

AKTIVIERUNGSANALYSE DER SPURENVERUNREINIGUNGEN VON HOCHREINEM SELEN MITTELS HALBLEITER-GAMMA-SPEKTROSKOPIE

Von

L. G. KISS

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 16. Januar, 1971)

Vorgelegt von Prof. Dr. L. VAJTA

Die Untersuchung der Spurenverunreinigungen von hochreinem Germanium und Silizium, der Grundstoffe der modernen Halbleiterindustrie, ist zweifelsohne die wichtigste Anwendung der Aktivierungsanalyse in der Fernmeldetechnik. Besonders stand Germanium im Mittelpunkt des Interesses, und die Zahl der sich damit beschäftigenden Mitteilungen kann derzeit auf mehrere Hunderte geschätzt werden.

Viel weniger Beachtung wurde bisher dem hochreinen Selen geschenkt, obzwar diesem neuerdings neben der Verwendung in der Fernmeldetechnik in dem sich rasch durchsetzenden Xerox-Kopierverfahren eine wichtige Rolle zukommt.

Die ungünstige Wirkung gewisser Metallverunreinigungen auf die Eigenschaften von Selen-Gleichrichtern ist schon lange bekannt und wurde von zahlreichen Verfassern, so z. B. von GUDDEN und LEHOVEC [1] untersucht, die über die Verringerung der Leitfähigkeit durch Tl-Spuren berichten. HEINISCH und SAKER [2] untersuchten die Diffusion von Quecksilberspuren entlang der Kristallitgrenzen und die Herabsetzung der Spannung in der Sperrichtung.

Neuerdings führten GOBRECHT und Mitarb. [3] eingehende Versuche durch, nach denen sich die Cl-affinen Ionen auf Grund ihrer Wirkung auf den die Leitfähigkeit des Selen grundlegend bestimmenden Cl-Donor als die gefährlichsten Verunreinigungen erwiesen, u. zw. in der Reihenfolge: Tl, As, Na, K, Hg und Bi.

Obzwar die kritischen Spurenelemente in Konzentrationen von 100 ppb, also meistens unterhalb der spektroskopisch nachweisbaren Grenze, ihre schädliche Wirkung auszuüben fähig sind, findet man in der Literatur wenig Hinweise auf deren Untersuchung durch Aktivierungsanalyse. Die ersten Berichte stammen von sowjetischen Forschern: SWAIGINZEW und SCHAMAIEW [4, 5] bestimmten Te, Ga, Cd, As, Cu, Sb, sodann Ag, Hg, Co, Cr, Ca und In Gehalte. Im weiteren wurden von SCHAMAIEW [6] Au, P, S, W und Zn Spuren nachgewiesen. Dann berichten WILLIAMS [7], YAZIMA und Mitarb. [8], ferner OTTWINOWSKI und ALLINA [9] über die Untersuchung der Spurenverunreinigungen

von Selen. RÖHNSCH unternahm sehr gründliche und ausführliche Untersuchungen [10, 11, 12] und berichtet über die Bestimmung von P, S und Cl neben etwa zehn metallischen Elementen. Zur Kompensierung der störenden $\text{Se}(n, p)\text{As}$ Reaktion wird eine frappante Methode empfohlen: in der abgetrennten As-Fraktion wird aus dem Verhältnis der verschiedenen As-Isotopen ein Korrektionsfaktor berechnet, wobei diese als innerer Standard verwendet werden.

Neuerdings bestimmten GOBRECHT und Mitarb. [13], WÖLFLE und Mitarb. [14] zerstörungsfrei Na und Cl bzw. Cu, während BALLAUX und Mitarb. [15] ihre Untersuchungen auf den Bromgehalt ausdehnten.

Die erwähnten Methoden bestehen fast ausnahmslos aus einer Reihe langwieriger radiochemischer Trennungen: nach Auflösung der Selenprobe wurde im ersten Schritt mittels Reduktion mit Schwefeldioxid bzw. Hydrazin das Selen entfernt. Wegen der zurückbleibenden relativ hohen Matrix-Aktivität folgten dann recht komplizierte, aus vielen Schritten bestehende und meistens eine geringe Ausbeute ergebende Trennung, um dann die einzelnen Verunreinigungselemente in radiochemisch nahezu reinen Fraktionen zu messen. Aus einer Probe konnten höchstens vier bis sechs Komponenten, machmal sogar nur eine Komponente bestimmt werden, und in Anbetracht des hohen Zeitaufwands dieser Operationen war besonders die Bestimmung der Isotopen mit kurzer Halbwertszeit ziemlich ungenau.

Bei eigenen Untersuchungen bediente ich mich für die qualitative und quantitative Bestimmung der verunreinigenden Elemente der Halbleiter- γ -Spektroskopie. Infolge der größenordnungsmäßig besseren Energieauflösungsfähigkeit als die der Szintillations-Spektroskopie wird die radiochemisch reine Trennung der einzelnen Isotopen überflüssig: im günstigen Fall können zwölf bis fünfzehn Elemente auch ohne Computerhilfe nebeneinander bestimmt werden. Obzwar das γ -Spektrum der ^{75}Se -Matrix-Aktivität zahlreiche Peaks aufweist, kann eine bedeutende Kontamination zugelassen werden, da auch das energiereichste Peak nur bei ca. 400 keV liegt, so daß diese in den meisten Fällen nicht stören.

