

CHROM. 7844

RADIOGASCHROMATOGRAPHIE VON METALLCHELATEN

K. BUCHELTA, F. GRASS und G. MÜLLER

Atominstitut der Österreichischen Hochschulen, Schüttelstrasse 115, 1020 Wien (Österreich)

(Eingegangen am 8. August 1974)

SUMMARY

Radio-gas chromatography of metal chelates

Volatile chelates of metal ions can be separated by gas chromatography. Detection limits can be improved by using radioactive-labelled compounds. Acetylacetone and 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octanedione were labelled with tritium. Separations of Al, Cr, Sc, Y, Ho, Dy, Tb and Gd were investigated. A proportional counter was used for the detection of radioactivity after separation. Applying high-labelled chelates a detection limit of 10^{-15} g of metal is estimated.

EINLEITUNG

Die Gaschromatographie ist zu einem der wichtigsten Werkzeuge in der Hand des organischen Analytikers geworden; für die Analyse anorganischer Materialien hat sie —mit Ausnahme der Anwendung auf permanente Gase— weitaus geringere Verbreitung gefunden. Anorganische Substanzen sind in vielen Fällen bei den in der Gaschromatographie üblichen Temperaturen zu wenig flüchtig. Flüchtige anorganische Verbindungen sind häufig korrosiv oder leicht zersetzlich, weisen demnach Eigenschaften auf, welche ihre Handhabung in gaschromatographischen Trennapparaturen sehr erschweren. Trotzdem hat es nicht an Versuchen gefehlt, vor allem für Metalle Verfahren für eine gaschromatographische Trennung auszuarbeiten.

EXPERIMENTELLES

Gaschromatographie von Metallen und Metallverbindungen

Für die Gaschromatographie von Metallen sind folgende Methoden erprobt worden:

Trennung der Metalle bei hohen Temperaturen. Littlewood¹ berichtet über die Trennung von Zink und Cadmium bei 620° mit Hilfe von Lithiumchlorid auf Seesand als stationäre Phase. Für die Mehrzahl der Metalle ist wegen der erforderlichen hohen Temperaturen eine direkte gaschromatographische Trennung und Bestimmung wegen der rein apparativen Schwierigkeiten bisher nicht möglich.

Trennung flüchtiger Metallhalogenide. Juvet und Fischer² berichten über die Trennung und Bestimmung der Fluoride von Uran, Tellur, Wolfram, Molybdän,

Vanadium, Rhenium, Osmium, Iridium und Platin. Pitak³ analysierte Aufarbeitungsprodukte von Kernbrennstoffen, wobei neben Uran auch Neptunium, Technetium, Antimon, Niob und Ruthenium in Form ihrer Fluoride unter Verwendung eines Elektroneneinfangdetektors bestimmt wurden. Der Nachteil aller dieser Methoden ist, dass die herkömmlichen Gaschromatographen wegen der Korrosivität der Verbindungen nicht verwendet werden können. So musste Stumpp⁴ für die Trennung von AlCl_3 , HfCl_4 , ZrCl_4 , TaCl_5 und NbCl_5 Apparaturen aus Pyrexglas verwenden. Hamlin *et al.*⁵ setzte für die Gaschromatographie von UF_6 eine innen vernickelte Apparatur ein. Die aggressiven Verbindungen verbieten auch die Verwendung vieler bewährter flüssiger, stationärer Phasen und Trägermaterialien oder zwingen zur Anwendung der Adsorptionsgaschromatographie mit all ihren Nachteilen, wie zum Beispiel unsymmetrische Peaks und Tailing.

Trennung flüchtiger metallorganischer Verbindungen. Diese Methode ist nur auf wenige Metalle angewendet worden: Germanium, Zinn und Blei liessen sich in Form ihrer Tetramethylverbindungen trennen¹.

Trennung von Metallchelatkomplexen. Von den bisher in der Literatur beschriebenen gaschromatographischen Trennungen von Metallen zeigen Experimente mit Metallchelaten die besten Ergebnisse. Auf einige dieser Resultate wird im folgenden Abschnitt hingewiesen; schliesslich werden auch eigene Versuche beschrieben.

Gaschromatographie von Metallchelatkomplexen

Komplexbildner

Fast alle Metalle bilden mit geeigneten Liganden neutrale Komplexe, die genügend flüchtig und ausreichend temperaturbeständig sind, um für gaschromatographische Trennungen verwendet werden zu können. Chelatverbindungen der Metalle sind leicht herzustellen, sind nicht aggressiv und bieten keine Schwierigkeiten bei der Handhabung in der gaschromatographischen Trennapparatur. Auch die Forderung, dass ein einziges Reagens mit vielen Metallen und Metallverbindungen reagieren soll und ein möglichst quantitativer Umsatz erfolgt, wird weitgehend erfüllt.

