gleicht sehr dem – hier nicht gezeigten – Spektrum des $\text{Pb}_{13}\text{O}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$.

3.6. *Verhalten beim Kontakt mit Wasser*. Bei einer Wiederholung der in [1] beschriebenen Versuchsreihe und weiteren Präparationsversuchen stellten wir folgendes fest:

Das β - $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$ bildet sich im pH-Bereich zwischen etwa 5 und 9. In unbewegten Lösungen bleibt es über mehrere Wochen hinweg als Bodenkörper erhalten. Rührt man hingegen die Lösung, so ist der Beginn der Umwandlung in α - $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$ bereits nach 24 Std. röntgenographisch feststellbar.

Im Bereich zwischen etwa 10 bis 12,5, von wo an sich Bleioxidhydrat bildet, entsteht als weiterer metastabiler Bodenkörper $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$. Bis zu etwa pH 11 reagiert dieses weiter zu $\text{Pb}_5(\text{OH})_6\text{Tric}_2$. Diese Umwandlung verläuft manchmal so rasch, dass die Umwandlung auch in unbewegten Lösungen innerhalb von 48 Std. vollständig ist. Meistens aber ist das $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$ über einige Tage hinweg beständig.

Oberhalb pH 11 entsteht aus $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$ das $\text{Pb}_{13}\text{O}_7(\text{OH})_8\text{Tric}_2$. Diese Reaktion ist in der Regel sehr stark verzögert, so dass der metastabile Niederschlag über mehrere Wochen hinweg bestehen bleibt.

3.7. *Verhalten beim Erhitzen*. β - $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$ ist bis etwa 245° beständig, wo es dann verpufft. $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$ erleidet zwischen 150° und 165° eine endotherme Umwandlung in eine Substanz, die dann bei etwa 230° verpufft. Die Umwandlungsreaktion untersuchten wir nicht näher.

Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr. F. Aebi, Chef der Technischen Unterabteilung 6, für die wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit. Ebenso danken sie der Direktion der Technischen Abteilung der Gruppe für Rüstungsdienste für die Erlaubnis, diesen Bericht publizieren zu dürfen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Durtschi, W. Rauber & F. Aebi, *Helv.* 52, 2560 (1969).
 [2] W. Kwestroo, C. Langerereis & H. A. M. van Hal, *J. inorg. nucl. Chemistry*, 29, 33 (1967).
 [3] H. R. Oswald, J. R. Günter & W. Stählin, *Helv.* 51, 1389 (1968); V. Kohlschütter & H. Roesti, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 56, 275 (1923).

65. Aktivierungsanalytische Bestimmung von Spurenelementen in Blei durch Computerauswertung der Ge(Li)- γ -Spektren

von August Schubiger¹⁾ und Armin Wyttenbach
 Eidg. Institut für Reaktorforschung, 5303 Würenlingen, Schweiz

(13. XII. 72)

Zusammenfassung. Die aktivierungsanalytische Bestimmung von Spurenelementen in Blei durch Computerauswertung der Ge(Li)-Spektren ergibt gute und reproduzierbare Resultate. Das entwickelte Verfahren ist sehr allgemein und schnell und lässt sich auch auf andere Probleme anwenden.

¹⁾ Adresse ab 1.3.73: Instituto de Energia Atomica, São Paulo.

1. Einleitung. – Die Aktivierungsanalyse ist heute eine gut etablierte Methode der Spurenanalyse, deren hauptsächlichste Vorteile in ihrer Empfindlichkeit und ihrer Freiheit von Kontaminationsproblemen liegen. Der Einsatz von hochauflösenden Ge(Li)- γ -Spektrometern gestattet es zudem in vielen Fällen, auf eine zeitraubende radiochemische Aufarbeitung der bestrahlten Proben zu verzichten, was der Methode als zusätzliche Merkmale Schnelligkeit und u. U. Zerstörungsfreiheit einbringt.

Es ist deshalb verständlich, dass sich der instrumentellen Aktivierungsanalyse Anwendungsgebiete eröffnen, welche die klassische chemische Analyse vernachlässigen musste; dies gilt u. a. auch für die Analyse von Gegenständen von kunsthistorischem und geschichtlichem Interesse [1]. In diesem Zusammenhang haben wir eine grosse Anzahl von römischen Bleiprobe analysiert, um zu prüfen, wie weit sich der Spurenelementgehalt zu ihrer Charakterisierung herbeiziehen lässt. Während die erhaltenen Resultate und ihre Interpretation an anderer Stelle veröffentlicht werden [2] [3], soll hier das zur Analyse entwickelte Verfahren, welches allgemein ist und sich auch auf andere Probleme anwenden lässt, dargestellt und die damit erzielten Resultate diskutiert werden.

