

BESTIMMUNG VON ALUMINIUM UND EINIGEN HAUPT-UND SPURENELEMENTEN IM SCHILF DES NEUSIEDLERSEES DURCH NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE.

Elisabeth Hedrich

Atominstitut der österr.Universitäten, A-1020 Wien, Schüttelstr.115

dzt.: Bundesanstalt für chem.u.pharm.Untersuchungen, A-1090 Wien, Zimmermanng.3

1. Einleitung

Neutronenaktivierungsanalyse ist eine instrumentelle Elementaranalyse und liefert von sehr verschiedenen Materialien Ergebnisse von zahlreichen Elementen in den unterschiedlichsten Konzentrationsbereichen. Nur ganz wenige Elemente können nicht bestimmt werden, Matrixeffekte werden nur bei wenigen Ausnahmen beobachtet. Hier soll im besonderen auf die Möglichkeiten bei der Bestimmung von Haupt- und Spurenelementen in biologischem Material eingegangen werden und am Beispiel von Schilf aus dem Neusiedlersee die Leistungsfähigkeit der Methode gezeigt werden.

Vorerst soll das Prinzip der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) kurz skizziert werden. Proben werden möglichst ohne chemische Vorbehandlung dem Neutronenfluß eines Kernreaktors oder eines Neutronengenerators ausgesetzt. Dabei entstehen aus den stabilen Atomkernen unserer Probe durch Neutroneneinfang neue, meist instabile, also radioaktive Kerne, die bis auf wenige Ausnahmen Gammastrahlen emittieren. Auf Grund von Gammaenergie und Halbwertszeit können sie einem Nuklid und damit einem chemischen Element zugeordnet werden. Die Intensität der Gammastrahlen ist über viele Größenordnungen ein Maß für die Konzentration in der Probe. Durch Variieren von "Bestrahlungs-", "Abkling-" und Meßzeiten kann die Zahl der erfaßten Elemente stark erweitert werden. So wurden bei Pflanzen-Material am Atominstitut durch "Kurzzeitaktivierung", kurze Bestrahlungs-, Abkling- und Meßzeiten, u.a. folgende essentielle oder toxische Elemente nachgewiesen: Ca, Mg, K, Al, Mn, Na, V, Cl (1). Bei "Langzeitaktivierungen" sind neben einer Reihe biologisch wenig wirksamer Elemente vor allem Cr, Fe und Zn zu erwarten.

Die Messung der Gammastrahlen erfolgt an einem Gammaskpektrometer, das bei modernen Geräten aus einem hochreinen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Germaniumdetektor, Hochspannungsversorgung, Verstärker, Analog-Digital-Konverter und Vielkanalanalysator besteht. Je nach Meßbedingungen und Anforderungen muß hier ein entsprechend großer Aufwand bei der Konstruktion der einzelnen Teile geleistet werden. Besondere Probleme ergeben sich bei der Erfassung von kurzlebigen Nukliden bei hohen Zählraten, wie sie unmittelbar nach der Bestrahlung auftreten und auch bei unseren Proben beobachtet wurden. Eine spezielle, am Atominstitut entwickelte Meßanordnung (2,3) ermöglicht hier jedoch einwandfreie Messungen.

Bei der Bestimmung von Al, das neuerdings als vieldiskutiertes Phytotoxikum große Beachtung in der Öffentlichkeit erlangt hat, müssen Störreaktionen durch die im Periodensystem benachbarten Elemente Si und P berücksichtigt werden. In pflanzlichem Material treten beide oft in beträchtlichen Konzentrationen auf und daher ist eine Korrektur unerlässlich.

2. Experimentelles

2.1. Probennahme und Standards

Eine Schilfpflanze (Phragmites) aus der Bucht von Illmitz vom 25.7.1974 wurde von anhaftendem Schlamm gereinigt, in ihre Teile zerlegt, diese nochmals kurz, aber sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 105 °C getrocknet. Etwa 300 mg des trockenen Materials wurden in kleine Polyäthylenkapseln eingewogen und verschweißt. Für die Konzentrationsbestimmung wurden Standards aus p.a. bzw. ultrapur (Si) Reagentien in den gleichen Kapseln verschweißt.