Moshier und Sievers⁶ haben in einer Monographie die bis dahin auf diesem Gebiet bekannten Ergebnisse zusammengestellt und ausführlich diskutiert. In ihren experimentellen Arbeiten beschreiben Moshier und Sievers Versuche mit den Diketonen Acetylaceton, 1,1,1-Trifluor-2,4-pentandion (Trifluoracetylaceton) und 1,1,1,5,5,5-Hexafluor-2,4-pentandion (Hexafluoracetylaceton).

Der Dampfdruck der Chelate nimmt mit der Anzahl der Fluoratome im Molekül stark zu, so dass sich mit Trifluoracetylaceton und Hexafluoracetylaceton viele Metalle, deren Flüchtigkeit als Acetylacetonate nicht ausreichend ist, gaschromatographisch trennen und bestimmen lassen.

Molekulare Modelle der octahedralen Hexafluoracetylacetonchelate zeigen, dass ein grosser Teil der Peripherie des Komplexes von den achtzehn Fluoratomen erfüllt wird, die das Metallion in eine Fluorkohlenstoffschale einhüllen. Die Folge ist, dass die Hexafluoracetylacetonkomplexe bei einer um mehr als 100° niedrigeren Säulentemperatur eluiert werden, als die entsprechenden Acetylacetonchelate.

Es wurde auch eine Reihe anderer fluorierter β -Diketone auf ihre Tauglichkeit zur Bildung gaschromatographisch verwertbarer Metallkomplexe untersucht, wie 1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-Dekafluor-2,4-heptandion für die Trennung von Calcium und Magnesium⁶.

Eisentraut und Sievers⁷ experimentierten mit 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion und Springer^{8,9} erprobte 1,1,1,2,2,3,3-Heptafluorooctandion als Komplexbildner. Die mit diesen Verbindungen gebildeten Chelate der Seltenen Erden sind ausreichend flüchtig und thermisch so stabil, dass sie ohne Zersetzungserscheinungen für die gaschromatographische Bestimmung dieser Metalle verwendet werden können. Butts und Banks¹⁰ beschreiben eine sehr elegante Methode zur Trennung von Seltenen Erden: Sie extrahieren die Lanthanoidenelemente mit Tributylphosphat und Hexafluoracetylaceton und setzen die Extrakte direkt zur Chromatographie ein. Sie trennen die Komplexe des Ytterbium, Erbium und Dysprosium auf Chromosorb W, welches mit Siliconöl imprägniert ist.

Nachweis gaschromatographisch getrennter Metallchelate

Bisher wurden Wärmeleitfähigkeitsdetektoren, Flammenionisationsdetektoren und Elektroneneinfangdetektoren zum Nachweis gaschromatographisch getrennter Metallchelate eingesetzt. Moshier und Sievers⁶ konnten mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren 10^{-4} – 10^{-8} g Metallchelate bestimmen. Albert¹¹ wies mit einem Elektroneneinfangdetektor 10^{-12} g Aluminium-Trifluoracetylaceton nach. Auch ein radioanalytischer Nachweis von Chelaten nach einer Neutronenaktivierung ist möglich. In diesem Fall wird die Radioaktivität jenes Nuklids gemessen, welches das Zentralatom des Chelatkomplexes bildet. Solche Versuche beschrieben Zvarova und Zvara¹². Auch Cram und Varcoe¹³ bestrahlten β -Diketonkomplexe von Übergangsmetallen und trennten sie dann gaschromatographisch auf. Zur Zählung benützten sie keine kontinuierliche Methode, sondern bestimmten die Mengen der nach der Trennung aufgefangenen und kondensierten Metallchelate mit Hilfe eines Szintillationsdetektors mit Vielkanalanalysator.

Radioaktive Markierung des Chelatbildners. Eine weitere Steigerung der Nachweisempfindlichkeit ist mit Hilfe der Radioreagensmethode möglich: Zuerst wird der Komplexbildner mit einem radioaktiven Isotop markiert, dann werden die damit gebildeten Metallchelate nach ihrer gaschromatographischen Trennung mit einem geeigneten Strahlungsdetektor nachgewiesen. Markierte Chelate können in Mengen bis zu 10^{-13} – 10^{-15} g radioanalytisch bestimmt werden.