Deshalb wurde bei der Ausarbeitung der Trennungsprozedur zum Ziel gesetzt, aus einer einzigen Probe ausgehend schnell den überwiegenden Teil der Matrix-Aktivität auszuschalten, um dann die Verunreinigungselemente in analytisch günstige Gruppen zu sammeln und nebeneinander durch γ -Spektroskopie zu bestimmen.

Die Gruppentrennverfahren sind aus der Praxis der Szintillations- γ -Spektroskopie bekannt, wo komplexe Spektren mit Computern automatisch ausgewertet werden. Die Gesichtspunkte der Gruppierung sind jedoch offensichtlich verschieden. Während bei der letztgenannten Methode Isotope mit nahezu gleicher γ -Energie getrennt werden müssen, treten bei der Verwendung eines Ge(Li)-Detektors die chemisch-analytischen Rücksichten in den Vordergrund. Aus strahlungsmeßtechnischer Sicht können höchstens Komponenten

stören, deren Aktivität mit Größenordnungen über der des Durchschnitts liegt, und diese selbst nur im Falle, wenn ihr Hauptpeak oder ihre Peaks in den höheren Energiebereich fallen, denn die mengenmäßige Bestimmung der in das hohe Comptongebiet fallenden übrigen Peaks wird dann wegen der schlechten Statistik ungenau.

Ein wesentlicher Nachteil einer solchen Gruppentrennungstechnik ist, daß die auf die einzelnen Elemente bezogene chemische Ausbeute nachträglich nur in den seltensten Fällen bestimmt werden kann. Deshalb müssen die chemischen Operationen unter exakt definierten und gut reproduzierbaren Umständen vorgenommen werden. Außerdem muß die chemische Ausbeute für jede Komponente gesondert durch Vorversuche ermittelt werden, so daß diese Verfahren vor allem bei Serienuntersuchungen einen Vorteil bieten.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte verwendete ich bei den Untersuchungen den in Abb. 1 dargestellten Trennungsgang. Die Selen-Probe wurde nach Ätzen, Spülen und Zugabe von Trägern in konz. HNO₃ gelöst, und nach Abtreiben des Säureüberschusses in Wasser aufgenommen. In Anbetracht der in Frage kommenden Metallverunreinigungen des Selen erscheint als Gruppenreagent mit möglichst breitem Wirkungsradius OH⁻ am günstigsten: in alkalischem Medium scheiden sich die zu bestimmenden Elemente mit Ausnahme von As, Sb, Ge, Ga und Tl ab, während Se gelöst bleibt. Mit den in alkalischem Medium unlöslichen Hg-, Ag- und Bi-Seleniten verbleibt jedoch

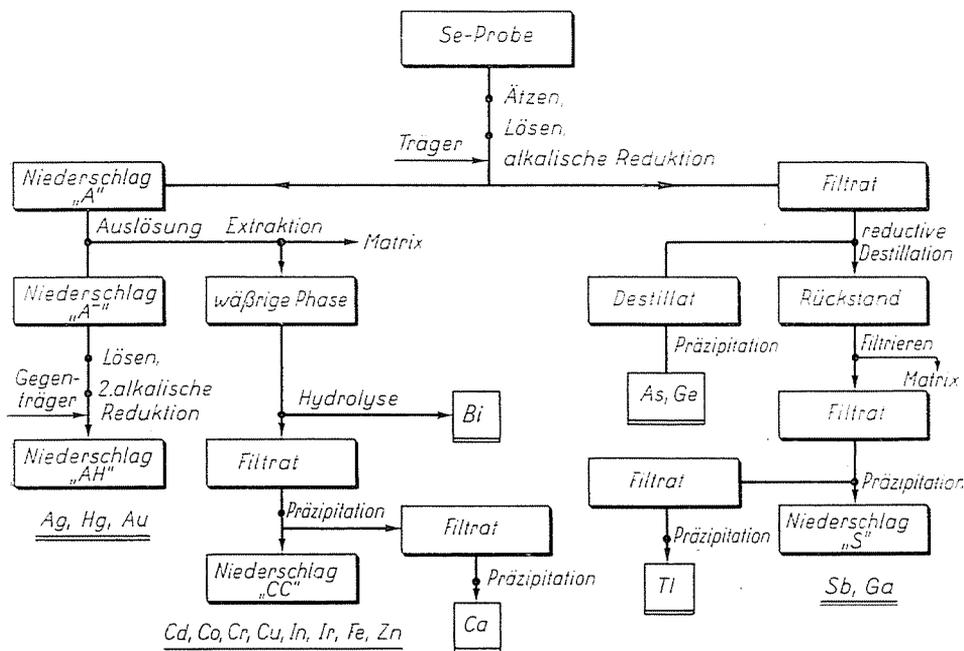


Abb. 1

eine bedeutende Matrix-Aktivität im Niederschlag (sowie an Ag gebundene Br-Aktivität!), und deshalb verwendete ich die Methode von GEILMAN [16], wonach mit Hilfe eines geeigneten organischen Reduziermittels, z. B. mit Hydrochinon, die Kationen des Selenit-Niederschlags zu Metallen reduziert werden (mit Ausnahme von Bi, das als unlösliche organische Komplexverbindung zurückbleibt). Aus dem Niederschlag wurden die Hydroxide (und das Bi-Komplex) mit verdünnter HNO_3 herausgelöst und die restliche Matrix-Aktivität durch Solventextraktion aus der Lösung entfernt. Sodann wurden durch Hydrolyse Bi, mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Cu, Co, Cr, Cd, Ir, In, Fe und Zn enthaltendem Niederschlag, und schließlich mit Oxalat Ca abgetrennt.

