

## Die zerstörungsfreie Bestimmung der Seltenen Erdelemente nach der Neutronenaktivierung

Wolfgang Kiesel<sup>a, \*</sup>, Fritz Kluger<sup>a</sup> und Ralf Lindbauer<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Analytische Chemie, Universität Wien,  
A-1090 Wien, Österreich <sup>w</sup>

<sup>b</sup> Treibacher Chemische Werke, A-9330 Treibach, Österreich

(Eingegangen 1. Oktober 1979. Angenommen 24. Oktober 1979)

### *Determination of the Rare Earth Elements by Instrumental Neutron Activation*

The technique of INAA for the determination of the rare earth elements with respect to prospecting and production testing of polishing powders on the basis of rare earth element oxides as well as quality testing of ultragrade rare earth compounds is discussed.

In order to count  $\gamma$ -radiation of the radioactive nuclei a Ge-Li-detector as well as a planar Ge-Li-detector have been used. The latter enables the evaluation of the low energetic side of the  $\gamma$ -spectrum without complicated corrections due to  $\gamma$ -line interferences. Therefore an efficient working procedure with respect to the determination of the distribution pattern of the rare earth elements is possible.

A simple correction program however is necessary with respect to the use of the planar detector type, allowing for effects of self-absorption, geometry of the sample as well as distance sample-detector. This program is also given in the paper.

(*Keywords: Instrumental neutron activation analysis; Monazite; Polishing powders; Rare earth elements; Titanite*)

### Einleitung

Neu entwickelte Analysentechniken haben die exakte Konzentrationsbestimmung kleinster Spuren der Seltenen Erdelemente ermöglicht, die mit einem Anteil von etwa 15% der bekannten Elemente die größte natürlich vorkommende Gruppe im Periodensystem ist. Unter den Seltenen Erdelementen, in der Folge *SEE* abgekürzt, verstehen wir in dieser Arbeit die Elemente der Ordnungszahlen von 57 bis einschließlich 71, also von Lanthan bis Lutetium.

Die Ähnlichkeit ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften ist für ihr gemeinsames Auftreten verantwortlich und für die Schwierigkeit sie voneinander zu trennen. Lange Zeit galt die Auftrennung der *SEE* als eines der schwierigsten Probleme der analytischen Chemie.

Für die quantitative Bestimmung der *SEE* im Spurenbereich bietet sich heute fast ausschließlich die Neutronenaktivierungsanalyse an.

Der Linienreichtum einiger radioaktiver *SEE*-Isotope wie z. B.  $^{149}\text{Nd}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{160}\text{Tb}$ ,  $^{169}\text{Yb}$  und  $^{175}\text{Yb}$  macht den Einsatz planarer Ge-Li-Detektoren erforderlich, will man die Berechnung komplexer Korrekturfaktoren für die quantitative Auswertung der  $\gamma$ -Linien umgehen, die darüber hinaus wesentlich zur Unsicherheit der analytischen Resultate beitragen.

Die Korrekturfaktoren enthalten dann nur noch die Anteile der Geometrie, des Abstandes und der Selbstabsorption, die für jeden Detektor ermittelt werden können. Der uns zur Verfügung stehende großflächige planare Ge-Li-Detektor läßt in vielen Fällen zerstörungsfreies und damit rationelles Arbeiten zu. Die sehr arbeitsaufwendige Abtrennung der *SEE* aus der Matrix wie sie von *Klein*<sup>1</sup> entwickelt wurde konnte somit umgangen werden.

Allerdings wird in vielen Fällen bei der zerstörungsfreien Analyse nicht das gesamte Spektrum der Seltenen Erdelemente erfaßt, doch bei Kenntnis der Konzentrationen von La und Ce und der mittelschweren Elemente wie beispielsweise Sm, Eu, Tb und Dy sowie des schweren Endes der *SEE* (Yb, Lu) kann unschwer ein Bild des Verteilungsmusters erhalten werden, aus dem die Konzentrationen der nicht bestimmbaren Elemente abgelesen werden können.

Ist die Problemstellung jedoch so gelagert, daß eine derartige Interpolation nicht angebracht erscheint, hat die Abtrennung der *SEE* von der Matrix zu erfolgen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Methode der zerstörungsfreien Bestimmung der *SEE* im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit bei der Prospektion, Produktionskontrolle von Poliermitteln auf Basis der *SEE*-Oxide sowie der Qualitätskontrolle hochreiner *SEE*-Verbindungen diskutiert.