Zur Markierung der Metallchelate kann Tritium (Halbwertszeit 12.26 a, β -Maximalenergie 0.0186 MeV) oder Kohlenstoff-14 (Halbwertszeit 5760 a, β -Maximalenergie 0.158 MeV) verwendet werden. Für die Verwendung von Radiokohlenstoff spricht, dass seine Strahlungsenergie weit grösser ist als die des Tritiums; Aktivitätsmessungen sind einfach durchzuführen; Schwierigkeiten, wie sie bei tritiierten Verbindungen gerade im Zusammenhang mit der Gaschromatographie durch Austausch von leicht beweglichen Tritiumatomen an der Trennsäule bei höherer Temperatur auftreten können, gibt es beim Radiokohlenstoff nicht. Andererseits lassen sich tritiummarkierte Verbindungen mit wesentlich höherer spezifischer Aktivität herstellen als Substanzen, welche Radiokohlenstoff enthalten. Die Tritiiierung eines fertigen Komplexbildners mit Hilfe einer der bekannten katalytischen Tritiiierungsmethoden ist wesentlich einfacher, als dessen Synthese aus den Kohlenstoff-14 enthaltenden Grundbausteinen. Daher wurde für die vorliegende Arbeit die Markierung der Komplexbildner mit Tritium gewählt.

Material und Apparatur

(i) Darstellung von 1,1,1,2,2,3,3-Heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandion

Der Komplexbildner wurde in zwei Stufen aus Heptafluorbuttersäure und Pinakolin dargestellt. Zuerst wurde die Heptafluorbuttersäure mit Äthanol verestert und der so gewonnene Ester in einer Claisenkondensation mit Pinakolin zum 1,1,1,2,2,3,3-Heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandion umgesetzt¹⁴.

(ii) Tritiierung der Komplexbildner

Die Markierung wurde nach einem von Garnett *et al.*^{15,16} angegebenen Verfahren durchgeführt. 0.5 g des Komplexbildners wurden mit 500 mg Platinkatalysator und 1.0 ml tritiiertem Wasser (spez. Aktivität 0.2 Ci · ml⁻¹) in einer Glasampulle eingeschmolzen und 48 Std. hindurch unter kräftigem Schütteln auf einer Temperatur von 150° gehalten. Nach der Tritiierung wurden 3 ml Äther zugegeben, um eine bessere Phasentrennung der kleinen Flüssigkeitsmengen zu erreichen. Die abgetrennte organische Phase wurde einer Destillation unterworfen und der nun tritiierte Komplexbildner gewonnen. Zersetzungsprodukte traten nur in geringen Mengen auf. Gemäss der Empfehlung von Brauer¹⁷ wurde für die Darstellung des Platinkatalysators, der für die Markierung nach Garnett erforderlich ist, die von Gutbier und Maisch¹⁸ beschriebene Methode verwendet.

(iii) Herstellung radioaktiv markierter Metallchelate

Acetylacetonkomplex des Chroms. Eine alkoholische Lösung von 2 g Cr(NO₃)₃ · H₂O wurde mit 1.6 g des nach Abschnitt (ii) mit Tritium markierten Acetylacetons versetzt und unter Rückflusskühlung erwärmt. Anschliessend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Chromkomplex aus einer Mischung von Chloroform und Benzol umkristallisiert (Ausbeute 1.4 g; Schmp. 212–215°).

Acetylacetonkomplex des Aluminiums. Der Aluminiumkomplex des Acetylacetons wurde entsprechend der von Brauer angegebenen Vorschrift unter Verwendung radioaktiv markierten Acetylacetons dargestellt¹⁷.

Tris-1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandionkomplexe der Lanthanoidenelemente. Die Chelatverbindungen der Seltenen Erden und anderer dreiwertiger Elemente mit dem angeführten Komplexbildner wurden unter Verwendung des tritiierten Ausgangsmaterials nach den Angaben von Springer *et al.*⁹ synthetisiert. Die nach dieser Vorschrift erhaltenen Monoaquokomplexe wurden über P₄O₁₀ im Vakuum getrocknet¹⁴.

(iv) Apparatur zur Gaschromatographie

Als Versuchseinrichtung diente das Gerät F 6 der Firma Perkin-Elmer. Es mussten einige Umbauten vorgenommen werden. So wurde ein Glaseinspritzblock mit kleinen Innenabmessungen angefertigt, um das "tote Säulenkopfvolumen" möglichst gering zu halten¹⁴.

Trennsäulen. Wie schon Sievers *et al.*¹⁹ und Moshier und Sievers⁶ gezeigt haben, eignen sich Säulen aus Kupfer oder rostfreiem Stahl nicht für die Gaschromatographie von flüchtigen Metallkomplexen. Einerseits reagiert das Material der Säulenwände mit den in der Gasphase vorliegenden Chelaten, andererseits katalysieren Metalle die Zersetzung der flüchtigen Chelate. Auch wird von Sievers *et al.*¹⁹ berichtet, dass

in der Probe vorhandener überschüssiger Komplexbildner mit dem Säulenmaterial unter Bildung der entsprechenden Metallchelate reagiert, und auf diese Weise das Analyseergebnis verfälscht wird. Daher wurde eine 120 cm lange entsprechend geformte Glassäule verwendet, da das ebenfalls inerte PTFE bei einer Temperatur von 200° nicht mehr genügend formstabil ist.