Der in verdünnter Säure unlösliche Rückstand der Auslösung mit dünner Säure (Niederschlag A^-) wurde in konz. HNO_3 gelöst, in Gegenwart eines Se-Gegenträgers wieder reduziert, und im AH-Niederschlag wurden Ag, Hg und Au gemessen.

Aus dem Filtrat der ersten alkalischen Reduktion wurde der überwiegende Teil der Matrix-Aktivität in salzsaurem Medium durch Reduktion mit Hydroxylamin entfernt, während Ge und As abdestilliert wurden. Aus dem Rückstand wurden Sb und Ga mit H_2S und Tl mit Thionalid abgetrennt.

Die Trennung benötigt keinen allzu großen Arbeitsaufwand und ist relativ schnell durchzuführen. Fraktionen, die Isotopen mit kürzerer Halbwertszeit enthalten (Ga und Ge), können am Ende der vierten Stunde gemessen werden, und selbst die letzte Trennung ist in einem Arbeitstag fertig.

Experimenteller Teil

Um den durch Selbstabschirmung verursachten Fehler zu verringern wurden die Se-Proben griesfein pulverisiert in Quarzampullen eingeschweißt, die Standarden in Form von aus Metallen spektraler Reinheit hergestellten wäßrigen Lösungen, ebenfalls in Quarzampullen eingeschweißt, mit der Se-Probe in einer gemeinsamen Kapsel bestrahlt. Die Aktivierung erfolgte in dem BR-2 Reaktor in Mol (Belgien), wo $\Phi_{\text{th}} \sim 9 \cdot 10^{12}$ und die Bestrahlungszeit im allgemeinen 100 Stunden betrug. Die zu den markierten Versuchen verwendeten Isotope wurden in dem Versuchsreaktor »Thetis« des Kernchemischen Instituts in Gent hergestellt, wo der Neutronenfluß in Abhängigkeit vom verwendeten Kanal $2-9 \cdot 10^{10}$ betrug. Die Untersuchung der $\text{Se}(n, p)\text{As}$ -Reaktionen unternahm ich ebenfalls in diesem Institut.

Die zu messenden Fraktionen wurden mit einem demontierbaren Mikrobüchner-Trichter auf Filterpapierscheiben von 15 mm Durchmesser filtriert und auf dem Boden einer Glasampulle von ähnlichem Durchmesser ausgebreitet gemessen; so war die Zählgeometrie innerhalb $\sim 1\%$ reproduzierbar.

Zu den γ -spektroskopischen Messungen wurde ein von F. Adams, Mitarbeiter des Genter Instituts, gebauter coaxialer Ge(Li)-Detektor von 18 ml verwendet. Der Detektor wurde über einen Vorverstärker Tennelec Typ TC 130 mit FET-Eingang an einen 4096-Kanal Analysator Intertechnique Typ CA-13-BM96 angeschlossen. Der Meßraum war konditioniert: $t = 21 \pm 0,3$ °C und relative Luftfeuchtigkeit $45 \pm 3\%$. Die unter diesen Umständen erreichbare Halbwertbreite betrug bei den 661-keV Peak von ^{137}Cs gemessen 3,2 keV, wobei die Langzeitstabilität besser als $\pm 0,15$ keV war.

Die Messungen wurden im allgemeinen bei der Einstellung 1 keV/Kanal vorgenommen, so daß die genaue Lage des Photopeaks durch Interpolation mit einer Ungenauigkeit von 0,1 keV abgelesen werden konnte. Bei der Identifizierung der Peaks und qualitativer Untersuchung des γ -Spektrums verwendete ich die neueste, sehr genaue Daten enthaltende Zusammenstellung von DAMS und ADAMS [17].

Die quantitative Bestimmung erfolgte durch die Berechnung der Impulszahl unter den ausgewählten Hauptpeaks (und in einigen Fällen Nebenpeaks) der einzelnen Spektren, während die Grenzempfindlichkeit nach CURRIE [18] berechnet wurde; danach ist die noch bei einem relativen Fehler von $\alpha\%$ bestimmbare kleinste Menge

$$m_{\min} = \frac{K^2 \left(1 + \sqrt{1 + \frac{8 \cdot B}{K}} \right)}{2 \cdot A_0} [g],$$

wo $B =$ Untergrund, $K = \frac{100}{\alpha}$ und $A_0 =$ Aktivität von 1 g Standard.

In den Indikatorversuchen zur Bestimmung der chemischen Ausbeute wurde ein NaJ-Hohlkristall zum Messen verwendet, während die β -Strahler (Bi, Tl) mit einem Geiger-Müller-Glockenzählrohr gemessen wurden. Der weiche β -Strahler ^{45}Ca wurde nach dem modifizierten Verfahren von HUMPHREYS [19] gemessen (inneres Zählen mit homogenem Flüssigkeits-Szintillator); mit Hilfe von Tributylphosphat als Solvatierungskomponent können in den bekannten Flüssigkeitsszintillator Toluol-Terphenyl-POPOP sogar 10 mg Ca-Perchlorat je ml schnell und einfach eingeführt werden, wobei der Zählwirkungsgrad etwa 80% beträgt.