Die Meßstrecke besteht aus folgenden Einheiten:

Detektoren:

Koaxialer Ge-Li-Detektor, 75 cm<sup>3</sup> der Firma Laben.

Planarer Ge-Li-Detektor, 500 mm<sup>2</sup> Oberfläche der Firma Laben.

4000-Kanal-Impulshöhenanalysator der Firma Intertechnique.

Dieser ist angeschlossen an einen Digitaldrucker ASR-33 der Firma Teletype.

400-Kanal-Impulshöhenanalysator der Firma Intertechnique.

Daran angeschlossen ein Digitaldrucker D4 der Firma Kienzle und ein X-Y-Schreiber der Firma Hewlett-Packard.

Die Neutronenbestrahlung erfolgte im Forschungsreaktor Triga Mark II des Atominstutts der Österreichischen Hochschulen, der eine Leistung von 250 kW abgibt. Im Zentralbestrahlungsrohr wird ein maximaler Fluß thermischer Neutronen von  $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  erreicht.

### Korrekturberechnung für $\gamma$ -Spektren von Ge-Li-Detektoren

In der bisher vorliegenden Literatur der zerstörungsfreien Aktivierungsanalyse wird von seiten der Analytiker der Frage der  $\gamma$ -Selbstabsorption nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Dies dürfte zum Teil auch darauf zurückzuführen sein, daß die meisten Autoren die Größenordnung der Absorptionseffekte unterschätzen.

Wir stellen zunächst ein für den Analytiker praktikables Näherungsverfahren dar.

Bei der besonders für Serienuntersuchungen geeigneten zerstörungsfreien Aktivierungsanalyse ist eine nahe Anpassung von Probe und Standard hinsichtlich spezifischer Zusammensetzung, Füllhöhe, Dichte etc. meist nicht möglich. Das quantitative Resultat wird, wie bei den spektralanalytischen Methoden üblich, aus dem Verhältnis der Aktivitäten (bzw. der vom Zählgerät registrierten Impulsraten) von Standard zu Probe erhalten.

Der Ansatz wird so gewählt, daß der Quotient aus der Normimpulsrate ( $I_n$ ) und der gemessenen Impulsrate ( $I_g$ ) gleich dem Produkt der einzelnen Korrekturfaktoren ist.

$$\frac{I_n}{I_g} = K_A \cdot K_D \cdot K_G$$

$K_A$  = Korrektur für die Selbstabsorption;

$K_D$  = Distanz-Korrektur;

$K_G$  = Geometrie-Korrektur.

Absorption und Geometrie stehen wohl in engstem Zusammenhang, im Hinblick auf eine übersichtliche Darstellung werden die beiden Beiträge jedoch gesondert abgehandelt.

Basis für die Berechnung von  $K_D$  und  $K_G$  ist die Kenntnis der Verringerung der Impulsrate mit der Entfernung des Detektors. Zugleich wird in Abhängigkeit von der Meßdistanz ein Quotient von Impulsraten als Intensitätsfunktion  $f(D)$  definiert. Diese Funktion ist für jeden Detektor gesondert zu ermitteln. Wir haben dazu eine trägerfreie Lösung von  $^{137}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} = 29,9 \text{ a}$ ) verwendet und erhielten für die getesteten Detektoren

$$f(D) = \frac{I_1}{I_2} = (1 + C_1 \cdot (D_2 - D_1))^2$$

$I_1$  = Intensität (Impulse pro Zeiteinheit) in der Entfernung  $D_1$  [cm];

$I_2$  = Intensität der Entfernung  $D_2$ ;

$C_1$  = Detektorkonstante f. d. Entfernung  $D_1$ .

Der mit jeder Bezugsdistanz korrelierte  $C$ -Wert errechnet sich aus der spezifischen Detektorkonstante  $C_0$  bei aufliegender Messung.

$$C_{D_x} = \frac{C_0}{1 + D_x \cdot C_0}$$

$D_x$  = Distanz in der Entfernung  $x$  [cm].

Die Werte von  $C_0$  wurden empirisch ermittelt und betragen durchschnittlich  $0,4 \text{ cm}^{-1}$ .