2.2. Neutronenaktivierung und Gammaskpektrometrie

Die Proben wurden mit einer Rohrpost mit etwa 4 s Transferzeit in den TRIGA MARK II Reaktor des Atominstututs der österreichischen Universitäten befördert und 2 min bei einem Neutronenfluß von $2.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bestrahlt. Zur Korrektur von Störreaktionen bei Al mußten selbst hergestellte Borkarbidkapseln bei der Bestrahlung verwendet werden. Die Messung erfolgte nach etwa 3 min am FMS (Fast Measurement System) erst 2 min und unmittelbar anschließend 5 min.

Das FMS besteht aus einem 20% N-Typ Ge-Detektor mit einer Auflösung von 2.2 keV bei 1332 keV und einem schnellen Pulsverarbeitungssystem, das verlustfreies Messen von Gammaskpektren bei hohen Zählraten ermöglicht (2,3). Die Spektren wurden in einem Computer gespeichert und die manuell ausgewählten Gammalinien mit einem Gauss-fitting Programm (GRAF) (3) und einem vollautomatische Programm für Aktivierungsanalysen (ALCHEM) (4) ausgewertet.

2.3. Korrektur von Störreaktionen

Die Neutronen in einem Kernreaktor haben je nach ihrem "Lebenslauf" sehr verschiedene Energien und lösen somit auch verschiedene Kernreaktionen aus. Die bei der Uranspaltung frei werdenden Neutronen haben sehr hohe Energie und werden auf ihrem Weg durch Zusammenstöße mit anderen Atomkernen, hauptsächlich mit dem Wasserstoff des Kühlmittels Wasser, bis zum thermischen Gleichgewicht gebremst. Je nach ihrer Energie unterscheidet man niederenergetische "thermische" und höherenergetische "epithermische" Neutronen. Thermische Neutronen werden von den Atomkernen unter Emission von Gammastrahlen aufgenommen [Kurzformel: (n,γ)], während die epithermischen Neutronen andere Teilchen, wie Protonen, Alpha-Teilchen oder auch Neutronen aus dem Kern herausstoßen [Kurzformel: (n,p) , (n,α) , (n,n') , $(n,2n)$] können.

Bei den Schilfproben müssen solche Störreaktionen nur bei Al berücksichtigt werden: aus Al entsteht Al-28, das durch Aufnahme von einem thermischen Neutron gebildet wird [Kurzformel: $\text{Al-27}(n,\gamma)\text{Al-28}$]. Aus den benachbarten Elementen P und Si wird durch Reaktion mit epithermischen Neutronen ebenfalls Al-28 gebildet. Diese Reaktionen und die dadurch vorge-tauschten Al-Konzentrationen sind in Tab.1 zusammengefaßt.

Um hier korrigieren zu können, mußte zweimal bestrahlt werden: einmal ohne thermische Neutronenabschirmung, wobei Al-28 aus allen 3 Elementen entsteht und einmal mit einem Absorber für thermische Neutronen, wobei Al-28 nur aus den störenden Elementen Si und P erhalten wird. Wegen des starken Aufpralls beim Proben-transport in der Rohrpost wurde für die Transportkapsel eine mechanisch stabile Mischung aus einem Gießharz und Borkarbid als

Neutronenabsorber gewählt. Ergebnisse dieser Korrektur wurden im Detail bereits früher beschrieben (1).

Tab.1: Störreaktionen bei Al und vorgetäuschte Al-Konzentration

Stabiles Nuklid	Isotopenhäufigk. ‡	Kernreaktion	Produkt	Konz. in Pflanzen ppm	vorget. Al ppm
Al-27	100	n,y	Al-28	20 - 200 (5,6)	
Si-28	92.2	n,p	Al-28	1K - 10K* (5)	10 - 100
P-31	100	n,	Al-28	1K - 12K* (6,7)	3 - 40

* Schilf: 21.7K ppm Si (8), 1K - 3K ppm P (9).

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Gammaspektren

Zur Illustration werden hier die Gammaskpektren von der Wurzel- und von der Stengelprobe wiedergegeben (Abb.1a und b). Das unterschiedliche Linienmuster der beiden Proben und der Unterschied bei thermischer und epithermischer Aktivierung (Skalierung der Ordinate beachten) fällt auch ohne genaue Analyse auf.