2. Experimentelles. – Die den Bleigegegenständen entnommenen Proben wurden mit einem Diamantmesser gesäubert und mit einer Handwalze in eine definierte Form gebracht (Plättchen von 0,3 mm Dicke und bis zu 2 cm Durchmesser, Gewicht 10–250 mg). Bei jeder Bestrahlung wurden zwei Bleiprobe eines Materials dessen Spurengehalte bekannt sind, als Standards mitbestrahlt; die Homogenität dieser Standardproben wurde überprüft und besser als $\pm 2\%$ gefunden. Die Aktivierungsdauer im Reaktor Saphir (thermischer Neutronenfluss $1 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) betrug 5 Std. Um störende Aktivitäten (hauptsächlich ^{64}Cu) abklingen zu lassen, wurde nach dem Bestrahlungsende bis zum Messbeginn eine Wartezeit von 60–90 Std. eingehalten.

Die von der aktivierten Probe emittierte γ -Strahlung wurde mit einer 40 cc Ge(Li)-Diode und einem 4000-Kanalanalysator gemessen. Um γ -Linien mit einer gut auswertbaren Intensität zu erhalten, wurde jede Probe 30–40 Min. lang gemessen und die akkumulierten Daten mit einem Lochstreifen-Stanzer ausgegeben, in welcher Form sie vom Computer eingelesen werden können.

3. Der Aufbau des Rechenprogrammes «JEANNE». – Den γ -Spektren der Proben müssen für jede γ -Linie zwei hauptsächlichste Informationen entnommen werden: ihre Energie und ihre Intensität. Die Energie der γ -Linie ist charakteristisch für das emittierende Radionuklid und damit für das bestimmende Element, und aus der Intensität einer Linie lässt sich durch Vergleich mit dem mitbestrahlten Standard auf die Menge des betreffenden Elementes schliessen. Zur rechnerischen Ermittlung der Energie und der Intensität jeder γ -Linie wurde das Rechenprogramm «JEANNE» zusammengestellt, welches im wesentlichen folgende Schritte durchläuft.

a) Erkennen einer γ -Linie. Die Ortung einer γ -Linie erfolgt nach einem sehr einfachen Prinzip [4]: erfüllen die Differenzen der Inhalte dreier aufeinanderfolgender Kanäle unten angeführte Bedingungen, wird angenommen, dass es sich bei diesem Anstieg um die linke Flanke einer γ -Linie handelt.

$$x_n - 0,8 \sqrt{x_n} > x_{n-1} + 0,8 \sqrt{x_{n-1}} \quad \text{und} \quad x_{n-1} - 0,8 \sqrt{x_{n-1}} > x_{n-2} + 0,8 \sqrt{x_{n-2}}$$

wobei x_n = Impulszahl des Kanals n.

Dieses Kriterium gestattet eine sichere Unterscheidung zwischen einem reellen Photopik und einer zufälligen statistischen Schwankung des Untergrundes. Wird die Differenz $x_n - x_{n-1}$ negativ, ist das Pikmaximum überschritten und eine grobe Piklage kann angegeben werden.

b) *Zuordnung einer γ -Linie.* Die Energien der zu berechnenden γ -Linien werden in der Eingabe spezifiziert und mit den im Spektrum gefundenen verglichen; eine Übereinstimmung auf ± 2 Kanäle wird als genügend betrachtet. Es wird keine weitergehende qualitative Zuordnung der γ -Linien zu bestimmten Nukliden durchgeführt.

c) *Bestimmung der Linienintensität.* Die Intensität einer γ -Linie ist durch die Zahl der im Photopik enthaltenen Impulse gegeben. Im einfachsten Fall kann diese Zahl durch Summation der Kanalhalte innerhalb bestimmter Grenzen erhalten werden; dieses Verfahren versagt jedoch, wenn 2 Linien sehr nahe beieinander liegen oder sich sogar teilweise überlappen. In diesen Fällen muss der Photopik durch eine Funktion angenähert werden; der Spektrumsbereich, der 2 überlappende Photopiks enthält, lässt sich dann als Überlagerung von zwei solchen gegeneinander verschobenen Funktionen darstellen.