Für die Intensitätsfunktion wird

$$f(D) = \left( \frac{1 + C_0 \cdot D_2}{1 + C_0 \cdot D_1} \right)^2$$

Wird in dieser Gleichung die von uns festgelegte Normdistanz  $D_1 = 0$  gesetzt (was einer aufliegenden Messung gleichkommt), so ergibt sich

$$I_n = I_D (1 + D \cdot C_0)^2$$

Unter diesen Meßbedingungen erhält man für die Geometriekorrektur

$$K_G = 1 + C_0 \cdot H$$

$H$  = Füllhöhe der Probe im Bestrahlungsgefäß [cm].

Die Grundlage für die Absorptionskorrektur bildet der Ansatz

$$Q = e^{-\mu t} = e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \cdot F}$$

$Q$  = Quotient aus der den Absorber durchdringenden und der von der Probe abgestrahlten Intensität gleicher Energie.

$t$  = Schichtdicke in cm;

$\mu$  = linearer Absorptionskoeffizient;

$\rho$  = Dichte des absorbierenden Mediums;

$F$  = Flächengewicht des Absorbers ( $\text{g cm}^{-2}$ ).

Der lineare Absorptionskoeffizient für  $\gamma$ -Strahlung ergibt sich aus der Summe der Beiträge aus Photoeffekt, Compton-Effekt und Paarbildungseffekt, wobei zu sagen ist, daß die exakte theoretische Behandlung komplex zusammengesetzter Materialien infolge der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Ordnungszahl sehr erschwert wird. Auch hier haben wir einer empirischen Ermittlung den Vorzug gegeben, vor allem weil es sich um Serienanalysen chemisch ähnlicher Proben handelte. Je nach Einwaage und Geometrie des Zählgefäßes variiert der Massenabsorptionskoeffizient ( $\mu/\rho$ ) für Energien im Bereich 70 bis 2750 keV von 0,16 bis  $0,04 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

Für die aufliegende Messung erhält man die Absorptionskorrektur

$$K_A = \frac{H}{(1 + C_0 \cdot H) \cdot \int_0^H \frac{H_e - \left(\frac{\mu}{\rho}\right) \cdot \frac{W \cdot h}{r^2 \cdot \pi \cdot H}}{(1 + C_0 \cdot h)^2} \cdot dh}$$

$r$  = Radius des Zählgefäßes [cm];  
 $W$  = Probenmenge [g].

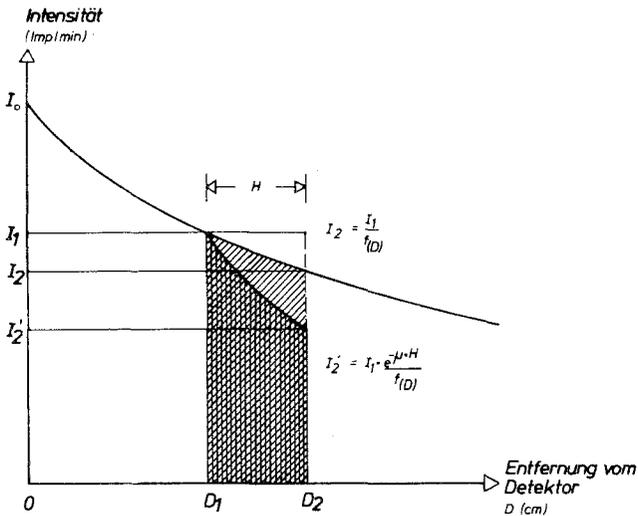


Abb. 1. Graphische Darstellung der Korrekturgrößen für Absorption, Distanz und Geometrie

In der Praxis liegen die Absorptionskorrekturfaktoren zwischen 1,00 und 1,20.

Poliermittel auf Basis von *SEE*-Oxiden bzw. hochreine *SEE*-Oxide werden vor der Bestrahlung gelöst und ein Aliquot eingedampft womit eine Absorptionskorrektur entfällt. Diese Vorgangsweise ist allein schon deshalb zu wählen, da sonst während der Neutronenbestrahlung Selbstabschirmung eintritt, deren rechnerische Abschätzung einen erheblichen Aufwand erfordert.