Tab.2: Kurzzeitaktivierung von Schilf, Halbwertszeiten und wichtigste Gammalinie

Nuklid	Halbwertszeit	Energie der Gammalinien (keV)	Bestrahlung therm./epith.
Ca-49	8.72 m	3084 (4042)	therm.
Mg-27	9.46 m	1014 (844)	therm.
K -42	12.36 h	1525	therm.
Mn-56	2.58 h	1811 (847, 2113)	therm.
Na-24	14.96 h	1369 (2754)	therm.
V-52	3.75 m	1434	therm.
Al-28	2.246 m	1779	therm.+epith.
Cl-38	37.2 m	1642 (2168)	therm.
Br-80	17.6 m	616	epith.
I-128	25 m	443	epith.

Die Zuordnung der Linien erfolgte nach den Angaben in Tab.2 und zeigt bei thermischer Aktivierung bei der Wurzelprobe besonders intensive Linien von Al-28 (1779 keV), Na-24 (1369 keV) und die Doppellinie von Mg-27 + Mn-56 (844, 847 keV), bei der Stengelprobe zusätzlich noch Cl-38 (1642, 2168 keV). Diese Linien wurden in der Darstellung zum Teil abgeschnitten. Sie verursachen einen erhöhten Untergrund, sodaß kleinere Linien nicht mehr so deutlich zu sehen sind. Bei epithermischer Aktivierung ist die Gesamtaktivität um eine Größenordnung niedriger und im Spektrum sind die bei thermischer Aktivierung besonders intensiven Linien wesentlich kleiner, während die Linien von Br-80 (616 keV) und I-128 (443 keV) verstärkt hervortreten.

Für die quantitative Auswertung von Al wurde die 1.Messung, für die der anderen Elemente die 2.Messung herangezogen und mit den Programmen GRAF (3) und ALCHEM (4) bearbeitet.

3.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in Tab.3 zusammengefaßt und in Abb.2 dargestellt. Zusätzlich wurden auch die Konzentrationen im Sediment aus einer früheren Arbeit (8) herangezogen. Nachweisgrenze und Meßfehler hängen sehr stark von der Zusammensetzung der Probe ab und wurden daher nicht für jedes einzelne Element berechnet. Bei den höheren Linien im Spektrum ist aber bei NAA mit einem Fehler von etwa 5 - 10% zu rechnen. Bei Bedarf könnten jedoch die Bestrahlungs- und Meßzeiten für einzelne Elemente weiter optimiert werden.

Tab.3: Konzentration von Haupt- und Spurenelementen im Schilf des Neusiedlersees (Tr.gew.)

Element (Konz.)	Sediment (Seemitte)	Wurzeln	Sproß	Halm unten	Halm oben	Blatt
Ca ‰	14	1.35	n.n.	0.1	n.n.	0.27
Mg ‰	5.6	0.76	0.12	0.13	0.15	0.29
K ‰	1.15	1.17	2.94	1.53	0.68	2.25
Mn ppm	515	127	12.7	15.9	14.4	30
Na ppm	3600	6730	n.n.	3600	2730	n.n.
V ppm	48	5.7	n.n.	0.4	n.n.	n.n.
Al ppm						
korr.	39000	2070	86	280	19.5	99
unkorr.	-	2157	109	308	83	171
Korr.‰	-	4.7	27	10	326	73.4
Cl ‰	-	0.30	1.77	0.96	0.63	0.77
Br ppm	-	16	17	7.0	5.5	9.3
I ppm	-	3.7	0.8	0.5	n.n.	0.6

n.n. nicht nachgewiesen

Meßfehler: 5 - 10 ‰

Die Korrekturen bei Al waren sehr unterschiedlich, offenbar wegen der großen Änderungen im Verhältnis von Al zu P und Si und sind ebenfalls in Tab.3 angegeben. Um Anhaltspunkte für das Verhalten von Al im System See - Schilf zu geben, wird im Anhang ergänzend eine Abbildung über die Löslichkeiten von $Al(OH)_3$ aus einem größeren Werk wiedergegeben. Es ist aber unbedingt zu beachten, daß diese theoretischen Löslichkeiten nicht direkt auf den See übertragen werden dürfen, da sicher auch andere schwerlösliche Al-Verbindungen vorhanden sind, die im See- bzw. Schilfwasser andere Löslichkeiten zeigen.