Chemische Trennung

GEILMANN empfiehlt in seiner Originalmitteilung zur Reduktion ein Medium von $\text{pH} = 11$, wobei die unlöslichen Selenite quantitativ reduziert werden, während bei Verwendung eines Reduziermittels mit entsprechendem Redoxpotential Selen in Lösung bleibt. Auf Grund eigener Versuche mit radioaktiver

Markierung kann das Verfahren radiochemisch nicht als quantitativ betrachtet werden: es gelangt teils mit kleinen Mengen von unreduziertem, hauptsächlich Hg-haltigem Selenit, teils infolge von Oberflächenadsorption eine bedeutende Matrixaktivität in den Niederschlag. Deshalb muß man bei der Zugabe der Träger sehr sparsam vorgehen. Die Kontamination wird auch durch die mit abnehmendem pH ansteigende Se-Reduktion erhöht. Abb. 2 zeigt die Ergebnisse der unter gleichen Bedingungen, jedoch bei ver-

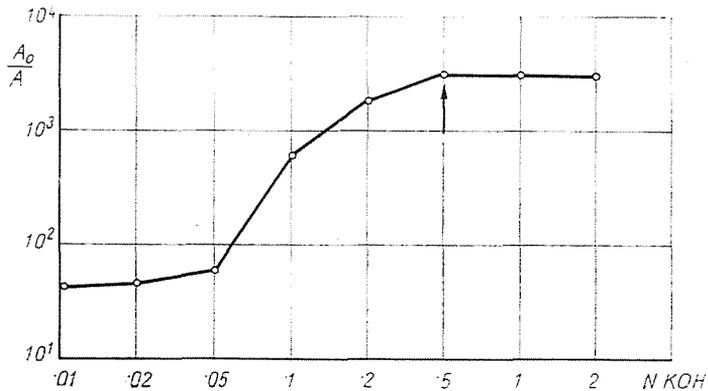


Abb. 2

schiedenen OH^- -Konzentrationen durchgeführten Reduktion (Ordinatenachse: Dekontaminationsfaktor = $\frac{\text{eingewogene Aktivität}}{\text{Aktivität des Niederschlages}}$, Abszissenachse: KOH-Konzentration des reduzierenden Mediums; der gewählte Arbeitspunkt markiert).

Nach Entfernung der CC-Fraktion kann die Matrixaktivität im Niederschlag weiter verringert werden, so daß im AH Niederschlag Ag, Au und Hg auf Grund ihrer Peaks von 657,8, 411,8 bzw. 279,1 keV bestimmt werden können. Abb. 3 zeigt das γ -Spektrum einer AH Fraktion.

Im Falle der Lösung in verdünnter Säure trachtete ich wegen der Anwesenheit der reinen β -Strahler Bi und Ca, ferner wegen der ohnehin ziemlich viele Komponenten enthaltenden CC-Fraktion nach einer möglichst vollkommenen Beseitigung der Matrixaktivität. Mit Hilfe von Präzipitationsmethoden konnte ohne eine Herabsetzung der chemischen Ausbeute keine weitere Dekontamination erzielt werden, Ionenaustausch schien wegen der zahlreichen verschiedenen Komponenten und der ungünstigen Eigenschaften von Se nicht sehr vielversprechend, so daß das Extraktionsverfahren gewählt wurde. Nach BODE [20, 21, 22] ferner nach STANTSEV [23] sind die bekannten Verfahren der Se-Extraktion nur wenig selektiv, und könnten im gegebenen Falle mit Rücksicht auf die vielen verschiedenen, zu bestimmenden Elemente nicht,

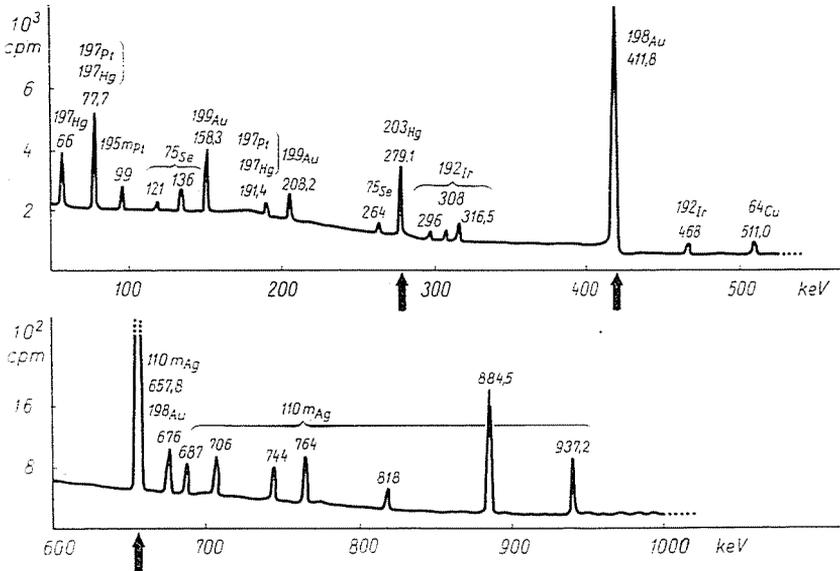


Abb. 3

oder nur bei einem schlechten Wirkungsgrad verwendet werden. Deshalb wurde ein anderer Weg gewählt.