In der Abb. 1 ist schließlich der Einfluß der einzelnen Korrekturgrößen graphisch dargestellt. Die bei  $I_0$  beginnende Kurve stellt die Abnahme der Intensität mit der Entfernung von Detektor dar, entspricht also der Distanzkorrektur. Bei einer willkürlich gewählten Distanz zum Detektor  $D_1$  wird eine Probe der Füllhöhe  $H$  eine Impulsrate geben, die der schrägschraffierten Fläche  $A_1$  entspricht.

Tabelle 1. *Energien (keV) der ausgewerteten  $\gamma$ -Linien der durch Neutroneneinfang generierten Nuklide der SEE*

Nuklid	$A$	$T_{1/2}$	$\gamma$ -Energie	Detektor Type	ev. Störung
$^{140}\text{La}$	890	40,2 h	487,0	KD	—
$^{141}\text{Ce}$	53	32,5 d	145,5	PD	$^{175}\text{Yb}$
$^{142}\text{Pr}$	1200	19,2 h	1575,6	KD	—
$^{147}\text{Nd}$	34	11,1 d	91,4	PD	—
$^{153}\text{Sm}$	5600	46,8 h	69,7	PD	—
			97,5	PD	$^{153}\text{Gd}$
			103,2	PD	$^{153}\text{Gd}$
$^{152}\text{Eu}$	281 850	12,7 y	121,8	PD	—
$^{153}\text{Gd}$	36	242 d	97,5	PD	$^{153}\text{Sm}$
			103,2	PD	$^{153}\text{Sm}$
$^{159}\text{Gd}$	85	18,0 h	363,3	KD	$^{165}\text{Dy}$
$^{160}\text{Tb}$	4600	72,1 d	298,6	PD	—
$^{165}\text{Dy}$	22550	139,0 m	94,5	PD	—
$^{166}\text{Ho}$	6400	26,8 h	80,6	PD	—
$^{171}\text{Er}$	134	7,52 h	308,3	PD	$^{169}\text{Yb}$
$^{170}\text{Tm}$	12500	129 d	84,3	PD	—
$^{169}\text{Yb}$	1540	31,8 d	63,5	PD	—
			177,0	PD	$^{151}\text{Pm}$
$^{175}\text{Yb}$	1750	4,21 d	396,1	KD	$^{147}\text{Nd}$
$^{177}\text{Lu}$	5180	6,47 d	208,3	PD	$^{149}\text{Nd}$

$A$  = Produkt aus Neutroneneinfangsquerschnitt und Isotopenhäufigkeit — in %. Dient als Maß für die Aktivierbarkeit.

$KD$  = Koaxial-Detektor.

$PD$  = Planar-Detektor.

Infolge der Absorption in der Probe wird jedoch tatsächlich nur noch eine Impulsrate registriert, die der Fläche  $A_2$  (senkrecht schraffiert) entspricht. Durch Absorption wurde die Intensität der obersten Probenschicht  $I_2$  auf  $I_2'$  verringert. Für die Absorptionskorrektur folgt demnach

$$K_A = \frac{A_1}{A_2}$$

für die Geometriekorrektur

$$K_G = \frac{A_3}{A_1}$$

Wurde also für die Probe und den Standard infolge günstig gewählter Zusammensetzung des letzteren die Messung bei verschiedenen Abstän-

den zum Detektor vermieden, d. h.  $K_D = 1$ , so ergibt sich in guter Näherung

$$\frac{In}{Ig} = \frac{A_3}{A_2}$$

wobei  $A_3 = \text{Rechtecksfläche } \overline{I_1 D_1} \cdot H$ .