Trägermaterial. Es wurden Glasperlen ("glass beads") von 120 mesh eingesetzt. Der Streubereich des Durchmessers dieser Glaskügelchen wurde möglichst eng gewählt, da Teilchen von verschiedenen Grössen ein Absinken der Trennleistung bewirken. Das Säulenfüllmaterial wurde entsprechend den Angaben von Bohemen *et al.*²⁰ mit Trimethylchlorsilan behandelt. Auch alle anderen, im Inneren der Trennapparatur vorhandenen Glasoberflächen wurden durch mehrmaliges Einspritzen und Durchleiten von Trimethylchlorsilan bei 170° desaktiviert. Das Säulenfüllmaterial wurde mit 0.1 Gew. % Apiezon L belegt. Die stationäre Phase wurde in einer Lösung von Methylenchlorid auf die Füllkörper aufgebracht. Die gefüllte Säule wurde zunächst 30 min bei Raumtemperatur mit Trägergas gespült, um die Oxidation der stationären Phase zu verhindern. Erst dann wurde auf 200° aufgeheizt und 8 Std. ein Trägergasstrom (Helium) von 10 ml·min⁻¹ durchgeleitet. Es war unbedingt erforderlich, die Säule im Trägergasstrom auch wieder erkalten zu lassen, um die Oxidation der stationären Phase zu vermeiden. Nach diesem Ausheizvorgang war die Säule gebrauchsfertig.

Zählrohr. Als Baumaterial für das Durchflusszählrohr diente Stahl und PTFE¹⁴. Das Zählrohrvolumen betrug 13.2 ml, ein Kompromiss zwischen der Forderung nach einem grossen Volumen zur Erzielung einer hohen Zählausbeute und dem Wunsch nach einem kleinen Innenraum zur Erzielung schmaler Maxima im Radiogaschromatogramm.

Da sich reines Helium als Trägergas zum Betreiben eines Proportionalzählrohres schlecht eignet, wurde Propan zugemischt. Das Gemisch Helium-Propan ergibt, wie Lee *et al.*²¹ zeigten, ein längeres Plateau als ein Gemisch von Helium und Methan. Eine genaue Beschreibung des Zählrohres und der elektronischen Zusatzgeräte findet sich in Lit. 14. Auch Versuchsergebnisse, welche das Verhalten des Zählrohres bei verschiedenen experimentellen Bedingungen der Gaschromatographie, wie Temperatur und Zusammensetzung des Trägergases zeigen, sind an dieser Stelle beschrieben.

ERGEBNISSE

Gaschromatographische Trennungen radioaktiv markierter Chelate

Vergleich von Nachweismethoden: Flammenionisationsdetektor und Durchfluss-Proportionalzählrohr

Die radioaktiv markierten Chelatverbindungen des Aluminiums und des Chroms wurden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und aliquote Anteile der im Messkolben aufgefüllten Lösung zur Gaschromatographie verwendet. Es wurden 0.1–1 ng in 1 µl auf die Säule aufgebracht. Für die Chromatogramme in Fig. 1 wurde einmal ein Flammenionisationsdetektor als Nachweisgerät, im anderen Fall ein Durchflussproportionalzählrohr verwendet. Das Radiogaschromatogramm zeigt gegenüber den mit Flammenionisationsdetektoren registrierten Chromatogrammen einen Vorteil