Die mit o-Diaminen gebildeten Verbindungen des Se, die sog. Piazselenole sind seit langem bekannt. Diaminobenzidin wurde zuerst von HOSTE [24] zum spezifischen Nachweis von Selen verwendet. Die äußerst empfindliche Methode wurde von CHENG [25] weiter verfeinert, indem dieser Verfasser die Extraktion des Reaktionsproduktes mit Benzol und eine kolorimetrische Bestimmung empfahl. Die Erkenntnis, daß substituierte o-Diphenylendiamine günstigere spektrophotometrische Eigenschaften aufweisen, brachte die Einführung von weiteren, noch empfindlicheren Reagenzien mit sich.

Obzwar sich mehrere Verfasser mit dem Reaktionsmechanismus von Se und den verschiedenen o-Diaminen befassen, sind in der Literatur ausschließlich kolorimetrische, spektrophotometrische und fluorometrische Beschreibungen zu finden. Wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit und Spezifität der Reaktion (die wenigen störenden Kationen können leicht maskiert werden), ferner wegen des ausgezeichneten Extraktionswirkungsgrades liegt die radiochemische Verwendung des Verfahrens auf der Hand.

Von den sehr gründlichen reaktionskinetischen Arbeiten von PARKER [26] und BARCZA [27] ausgehend, wurde aus den bekannten Diamin-Reagenzien das 2,3-Diaminonaphthalin für die Untersuchungen gewählt. Die gegensätzliche Wirkung des pH-Wertes auf das Reaktionsgleichgewicht und auf die Bildungsgeschwindigkeit wird bereits von HOSTE [28] erwähnt und in dieser Hinsicht bedienen sich die meisten Autoren eines Kompromisses; durch die

Erwärmung des Reaktionsgemisches wird nämlich die Reaktion bedeutend beschleunigt, da jedoch Diamine bei höheren Temperaturen unter Bildung farbiger Oxydationsprodukte zersetzt werden, ist dieser Weg bei photometrischen Verfahren nicht zu empfehlen.

Die Versuche wurden an 20 $\mu\text{g/ml}$ Se-haltigen Lösungen von hoher spezifischer Aktivität vorgenommen. Bei der Extraktion betrug das Verhältnis der wäßrigen und organischen Phasen 2 : 1 und nach einem Ausschütteln von einer Minute war die Trennung der Phasen in etwa fünf Minuten beendet. Abb. 4 zeigt

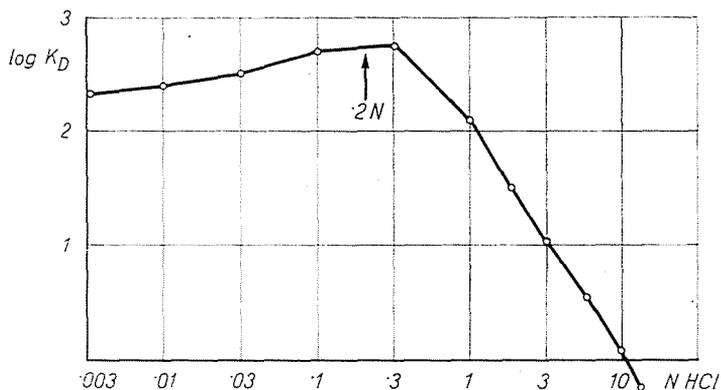


Abb. 4

den Verteilungskoeffizienten des Selenkomplexes in Abhängigkeit von der H^+ -Konzentration: unterhalb einer Säurekonzentration von 0,3 N ist die Verteilung im wesentlichen konstant, und ändert sich auch im alkalischen Bereich nicht.

Zur Klärung der optimalen Bedingungen der Chelatbildung wurde das Reaktionsgemisch bei gegebener Temperatur verschiedene Zeit lang reagieren gelassen, sodann bei optimalem pH-Wert dreimal extrahiert und aus dem Verhältnis der Ausgangsaktivität und der restlichen Aktivität der wäßrigen Phase wurde der Extraktionswirkungsgrad (oder Dekontaminationsfaktor) bestimmt. In Abb. 5 sind die Ergebnisse einiger Serienbestimmungen angeführt: mit steigender Temperatur verläuft die Reaktion schneller, doch tritt eine unerwünschte Nebenerscheinung auf, die sich auch in den mit steigender Temperatur stets verschlechternden Durchschnittswerten des horizontalen Abschnittes der Kurven bei höheren Temperaturen bemerkbar macht. Im Reaktionsgemisch bildet sich nämlich eine weiße kristalline Substanz, die in beiden Phasen unlöslich ist (und somit in der wäßrigen zurückbleibt), und dies erschwert die genaue Trennung der Phasen und somit die Dekontamination. Die Substanz selbst enthält keine Se-Aktivität, höchstens eine adsorptiv gebundene, und ist vermutlich irgendein Polymerisationsprodukt des im großen Überschuß verwendeten Reagens.