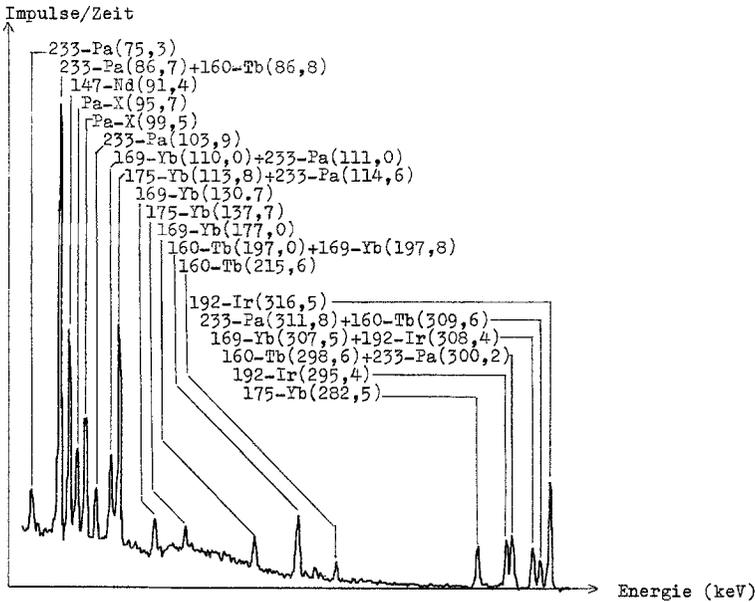


Abb. 2. Teilspektrum (700—320 keV) einer Standard-Mischung; Intrinsischer Ge-Detektor (Laben), 400-Kanal-Analysator (Intertechnique)

### Experimentelles

**Standards:** Die Standards wurden durch Lösen von 50—200 mg der mindestens 99,8% reinen *SEE*-Oxide in 6 *N*- $\text{HNO}_3$  in einem Polyethylenbecherglas hergestellt. Diese Lösung wurde eingedampft, mit 0,5 *N*- $\text{HNO}_3$  aufgenommen und entsprechend verdünnt. Der Cerstandard wurde durch Abrauchen von  $\text{CeO}_2$  mit einer Mischung  $\text{HF}/\text{HNO}_3$  in einer Platinschale, Aufbringen der 0,5 *N*- $\text{HNO}_3$ -sauren Lösung auf einen Kationenaustauscher Dowex 50 W, 50—100 mesh und Desorption mit 3 *N*- $\text{HNO}_3$  hergestellt. Die exakte Konzentrationsermittlung der Stammlösungen erfolgte durch Titration mit *ADTA*-Lösung.

Silikatische Proben wurden fein gemahlen und in *Gallenkamp*-Bestrahlungsbehälter eingewogen. Die Füllhöhe wurde vor der Messung ermittelt.

Poliermittel auf der Basis der *SEE*-Oxide wurden entsprechend gelöst und aliquote Teile der Lösung in den Bestrahlungsbehältern eingedampft.

Tabelle 1 enthält die mit Hilfe des planaren Ge-Li- bzw. des koaxialen Ge-Li-Detektors ausgewerteten  $\gamma$ -Linien.

Die Abb. 2 zeigt schließlich das Teilspektrum (Energie der  $\gamma$ -Strahlen

Tabelle 2. SEE-Gehalte in ppm, bei Monazit Gew %

	BCR-1			GSP-1			Obsidian NAA	Titanit INAA	Monazit INAA (Gew %)
	NAA	INAA	RW	NAA	INAA	RW			
La	24	23	26	161	156	191	67	68,5	11,0
Ce	50,6	57	53,9	401	400	394	141	359	21,34
Pr	6,9	—	7	—	—	50	—	—	—
Nd	28,9	34	29	181	172	188	36	369	8,45
Sm	6,8	6	6,6	24	24,8	27,1	5,88	89	1,17
Eu	2,01	1,7	1,94	2,10	2,3	2,4	0,09	33,1	0,06
Gd	6,8	—	6,6	14	—	15	5,8	—	—
Tb	1,05	1,04	1,0	1,1	1,12	1,3	0,99	13,1	0,11
Dy	5,9	4,9	6,3	4,9	5,0	5,4	5,27	73	0,21
Ho	1,12	—	1,2	1,2	—	<5	1,12	—	—
Er	3,7	—	3,59	2,8	—	3	—	—	—
Tm	0,57	—	0,6	0,63	—	—	0,51	—	—
Yb	3,09	3,15	3,36	1,56	1,55	1,8	4,06	39,3	0,018
Lu	0,58	0,41	0,55	0,21	0,22	0,23	0,51	5,2	0,002

NAA = Aktivierungsanalyse nach Abtrennung (*Klein*<sup>1</sup>).

INAA = Instrumentelle, zerstörungsfreie Analyse.

RW = Referenz-Werte nach *Flanagan*<sup>2</sup>.

70—320 keV) einer Standard-Mischung aufgenommen vom 400-Kanal-Analysator mit angeschlossenen planaren Ge-Li-Detektor. Zwecks Energie-Eichung enthält das Spektrum auch die  $\gamma$ -Linien der Isotope  $^{233}\text{Pa}$  und  $^{192}\text{Ir}$ .