Die Schwierigkeit besteht nun darin, eine Funktion zu finden, welche den Photopik mit genügender Genauigkeit beschreibt; eine einzelne *Gaussfunktion* (wie sie etwa in [4] verwendet wird) stellt wegen der vorhandenen *Verzerrung* der niederenergetischen Flanke des Photopiks eine zu einfache Näherung dar. Für die vorliegende Arbeit wurde deshalb eine von *Robinson* [5] beschriebene Funktion verwendet. Sie setzt sich zusammen (siehe Fig. 1 für die 411.8 keV- γ -Linie von ^{198}Au) aus einer grossen *Gauss-* und einer kleinen *Gaussfunktion* (*Verzerrung* der niederenergetischen Flanke) für den Photopik und einer *Arctg-Funktion* (welche mit den verwendeten Parametern allerdings zu einer reinen Stufenfunktion degeneriert) und einem Polynom 3. Grades für den Untergrund. Diese Funktion wird iterativ an die experimentellen Daten angepasst; die resultierenden Funktionsparameter werden mit den üblichen statistischen Fehlern (s_{Prog}) behaftet.

d) *Ermittlung der Aktivität.* Die Intensität der γ -Linien wird korrigiert für den Zerfall während der Abkling- und Messzeit und für die Zählverluste infolge von zufälligen Koinzidenzen [6].

e) *Ermittlung der Spurenelementkonzentrationen.* Die Elementgehalte in den Proben werden berechnet durch Vergleich der Aktivitäten im Probenspektrum und im Spektrum des Standardbleis, und die Konzentrationen der Spurenelemente werden daraus unter Berücksichtigung der Probengewichte ermittelt.

4. Ergebnisse und Diskussion. – a) *Wiederholte Messungen eines Einzelpräparates.* Um die Güte der relativ komplizierten Intensitätsberechnung sowie die Zuverlässigkeit des vom Programm berechneten Fehlers zu prüfen, wurde eine ^{137}Cs -Quelle 12mal nacheinander gemessen und jeweils die 661-keV- γ -Linie ausgewertet. Es wurden die je 12 berechneten Intensitäten, Formparameter σ und Linienpositionen verglichen. Aus den dazugehörigen (in 3c erwähnten) s_{Prog} wurde nun ein Mittel (\bar{s}_{Prog}) für jeden Parameter berechnet und in Tab. 1 den tatsächlich gefundenen Standardabweichungen der Mittelwerte der Parameter (s_{Exp}) gegenübergestellt.

Aus diesen Werten ist ersichtlich, dass die vom Programm errechneten Fehler genügend gut mit den tatsächlich gefundenen Streuungen übereinstimmen, was die Intensität und den Formparameter der γ -Linien betrifft. Die Streuung der Linienposition ist grösser als erwartet und vermutlich reell, d. h. durch kurzfristige Instabilitäten des Verstärkers bedingt; diese Streuung liegt jedoch weit unterhalb der für die Identifizierung tolerierbaren Grenze von 2 keV.