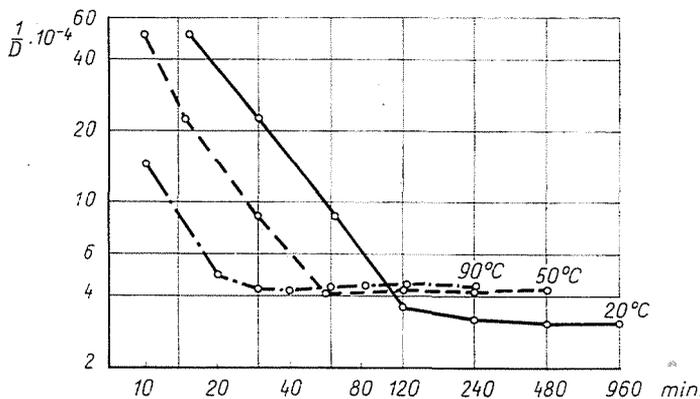


Abb. 5

Die Untersuchung verschiedener Lösungsmittel zeigte, daß die besten Ergebnisse nicht mit dem allgemein empfohlenen Toluol, sondern mit Zyklohexanon zu erzielen sind. Zwar ist der Verteilungskoeffizient nur wenig größer ($K_D = 2,8 \pm 0,1$), doch ist der endgültige Dekontaminationsfaktor um nahezu eine Größenordnung besser, denn der kristalline Niederschlag ist in Zyklohexanon löslich. So ist die in der Bi, Ca und CC Fraktion zurückbleibende Matrixaktivität von einer Größenordnung von 10^{-8} .

Der überwiegende Teil der Matrixaktivität befindet sich im Filtrat der alkalinen Reduktion. Die aus dem Schrifttum bekannten Reduktionen mit SO_2 , Na_2SO_3 oder Hydrazinsulfat geben selbst nach mehrmaliger Zugabe von Se-Träger bloß eine Dekontamination der Größenordnung von 10^3 , wobei sogar bei der optimalen Reduktion mit Salzsäure-Hydroxylamin nur eine Dekontamination von einigemale 10^3 erzielt werden konnte. Deshalb wurde die Reduktion mit gleichzeitiger Destillation kombiniert, wodurch die γ -spektroskopisch äußerst kritische Ge—As-Fraktion mit einem Dekontaminationsfaktor von etwa 10^4 — 10^5 abgetrennt werden konnte. Der Rückstand wurde nach Entfernung des ausgeschiedenen metallischen Selen in Gegenwart von Se-Trägern wiederholt reduziert, wodurch sich im S Niederschlag ein Dekontaminationsfaktor von einigemale 10^4 ergab, während in der darauffolgenden TI-Abscheidung mit Thionalid ein Wert von 10^6 angenähert wurde.

Die Bestimmung des As-Gehalts von hochreinem Se mittels Aktivierungsanalyse wird durch die $^{76}\text{Se}(n, p)^{76}\text{As}$ -Reaktion gestört und unterhalb eines gewissen As-Gehalts unmöglich gemacht. Die aus der (n, p)-Reaktion stammende ^{76}As -Aktivität kann im Prinzip berechnet werden, doch sind die Daten in der Literatur über den Wirkungsquerschnitt ziemlich widersprechend, indem Werte zwischen 0,11 und 16,5 mbarn angeführt werden. Außerdem muß bei der Bestrahlung zur Bestimmung des aktuellen, schnellen Neutronen-

flusses ein besonderer Standard verwendet werden, so daß dieser Weg nicht gangbar ist.

RÖHNSCH empfiehlt eine geistreiche Methode: wie aus Tabelle 1 ersichtlich, bilden sich durch (n, p)-Reaktionen aus natürlichem Selen fünf verschiedene As-Isotope, unter denen die ersten drei gut auszuwerten sind. Bei Bestrahlung unter gegebenen Bedingungen ist die absolute Aktivität der einzelnen As-Isotope von verschiedenen Faktoren abhängig, doch hängt das gegenseitige Verhältnis der Aktivitäten bloß von der Dauer der Bestrahlung ab.

Tabelle 1
Produkte der Se(n, p)As-Reaktion

Stabiles Isotop	Vorkommen	Wirkungsquerschnitt (mbarn)	Radioaktives Isotop	Wichtigere Energien (keV)	Halbzeit
^{74}Se	$0,87 \pm 0,03$	6,6	^{74}As	β : 910, 1510, 1360 γ : 595,8, 634,6, β^+	17,5 d
^{76}Se	$9,02 \pm 0,04$	0,7	^{76}As	β : 2410, 2970 γ : 559,2, 657,0 usw.	26,3 h
^{77}Se	$7,58 \pm 0,06$	1,7	^{77}As	β : 690 γ : 238,8, 249,7 usw.	39 h
^{78}Se	$23,52 \pm 0,04$	0,16	^{78}As	β : 4100 γ : 620, 700, 1310	91 m
^{80}Se	$49,82 \pm 0,04$	0,01	^{80}As	β : 5400, 6000 γ : 660, 800 usw.	15 s

Wenn man also stets im selben Kanal und gleichlang aktiviert, wird das Aktivitätsverhältnis $^{74}\text{As} : ^{76}\text{As}$ weder durch die Schwankungen des Neutronenflusses, noch durch kleine Änderungen der Energieverteilung beeinflusst. RÖHNSCH bestimmte daher die abgetrennte As Fraktion mit einem Geiger-Müller-Glockenzählrohr, wobei die weichere β -Strahlung von ^{77}As mit Al-Absorbent ausfiltriert wurde. Die resultierende Aktivität wurde etwa drei Wochen lang gemessen, und auf Grund der Zerfallskurve das $^{74}\text{As} : ^{76}\text{As}$ Verhältnis berechnet.