### Ergebnisse

In Tabelle 2 sind die Resultate der Analyse von Gesteinen und zweier *SEE*-führender Minerale zusammengestellt. Die Übereinstimmung der von uns angewandten zerstörungsfreien Analyse unter Einsatz eines planaren Ge-Li-Detektors mit den Resultaten in Standardproben des National Bureau of Standards ist ausgezeichnet.

Die Tabelle enthält außerdem einen an *SEE* reichen Monazit sowie die *SEE*-Verteilung in einem Titanit und einem vulkanischen Glas (Obsidian).

Man entnimmt der Tabelle, daß die instrumentelle Analyse der *SEE* Pr, Gd, Ho, Er und Tm nicht möglich ist. Dies infolge der z. T. geringen absoluten Intensität der auswertbaren  $\gamma$ -Linie (Pr, Ho, Tm) bzw. der niederen Aktivierungsprodukte (Gd, Er). Die Konzentrationen dieser Elemente können jedoch leicht aus der Verteilungsmuster-Kurve erhalten werden.

#### *Poliermittel auf Basis CeO<sub>2</sub>*

Zerstörungsfrei, d. h. also ohne Abtrennung des Hauptbestandteils Ce, sind praktisch alle *SEE* mit langen Halbwertszeiten (Eu) und/oder hohen *A*-Produkten (La, Pr, Sm, Eu, Dy) und/oder hohen Konzentrationen zu bestimmen. Kurze Halbwertszeiten im Vergleich zum Matrixelement behindern sehr oft Serienanalysen, da in der zeitlich später gemessenen Probe infolge der langen Meßzeiten die Aktivität der zu messenden *SEE* bereits stark abgefallen ist. Praktisch behindert der Beitrag durch den Untergrund des Matrix-Nuklids die Auswertung der  $\gamma$ -Linien.

Tabelle 3 enthält die Resultate einiger ausgewählter Glaspoliermittel auf CeO<sub>2</sub>-Basis nach der INAA in ppm.

Tabelle 3. *Glaspoliermittel (CeO<sub>2</sub>-Basis)*

	Nr. 1	2	3	4	5	6
La	19,8	115	145	57	22	285
Pr	n. b.	n. b.	60	n. b.	n. b.	85
Nd	427	n. b.				
Sm	0,7	1,2	0,9	0,8	0,8	23
Eu	47	40	40	27	35	30
Dy	6,2	7,1	3	7,0	3,7	6,5

*Höchstreines La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird als Zusatz zu Katalysatoren, Emailüberzügen und als wichtiger Bestandteil optischer Gläser eingesetzt. Letztere zeichnen sich dann durch hohe Brechungsindices bei geringer Dispersion aus.

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dient auch als Ausgangspunkt zur Erzeugung von Phosphoren, die bei hochempfindlichen Röntgenfilmen Calcium-Wolframat ersetzen.

Die bei der Entwicklung des Films verursachten Störungen sind vermutlich Spuren von Dy oder Ce zuzuschreiben.

Da <sup>140</sup>La eine Halbwertszeit von 40,2 h aufweist, können nach einer Kurzzeitbestrahlung Sm und Dy erfaßt werden. Eine Langzeitaktivierung wird nach oft sehr langen Abklingzeiten von 2–6 Monaten die *SEE*-Isotope mit Halbwertszeiten > 20 d (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) der quantitativen Bestimmung zugänglich machen. In zwei von uns untersuchten höchstreinen La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben wurden 20 ppm Dy und 4 ppm Ce nachgewiesen. Die relative Standardabweichung der Werte von ± 50% ergibt sich aus der Berechnung der ausgewerteten Peakfläche unter Berücksichtigung des hohen Untergrundbeitrages.

**Diskussion**

Die zerstörungsfreie Bestimmung der *SEE* wird im allgemeinen in natürlichen Produkten keine wesentlichen Schwierigkeiten bereiten. Ein hoher Gehalt an Na (> 2%) wird eventuell die quantitative Bestimmung der kurzlebigen Nuklide der *SEE*, wie etwa Dy erschweren, der Anteil dieses Elements sowie der übrigen, mittels INAA nicht bestimmbaren Elemente, ist jedoch aus der Häufigkeitsverteilung leicht zu interpolieren. Ein Gehalt von Sc > 50 ppm allerdings macht die Abtrennung der *SEE* vor der Aktivierung erforderlich, da die hohe Aktivität von <sup>46</sup>Sc die Messung der Probe unmöglich macht. Die vor der Bestrahlung durchgeführte Abtrennung der Gruppe der *SEE* ermöglicht die quantitative Erfassung aller Erdelemente in einer Probe mit einer relativen Standardabweichung von etwa ± 5 bis ± 10%.