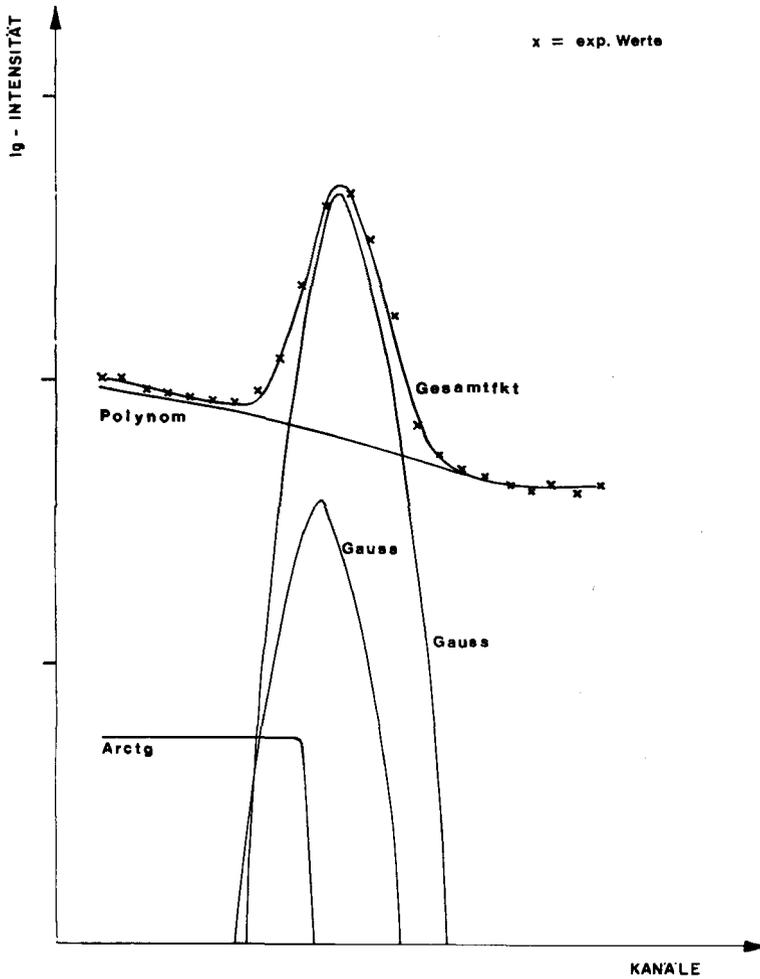


Fig. 1

Tabelle 1. Vergleich der berechneten und experimentellen Streuungen

	\bar{s}_{Progr}	s_{exp}
Intensität der γ -Linie	$\pm 1,1\%$	$\pm 0,4\%$
Formparameter σ	$\pm 0,6\%$	$\pm 0,5\%$
Linienposition	$\pm 0,02\%$	$\pm 0,3\%$

b) *Versuche mit zwei überlappenden γ -Linien.* Die Auflösung von zwei benachbarten γ -Linien wird vor allem durch den Detektor bestimmt; bei dem von uns verwendeten Detektor beträgt die Breite eines Piks auf halber Höhe (FWHM) 3,2 keV für die 1332-keV-Linie des ^{60}Co . γ -Linien mit Energiedifferenzen < 10 keV werden folglich mehr oder weniger überlappen, was die Berechnung ihrer exakten Intensitäten er-

schwert. Dieser Fall tritt z. B. beim gleichzeitigen Vorliegen von ^{76}As und ^{122}Sb (was in bestrahlten Bleiprobe die Regel ist) ein; die betreffenden γ -Linien haben Energien von 559,2 keV bzw. 564,0 keV, und die FWHM beträgt in diesem Energiebereich 2,7 keV. Die Leistungsfähigkeit der Berechnungsmethode wurde deshalb für diesen Fall eingehend geprüft, indem das Verhältnis der Intensitäten der beiden Linien von 0,2 bis 5 variiert wurde. Die Auswertung ergab folgende Resultate:

– Der Abstand zwischen den Stellungen beider γ -Linien wird im Mittel zu $4,86 \pm 0,02$ keV berechnet, was mit dem erwarteten Wert von $4,8 \pm 0,1$ übereinstimmt.

– Ein Vergleich der erwarteten und gefundenen Intensitäten beider γ -Linien zeigt, dass die Abweichung bei allen As/Sb-Verhältnissen unter 1% liegt.

c) *Analyse von Bleiprobe. Gefundene Nuklide:* Die bei der Analyse von römischem Blei angetroffenen γ -Spektren (Fig. 2) sind erheblich komplexer als jene der oben beschriebenen Modellversuche, insofern als bis zu 50 γ -Linien vorhanden sind und der Untergrund ziemlich kompliziert zusammengesetzt ist. Die gefundenen γ -Linien stammen von den Radionukliden ^{64}Cu , ^{76}As , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, $^{113\text{m}}\text{Sn}$, $^{177\text{m}}\text{Sn}$, ^{122}Sb , ^{124}Sb , ^{198}Au und ^{203}Pb . Die zur Berechnung der Spurenelementkonzentrationen verwendeten γ -Linien sind in Fig. 2 bezeichnet; bei den übrigen erkennbaren γ -Linien handelt es sich um schwächere Linien derselben Nuklide.

Nachweisgrenzen: Die Bleimatrix selber liefert unter den gewählten experimentellen Bedingungen nur eine schwache ^{203}Pb -Aktivität; ein solches Verhalten ist für die erfolgreiche Anwendung der instrumentellen Aktivierungsanalyse von grosser Wichtigkeit, weil dadurch tiefe Erfassungsgrenzen für die Spurenelemente möglich werden. Die aus dem γ -Spektrum des Standardbleis nach Currie [7] berechneten Nachweisgrenzen der am häufigsten angetroffenen Elemente sind in Tabelle 2 zusammen-

Tabelle 2. *Nachweisgrenzen in μg*

Cu	As	Ag	Sn	Sb	Au
0,05	0,01	5	70	0,01	0,003

gestellt. Sie gelten für die unter 2. erwähnten Bestrahlungs- und Messbedingungen bei Auswertung der in Fig. 2 angeschriebenen Linien.