Mit Hilfe der Ge(Li)-Detektoren γ -Spektroskopie kann die Bestimmung viel schneller und genauer durchgeführt werden. Abb. 6 zeigt das γ -Spektrum der aus hochreinem Se abgetrennten As-Fraktion: die ^{76}As und ^{74}As Peaks sind von vergleichbarer Intensität und lassen sich gut auswerten.

Zur Bestimmung des Verhältnisses wurden zwei Se-Proben und As-Standard in derselben Kapsel und gleichzeitig aktiviert, wobei eine Probe und ein Standard in eine Cd-Kapsel mit 1,2 mm Wanddicke eingesetzt wurden.

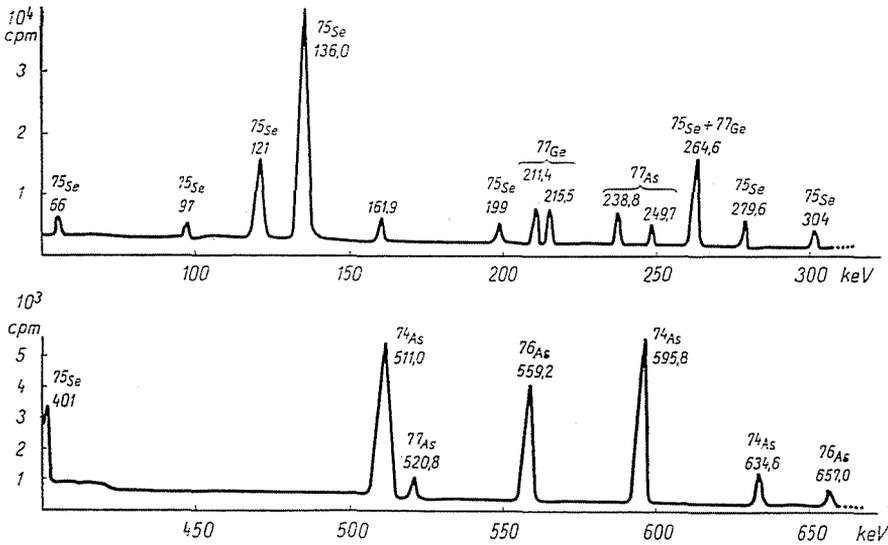


Abb. 6

Mit Hilfe des derart bestimmten Cadmium-Faktors kann die aus dem ursprünglichen As-Gehalt stammende ^{76}As -Aktivität berechnet werden. Nach Korrektur des effektiv gemessenen $^{74}\text{As} : ^{76}\text{As}$ -Verhältnisses mit diesem Wert wurde das für den gegebenen Kanal charakteristische echte As-Verhältnis erhalten. Wenn im weiteren die unbekanntes Proben im selben Kanal und eine gleiche Zeit lang aktiviert werden, kann auf Grund des As-Verhältnisses die ^{76}As -Aktivität korrigiert werden.

Unter diesen Versuchsbedingungen ($\Phi_{th} \sim 8 \cdot 10^{10}$, $\Phi_{sch} \sim 2 \cdot 10^{10}$) entspricht die aus der (n, p)-Reaktion stammende ^{76}As -Aktivität einem »scheinbaren« As-Gehalt von 2,16 ppm. Im Br-2 Reaktor in Mol ergab sie sich um nahezu eine Größenordnung niedriger (2,24 ppb), da dort das thermische/schnelle Neutronverhältnis bedeutend günstiger ist.

Mit dieser Methode können noch einige 10 ppb As-Verunreinigungen mit einem Fehler von $\pm 20\%$ bestimmt werden.

Schließlich sind in Tabelle 2 die mit dem beschriebenen Verfahren bestimmten Verunreinigungen einer aus Hoboken (Belgien) stammenden Selenprobe zusammengefaßt. Die in Spalte 2 angeführten Ergebnisse sind Durchschnittswerte aus vier Bestimmungen, während bei der Berechnung der Grenzempfindlichkeit unter Berücksichtigung von $\pm 20\%$ rel. Fehler, einer Meßzeit von 100 Minuten und der durchschnittlichen Matrix-Kontamination der gegebenen Fraktion nach Currie vorgegangen wurde. Die angegebenen chemischen Ausbeuten stellen Durchschnittswerte aus je fünf bis acht Bestimmungen mit Hilfe markierter Isotopen dar.