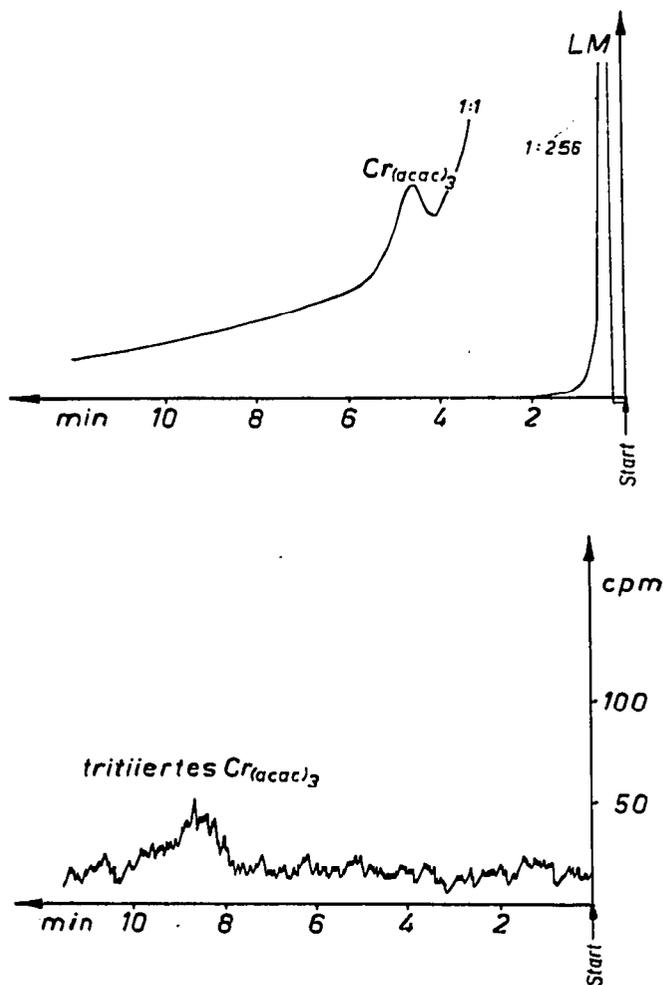


Fig. 1. (a) Messung des Chromacetylacetonats mit dem FID. Probe: 1 ng Cr als Acetylacetonat vorliegend, gelöst in 0.4 μl CCl_4 . Säulentemperatur: 170°. Säule: 110 cm lang, gefüllt mit 0.4% Apiezon L auf 120 mesh "glass beads". Einspritzblocktemperatur: 190°. 35 ml Helium pro Minute. (b) Bestimmung des Chroms in Form des tritiierten Acetylacetonatkomplexes mit dem Proportionalzählrohr. Probe: 1 μl CCl_4 -Lösung des tritiierten Chromchelates, 0.15 ng Chrom enthaltend. Gleiche Arbeitsbedingungen wie bei (a) beschrieben. Wegen des grösseren Detektorvolumens wird der Peak zu höheren Werten der Retentionszeit verschoben.

der Radiogaschromatographie: Da das Lösungsmittel inaktiv ist, sitzt im Diagramm das Maximum des Metallkomplexes nicht auf dem Tailing des Lösungsmittelpeaks auf, sondern auf der durch den Nulleffekt des Radioaktivitätsdetektors gegebenen Horizontalen. Dies erleichtert die Auswertung beträchtlich. Da das Proportionalzählrohr eine geringe Totzeit hat, waren die gemessenen Aktivitätswerte den eingesetzten Probenmengen über weite Konzentrationsbereiche proportional. In Fig. 2 ist die Abhängigkeit der gemessenen Aktivitätsraten von den Mengen an eingesetztem tritiierten Chrom-

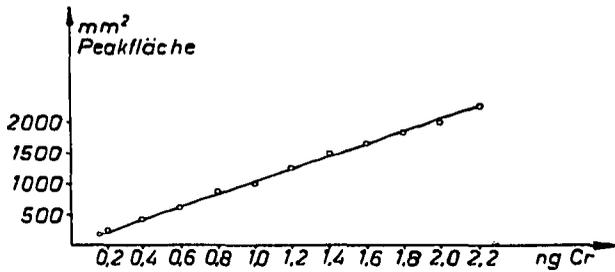


Fig. 2. Vergleiche der Linearität zwischen der Menge an tritiiertem Chromacetylacetonat und der gemessenen Peakfläche. Gleiche Arbeitsbedingungen wie bei Fig. 1b.

acetylacetonatkomplexen dargestellt. Der mittlere relative Fehler bei einer Bestimmung von 150 pg Aluminium in Form des tritiierten Acetylacetonatkomplexes betrug 7.3%. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Genauigkeit des verwendeten Ratemeters mit $\pm 3\%$ angegeben wurde¹⁴. Mit Flammenionisationsdetektoren konnte dieser Fehler nicht verringert werden.

Die Trennleistung bleibt bei der Verwendung eines Durchflussproportionalzählrohres anstelle des Flammenionisationsdetektors erhalten. Das Fehlen des Lösungsmittelspeak wirkt sich zusätzlich noch günstig aus (siehe Fig. 3).

Reproduzierbarkeit. Gleich grosse Probenmengen von tritiierten Metallkomplexen werden nacheinander auf die Trennsäule aufgebracht. Fig. 4 zeigt Ergebnisse für den Fall des tritiierten Aluminiumacetylacetonats. Bei einer Probenserie betrug der mittlere relative Fehler 7.23%. Mit der eingesetzten Apparatur sind keine besseren Ergebnisse erzielbar, da allein für das Ratemeter ein maximaler Fehler von 3% angegeben wird.