Die Reproduzierbarkeit der Resultate ist eine Funktion aller möglicher Fehler von der Probenvorbereitung bis zur Auswertung der γ -Spektren. Wir haben sie ermittelt durch Vergleich der beiden bei der Aktivierung mit der Probe zusammen bestrahlten Standards (siehe 2.); der eine dieser beiden Standards diente jeweils als Bezugswert zur Berechnung der Elementgehalte in den Proben und im zweiten Standard. Die derart aus 9 verschiedenen Bestrahlungen erhaltenen Werte für die Zweitstandards wurden auf ihre Abweichung von denen des Erststandards (Sollwerte) und auf ihre Streuung (vgl. Tab. 3) geprüft. Während die Mittelwerte für die einzelnen Elemente bei den Zweitstandards gut mit dem Sollwert übereinstimmten (Abweichung < 2%), zeigten die Einzelwerte eine Streuung (s_{exp}), welche erheblich über der erwarteten Streuung (\bar{s}_{Progr}) lag. Der Grund für diese Diskrepanz wurde in einem starken Flussgradienten in der Bestrahlungsposition – was eine unterschiedliche Aktivierung der Proben zur Folge hat – vermutet; tatsächlich weichen die Werte für alle Elemente bei

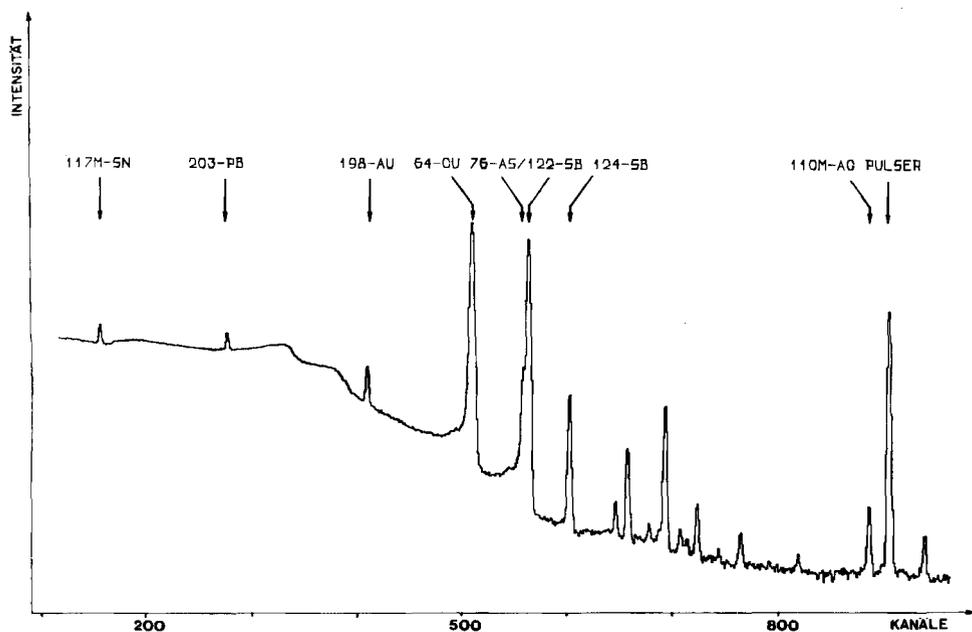


Fig. 2

einem einzelnen Standard immer in der gleichen Richtung vom Sollwert ab. Die Flussgradienten-Hypothese kann geprüft werden, indem die Werte jedes Zweitstandards über ein einzelnes Nuklid (in unserem Fall über ^{124}Sb) linear auf den Sollwert normiert werden. Die Streuung (s_{korr}) der mit Hilfe des Verhältnisses ^{124}Sb (Erststandard)/ ^{124}Sb (Zweitstandard) berechneten Werte stimmt nun gut mit der erwarteten Streuung \bar{s}_{Prog} überein.