Tabelle 2

Element	Gefunden (ppb)	Grenzeempfindlichkeit (ppb)	Chemische Ausbeute %
Ag	130 ± 8	2,5	98 ± 0,5
As	~45	~30	94 ± 1,4
Au	0,08 ± 0,01	0,0015	97 ± 1,0
Bi	85 ± 7	13	90 ± 0,9
Ca	130 ± 16	10	80 ± 2
Cd	<3,4	3,4	95 ± 1,2
Co	1,5 ± 0,2	0,3	96 ± 1,2
Cr	65 ± 8	2,1	96 ± 1,4
Cu	160 ± 9	0,12	90 ± 0,7
Fe	565 ± 25	38	93 ± 1,2
Ga	<0,1	0,02	92 ± 2
Ge	2,3 · 10 ⁴ !	6,4	98 ± 0,4
Hg	78 ± 9	6	91 ± 0,8
In	~4	2	95 ± 1,2
Ir	2 ± 0,4	0,04	88 ± 2,1
Sb	17 ± 2,4	0,03	92 ± 1,3
Tl	<16	16	86 ± 4
Zn	75 ± 16	5	23 ± 0,4

Ich führte die experimentelle Arbeit mit dem Stipendium der International Atomic Energy Agency (Wien) im Kernchemischen Institut Gent durch. Auch an dieser Stelle spreche ich Herrn Professor Dr. J. Hoste für seinen wertvollen Beistand, ferner der Leitung der Chemischen Fakultät an der Technischen Universität Budapest, und der Ungarischen Atomenergie-Kommission, die meine Studienreise ermöglichten, meinen Dank aus.

Zusammenfassung

Zur Bestimmung von Spurenelementen in hochreinem Selen wird ein relativ schnelles und wirkungsvolles Trennverfahren beschrieben. Die in — aus analytischer Sicht günstigen — Gruppen abgetrennten verunreinigenden Elemente werden qualitativ und quantitativ mit Hilfe von Halbleiter-Gammaspektroskopie bestimmt.

Die Hauptmenge der Matrix-Aktivität wird mittels Reduktion bzw. mittels Solventextraktion entfernt.

Die die As-Bestimmung störende Se(n, p)As-Reaktion wird mit einer — auf der relativen Aktivitätsmessung der verschiedenen As-Isotopen beruhenden — »inneren Standard«-Methode kompensiert.

Mit Hilfe des Verfahrens können bei 100-stündiger Bestrahlung bis zu 18 Spurenelemente im 10⁻³—40 ppb Konzentrations-Bereich bestimmt werden.

Literatur

1. GUDDEN, B., LEBOVEC, K.: Z. Naturforschung **1**, 508 (1946).
2. HENISCH, H. K., SAKER, E. W.: Proc. Phys. Soc. Lond. (B) **65**, 149 (1952).
3. GOBRECHT, H., TAUSEND, A.: Z. Naturforschung **18a**, 745 (1963).

4. SWAIGINZEW, O. E., SCHAMAEW, V. I.: Sh. anal. Chimija **14**, 603 (1959).
5. SWAIGINZEW, O. E., SCHAMAEW, V. I.: Sh. anal. Chimija **15**, 325 (1960).
6. SCHAMAEW, V. I.: Radiochimija **2**, 624 (1960).
7. WILLIAMS, A. I.: Analyst **86**, 172 (1961).
8. YAJIMA, S., KAMEMOTO, Y., SHIBA, K.: Nippon Kagaku Jasshi **32**, 341 (1961). Chem. Abstr. **55**, 16 268 g.
9. OTWINOWSKY, W., ALLINA, Z.: Nukleonika **8**, 833 (1963).
10. RÖHNSCH, W.: Kernenergie **7**, 543 (1964).
11. RÖHNSCH, W.: Mikrochim. Acta **1164**, No. 6 (1964).
12. RÖHNSCH, W.: Mikrochim. Acta **10**, No. 1 (1965).
13. GOBRECHT, H., WERTHMANN, W. B., TAUSEND, A., BRATTLER, P., WILLERS, G.: Int. J. appl. Radiat. Isotopes **16**, 635 (1965).
14. WÖLFLE, R., HERPERS, V., HERR, W.: Z. anal. Chem. **233**, 241 (1968).
15. BALLAUX, C., DAMS, R., HOSTE, J.: Anal. Chim. Acta **37**, 164 (1967).
16. GEILMANN, W., WRIGGE, F. W.: Z. anorg. allg. Chemie **210**, 357 (1953).
17. DAMS, R., ADAMS, F.: Radiochim. Acta **10**, 1 (1968).
18. CURRIE, L. A.: Anal. Chem. **40**, 586 (1968).
19. HUMPHREYS, E. R.: Int. J. appl. Radiat. Isotopes **16**, 345 (1965).
20. BODE, H.: Z. anal. Chem. **143**, 182 (1954).
21. BODE, H.: Z. anal. Chem. **144**, 165 (1955).
22. BODE, H., NEUMANN, F.: Z. anal. Chem. **172**, 1 (1960).
23. STANTSEV, P.: Z. anal. Chem. **220**, 33 (1966).
24. HOSTE, J.: Anal. Chim. Acta **2**, 402 (1948).
25. CHENG, K. L.: Anal. Chem. **28**, 1738 (1956).
26. PARKER, C. A., HARVEY, L. G.: Analyst **87**, 558 (1962).
27. BARCZA, L., SOMMER, L.: Z. anal. Chem. **192**, 304 (1963).
28. HOSTE, J., GILLIS, J.: Anal. Chim. Acta **12**, 158 (1955).

Dr. László G. Kiss, Budapest XI., Budafoki út 8, Ungarn