Was die Ermittlung der Konzentration der *SEE* in Reinstprodukten anlangt, können folgende Richtlinien angegeben werden. Erreicht das Verhältnis der Konzentrationen des hochangereicherten Bestandteils zum Spurenelement etwa 50 000 wird das Spektrum der Spurenelemente nur dann quantitativ mittels INAA zu erfassen sein, wenn entweder die Halbwertszeit der Hauptkomponente und/oder deren Aktivierungsprodukt sehr kleine Werte aufweisen. Natürlich gelten auch die oben angeführten Kriterien die absoluten Intensitäten der auswertbaren  $\gamma$ -Linien betreffend<sup>3</sup>.

Dabei ist darauf Bedacht zu nehmen, daß die *SEE* bei der Neutronenbestrahlung mehrere Isotope liefern, so daß oft auch die Variation der Bestrahlungszeit keinen Vorteil bringt.

So ist, wie bereits erwähnt, in  $\text{CeO}_2$  die Bestimmung von La, Nd, Sm, Eu, Gd und Tb nach langen Abklingzeiten zwar möglich, die Erfassung des kurzlebigen  $^{165}\text{Dy}$  jedoch nur bei Gehalten  $> 3$  ppm, infolge des Aktivitätsbeitrages der kurzlebigen Isotope von  $^{137}\text{Ce}(T_{1/2} = 8,7 \text{ h})$  bzw.  $^{143}\text{Ce}(T_{1/2} = 33,4 \text{ h})$ , obgleich in einer Kurzzeitbestrahlung der Aktivitätsbeitrag des  $^{141}\text{Ce}$  klein gehalten wird.

Durch Variation der Bestrahlungszeit und der Abklingzeit kann für nahezu alle Reinst-*SEE*-Oxide ein gewisses Spektrum an *SEE*-Verunreinigungen erfaßt werden. Nur im Falle von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  als Matrix wird infolge des hohen Aktivierungsprodukts und der großen Halbwertszeit des Isotopes  $^{152}\text{Eu}$  die Bestimmung der *SEE*-Verunreinigungen nicht möglich. Eine gewisse Einschränkung ist auch dann gegeben, wenn, wie im Fall von  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  als Matrix, zu berücksichtigen ist, daß das Element mit  $^{157}\text{Gd}$  ein Isotop mit extrem hohem Erfassungsquerschnitt für thermische Neutronen aufweist. Obwohl das durch  $(n, \gamma)$ -Reaktion daraus generierte  $^{158}\text{Gd}$  selbst stabil ist, wird in der Probe bei der Bestrahlung eine starke Neutronen-Flußdepression eintreten, die die Anwendung eines Standards sehr ähnlicher Zusammensetzung erfordert, um Fehler durch den Abschirmeffekt zu eliminieren.

Die relativen Standardabweichungen für die ermittelten Spurengehalte bei dem oben erwähnten Verhältnis Matrix-*SEE*/Spuren-*SEE* bewegen sich in Größenordnungen von  $\pm 20$  bis  $\pm 50\%$  und deuten jedenfalls schon die Grenzen der INAA bei der Bestimmung der *SEE* in einer Matrix an, die selbst von einem *SEE* gebildet wird.

### Dank

Dem Forschungsförderungsfonds der gewerblichen Wirtschaft danken die Autoren für die Förderung gemäß Projekt Nr. 16729.

### Literatur

- <sup>1</sup> P. Klein, Radiochemische Bestimmung der *SEE* in Geologischem Material. Dissertation, Universität Wien, 1975.
- <sup>2</sup> F. J. Flanagan, 1972 values for international geochemical reference samples; Geochim. Cosmochim. Acta **37**, 1189 (1973).
- <sup>3</sup> R. H. Filby, A. I. Davis, K. R. Shah, G. G. Wainwright, W. A. Haller und W. A. Cassatt, Gamma Ray Energy Tables for Neutron Activation Analysis. Washington State University, Pullman, Washington: Nuclear Radiation Center. 1970.