Tabelle 3. Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse

Isotop	Elementgehalt [ppm] Sollwert	\bar{s}_{Prog}	s_{exp}	s_{korr}
^{117}mSn	2251	$\pm 4\%$	$\pm 8.9\%$	$\pm 3.2\%$
^{148}Au	0.44	1.3	7.1	1.1
^{64}Cu	240	1.4	7.6	1.3
^{76}As	44.5	1.6	6.3	1.4
^{122}Sb	47.6	1.7	7.2	1.8
^{124}Sb	47.6	2.5	7.7	–
^{110}mAg	122	5.8	6.5	2.5

Damit kann als gesichert angesehen werden, dass die experimentell beobachtete Streuung der Werte zum grösseren Teil durch den Flussgradienten und zum kleineren Teil durch die Zählstatistik bedingt ist, und dass andere Fehler einen vernachlässigbaren Anteil ausmachen. Der Einfluss des Flussgradienten kann prinzipiell durch eine bessere Wahl der benutzten Bestrahlungsposition im Reaktor [8] verkleinert werden.

Die Richtigkeit der Analysenresultate wird weitgehend bestimmt durch die Güte des verwendeten Standardbleis (Homogenität und Richtigkeit der Gehaltsangabe). Die Homogenität wurde zu $< \pm 3\%$ gefunden, was auch durch die Werte in Tab. 3 bestätigt wird. Die Richtigkeit der Gehaltsangaben für das Standardblei wurde dagegen nicht überprüft, sie wird auf $< \pm 10\%$ geschätzt.

Kapazität: Mit der beschriebenen Methode lassen sich pro Tag 10–15 Proben vollständig analysieren, so dass auch grösseren Probezahlen in kurzer Zeit bestimmt werden können.

Herrn Dr. J. Patry und Herrn dipl. phys. S. Chakraborty wird für die wertvollen Diskussionen in der Programm-Testphase und Herrn M. Kühnle für seine wertvolle Hilfe bestens gedankt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Miller, F. J., et al., «Radioisotope and Radiation Applications Isotopic Methods of Examination and Authentication in Art and Archaeology», ORNL-IIC-21 (Okt. 1970).
- [2] Schubiger, A., «Instrumentelle Aktivierungsanalyse von Spurenelementen in römischen Blei-gegenständen», Dissertation Universität Zürich, veröffentlicht als EIR-Bericht Nr. 214 (Juli 1972).
- [3] Wytttenbach, A., Schubiger, A., *Archaeometry*, im Druck.
- [4] Winiger, P., Huber, O. & Halter, J., *Helv. Phys. Acta*, **43**, 693 (1970).
- [5] Robinson, D. C., «A Computer Program for the Determination of Accurate γ -Line Intensities from Ge(Li)-Spectra», AERE-PG 144 (1969).
- [6] Wytttenbach, A., *J. Radioanal. Chem.* **8**, 335 (1971).
- [7] Currie, L. A., *Anal. Chem.* **40**, 586 (1968).
- [8] Bruninx, E., *Analyt. chim. Acta* **60**, 207 (1972).

66. Nucleoside und Nucleotide. Teil 4. Festphasensynthese von Oligonucleotiden an einem unlöslichen, makroporösen Träger¹⁾

von Remo Glaser, Urs Séquin und Christoph Tamm

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(28. 11. 72)

Summary. Insoluble, macroreticular, highly cross-linked polystyrene with projecting monomethoxytrityl chloride groups **4** was prepared and condensed with thymidine (T_d) as well as with 1-(2'-deoxy- β -D-ribofuranosyl)-2(1*H*)-pyridone (II_d) to give the polymers **5** and **6** respectively, containing approximately 465 μ moles resp. 650 μ moles of bound nucleoside per gram of polymer. A standard procedure for removal of the products from the support is described. Condensation of the polymer-bound nucleosides **5** and **6**, respectively, with 3'-O-acetyl-thymidine-5'-phosphate (**7**) in the presence of mesitylenesulfonyl chloride (MS) and subsequent removal from the polymer yielded the dinucleoside phosphates T_d - T_d (**9**) and II_d - T_d (**11**) respectively.

Condensation of the polymer **8** with 3'-O-acetyl-thymidine-5'-phosphate (**7**) in the presence of MS and cleavage of the polymer linkage gave the trithymidine diphosphate (T_d - T_d - T_d) (**13**). Phosphorylation of the polymer-bound nucleosides **5** and **6** with β -cyanoethyl phosphate in presence of MS took place in 3'-position. Similarly the polymer-bound dinucleoside phosphates **8** and **10** gave **16** and **17** respectively.

¹⁾ Teil 3: s. [1].