Trennung von tritiierten Chelaten der Seltenen Erden

Wie schon früher erwähnt wurde, haben Eisentraut und Sievers⁷ erstmals die Seltenen Erden als Chelatverbindungen des 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion gaschromatographisch getrennt. Einen höheren Dampfdruck haben die Chelate des 1,1,1,2,2,3,3-Heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandion^{8,9}. Sie sind daher noch besser für die Gaschromatographie geeignet. Eine Reihe von Versuchen mit flüchtigen Chelaten anderer Komplexbildner scheiterte daran, dass sich die Hydrate oder Solvate dieser Komplexe bei höheren Temperaturen sehr leicht solvolytisch zersetzten⁹. Die raumerfüllenden Liganden der Komplexe des 1,1,1,2,2,3,3-Heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandion hingegen erschweren die Bildung von Hydraten, und zudem wird das Wasser aus den bereits gebildeten Hydraten leicht abgespalten.

Fig. 5 zeigt die Ergebnisse einer Lanthanoidtrennung. Es wurden 1,1,1,2,2,3,3-Heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandionchelate der Elemente Scandium, Ytterbium, Holmium, Dysprosium und Terbium eingesetzt und gleiche Mengen dieser Elemente auf die Säule aufgetragen. Die spezifische Aktivität des Komplexbildners betrug 25 Ci · Mol⁻¹.

Die Flächen unter den einzelnen Maxima im Chromatogramm weichen um weniger als 15% vom Mittelwert ab, eine Genauigkeit, die in diesem speziellen Fall auch vom Flammenionisationsdetektor nicht erreicht wurde. Die Nachweisempfindlichkeit lässt sich noch beträchtlich steigern, wenn man radioaktive Komplexbildner von höherer spezifischer Aktivität verwendet (siehe folgenden Abschnitt).

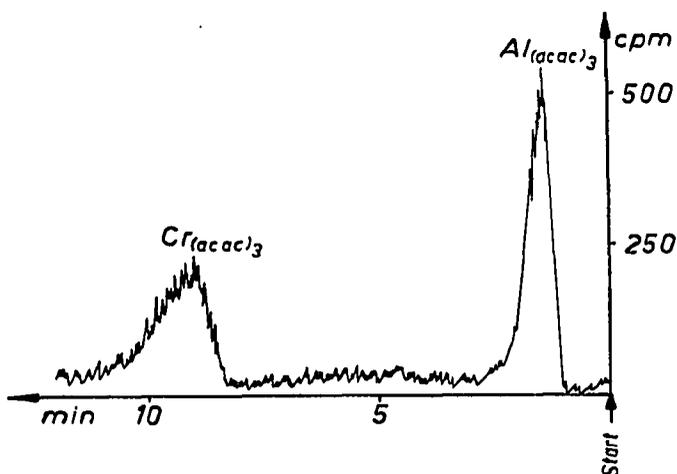
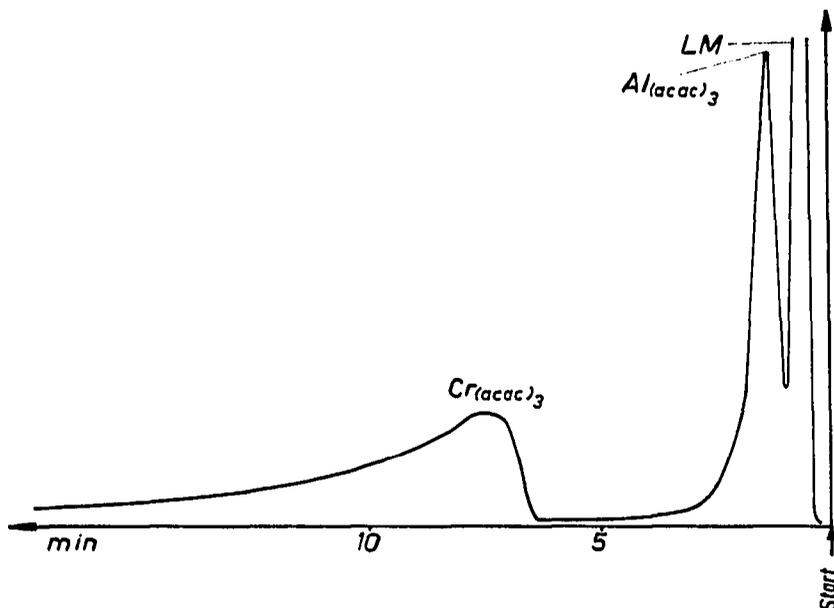


Fig. 3. Trennung von Chrom- und Aluminiumacetylacetonat. Einspritzmenge: $2 \mu\text{l}$ CCl_4 -Lösung. Versuchsbedingungen wie bei Fig. 1a und 1b.

Einsatz von radioaktiv markierten Komplexbildnern mit hoher spezifischer Aktivität (Diskussion)

Die Steigerung der Nachweisempfindlichkeit in der Gaschromatographie von Metallchelaten durch Verwendung eines Proportionalzählrohres anstelle des Flammenionisationsdetektors und durch Tritiumierung des Komplexbildners beträgt für Chrom und Aluminium mit der hier beschriebenen Messanordnung etwa eine Zehnerpotenz. Diese Ergebnisse wurden mit einer vergleichsweise einfachen Apparatur er-

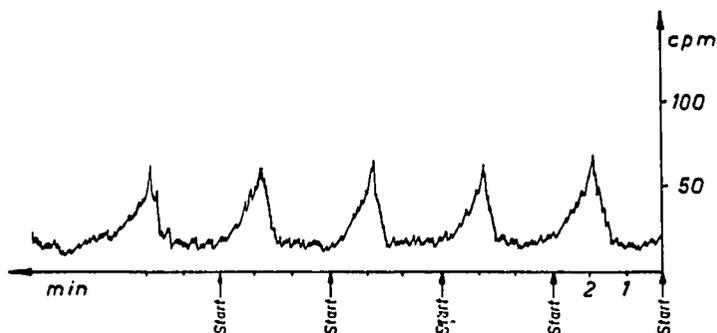


Fig. 4. Serienbestimmung von tritiiertem Aluminiumacetylacetonat zur Bestimmung des relativen Fehlers. Es wurde je $1 \mu\text{C}$ CCl_4 -Lösung (0.3 ng Aluminium) aufgetragen. Versuchsbedingungen wie bei Fig. 1b.

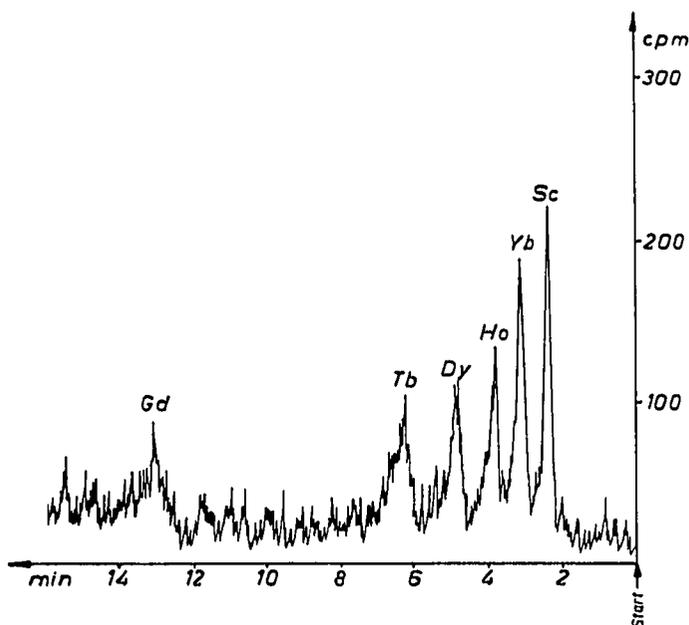


Fig. 5. Trennung von Seltenen Erden in Form ihrer tritiierten Heptafluordimethyloctandionkomplexe. Probe: $2 \mu\text{l}$ benzolische Lösung je 2 ng Sc, Yb, Ho, Dy, Tb und Gd enthaltend. Säule: 110 cm, gefüllt mit 0.1% Apiezon L auf 120 mesh "glass beads". Sonst gleiche Arbeitsbedingungen wie bei Fig. 1a angegeben.

zielt. Mit grösserem Aufwand lässt sich die Empfindlichkeit dieser Methode noch erheblich steigern. So hatte der —auf einfachste Weise tritiierte— Komplexbildner eine spezifische Aktivität von nur etwa $25 \text{ Ci} \cdot \text{Mol}^{-1}$. Die erreichbare maximale spezifische Aktivität für tritiierte Chelate beträgt $2.92 \cdot 10^4 \text{ Ci}$ pro Grammatom Wasserstoff. Wenn man nun den Komplexbildner aus hochtritiierten Grundbausteinen aufbaut, kann man, wie schon Audinot und Pichat²² zeigten, eine spezifische Aktivität von $5 \cdot 10^4 \text{ Ci} \cdot \text{Mol}^{-1}$ erreichen. Durch Aufbewahrung in Form stark verdünnter ben-

zolischer Lösungen können solche Verbindungen mehrere Wochen hindurch bei 0° ohne störende radiolytische Zersetzungen aufbewahrt werden: Eine benzolische Lösung einer Verbindung, deren spezifische Aktivität $2.4 \cdot 10^4$ Ci·Mol⁻¹ betrug, zersetzte sich innerhalb eines Monats nur in einem Ausmass von 1.5%.

Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit der Methode lässt sich schliesslich durch eine Erhöhung des elektronischen Aufwandes erreichen. So verringerten Verly *et al.*²³ den Leerwert ihres Proportionalzählrohres durch den Einbau eines Diskriminators gegen hochenergetische β -Strahler auf einfache und wirkungsvolle Art. Ehret²⁴ verwendete zusätzlich eine Antikoinzidenzanlage und konnte so bei einem 1000 ml Durchflusszählrohr den Nulleffekt auf 10 Impulse pro Minute senken. Tykva und Kokta²⁵ erreichten mit ihrer Antikoinzidenzanlage und einer 10 cm dicken Bleiabschirmung bei einem Zählrohrvolumen von 52.4 ml einen Leerwert von 0.29 ± 0.03 Impulsen pro Minute. Die einfache Abtrennung der Seltenen Erden nach Butts und Banks¹⁰, welche einen unmittelbaren Einsatz der Extrakte zur Gaschromatographie ermöglicht, liesse sich vorteilhaft mit der in dieser Arbeit beschriebenen Radio-reagensmethode verbinden.

Durch den Einsatz eines tritiierten Komplexbildners höherer spezifischer Aktivität und durch die Verwendung einer Antikoinzidenzschaltung ist eine Verbesserung der Nachweisgrenze um fünf Zehnerpotenzen, verglichen mit den hier beschriebenen Ergebnissen möglich, so dass 10^{-15} g eines Metalls mit Hilfe der Radiogaschromatographie erfasst werden können.

ZUSAMMENFASSUNG

Metallionen können in Form flüchtiger Chelatkomplexe gaschromatographisch getrennt und bestimmt werden. Eine beträchtliche Steigerung der Nachweisempfindlichkeit wird durch den Einsatz von radioaktiv markierten Chelatbildnern ermöglicht. Im vorliegenden Fall wurden Acetylaceton und 1,1,1,2,2,3,3-Heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandion mit Tritium markiert. Die gaschromatographische Trennung von Aluminium und Chrom, sowie von Scandium, Ytterbium, Holmium, Dysprosium, Terbium und Gadolinium wurde untersucht. Als Radioaktivitätsdetektor nach der Trennung diente ein Durchflussproportionalzählrohr. Als Nachweisgrenze können bei Verwendung von Chelaten der höchsten spezifischen Aktivität etwa 10^{-15} g Metall angegeben werden.

LITERATUR

- 1 A. B. Littlewood, *Gas Chromatography*, Academic Press, New York, 1962.
- 2 R. S. Juvet und R. L. Fisher, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1860.
- 3 O. Pitak, *Chromatographia*, No. 7 (1969) 304.
- 4 E. Stump, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 385.
- 5 A. G. Hamlin, G. Iveson und T. R. Phillips, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 2037.
- 6 R. W. Moshier und R. E. Sievers, *Gas Chromatography of Metal Chelates*, Pergamon, Oxford, 1965.
- 7 K. J. Eisentraut und R. E. Sievers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5254.
- 8 C. S. Springer, Jr., *Doctoral Dissertation*, Ohio State University, Columbus, Ohio, 1967.
- 9 C. S. Springer, Jr., D. W. Meek und R. E. Sievers, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1105.
- 10 G. Butts und C. V. Banks, *Anal. Chem.*, 42 (1970) 133.
- 11 D. K. Albert, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 2043.

- 12 T. S. Zwarova und I. Zvara, *J. Chromatogr.*, 44 (1969) 604.
- 13 S. P. Cram und F. T. Varcoe, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Spec. Pub.*, No. 312 (1) (1969) 620.
- 14 G. Müller, *Dissertation*, Universität Wien, Wien, 1970.
- 15 J. L. Garnett, *Nucleonics*, 20 (1962) 86.
- 16 J. L. Garnett, L. Henderson und W. A. Sollich, *Tritium in the Physical and Biological Sciences*, Vol. 2, IAEA, Wien, 1962, S. 47.
- 17 G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 2. Bd., Enke Verlag, Stuttgart, 1962.
- 18 A. Gutbier und O. Maisch, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 52 (1919) 1370.
- 19 R. E. Sievers, B. W. Pondor, M. L. Morris und R. W. Moshier, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 693.
- 20 J. Bohemen, S. H. Langer und J. H. Purnell, *J. Chem. Soc.*, 1960 (1960) 2444.
- 21 J. K. Lee, E. K. C. Lee, B. Musgrave, Yi-No Tang, J. W. Root und F. S. Rowland, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 741.
- 22 M. Audinot und L. Pichat, *Bull. Inform. Sci.*, 118 (1967) 45.
- 23 W. G. Verly, G. Hunnebelle und G. Thomas, *Nukleonik*, 1 (1959) 325.
- 24 R. Ehret, *Assessment of Airborne Radioactivity*, IAEA, Wien, 1967, S. 531.
- 25 R. Tykva und L. Kokta, *Nucl. Instr. Methods*, 55 (1967) 381.