In Abb.2 wird bei fast allen Elementen die starke Abnahme der Konzentrationen vom Sediment über die Wurzeln bis zum oberen Teil des Halmes und dann wieder eine Zunahme in den Blättern sehr deutlich. Na und K hingegen werden in Wurzeln bzw. Sproß angereichert und folgen dann den übrigen Elementen, Cl zeigt eine Konzentrationserhöhung zwischen Wurzeln und Sproß und Al zwischen Sproß und unterem Teil des Halmes.

Zusammenfassung

In Schilfproben des Neusiedler Sees vom 25.7.1974 wurden durch instrumentelle Kurzzeit-Neutronenaktivierungsanalyse die Elemente Ca (0.1 - 1.3 ‰), Mg (0.1 - 0.8‰), K (0.7 - 2.9‰), Mn (13 - 130 ppm), Na (2700 - 6700 ppm), V (0.4, 5.7 ppm), Al (20 - 2070 ppm), Cl (0.3 - 1.8‰), Br (5.5 - 17 ppm) und I (0.5 - 3.7 ppm) bestimmt. Zur Korrektur von Störungen durch die Kernreaktionen $Si-28(n,p)Al-28$ und $P-31(n, \gamma)Al-28$ bei der Al-Bestimmung mußte zusätzlich mit epithermischen Neutronen bestrahlt werden. Die Korrektur betrug 4.7 - 326 ‰.

Summary

In reed samples from Neusiedler See (Austria) from the 25.7.1974 the elements Ca (0.1-1.3 ‰), Mg (0.1 - 0.8‰), K (0.7 - 2.9‰), Mn (13 - 130 ppm), Na (2700 - 6700 ppm), V (0.4, 5.7 ppm), Al (20 - 2070 ppm), Cl (0.3 - 1.8‰), Br (5.5 - 17 ppm) und I (0.5 - 3.7 ppm) were determined by instrumental short time neutron activation analysis. The Al-value had to be corrected for the interfering elements Si and P by epithermal activation. The correction factor was 4.7 - 326 ‰.

Keywords

Short time neutron activation analysis, epithermal neutron activation, Phragmites (reed), Ca, Mg, K, Mn, Na, V, Al, Cl, Br, I.

Literatur

- (1) E.Hedrich, F.Grass, Determination of Aluminium and some main and trace elements in needles of Austrian pine trees. 5th Symposium on Environmental Radiochemical Analysis, Harwell, UK, 1 - 3 Oct.1986
- (2) G.P.Westphal, Real time correction of counting losses in nuclear puls spectroscopy, J.Radioanal.Chem., 70 (1982) 387
- (3) Th.Kasa, Neue Impulse für die Gamma-Spektrometrie bei sehr hohen Zählraten. Diss. TU Wien 1986
- (4) P.Schindler, ALCHEM, Programm zur Aktivierungsanalyse, AIAU- Report 80502 (1980)
- (5) A.Finck, Pflanzenernährung in Stichworten. Verlag F.Hirt 1969, Kiel
- (6) H.J.M. Bowen, Environmental chemistry of the elements. Academic Press 1974, p.92
- (7) A.Jungk, Toxikologie der Pflanzenernährung. Pflanzentoxikologie, Hrsg. B.Hock, E.Elstner; Mannheim, Wien, Zürich, Bibl.Inst. 1984
- (8) L.Rodewald-Rudescu, Das Schilfrohr. Binnengewässer, Hrsg. H.J.Elster u. W.Ohle, E.Schweizerbart'sche Verlagsbuchh., Stuttgart 1974
- (9) M.Dinka, Die Änderung des Elementgehaltes der Schilforgane während der Vegetationsperiode. BFB-Bericht 47, 197; Illmitz
- (10) E.Hedrich, Determination of layers in the sediment of Neusiedler See by neutron activation analysis. Mikrochim. Acta 1983 I, 1 - 22

T-IRR = 2 M, T-D = CA. 3 M, T-M₁ = 2 M, T-M₂ = 5 M

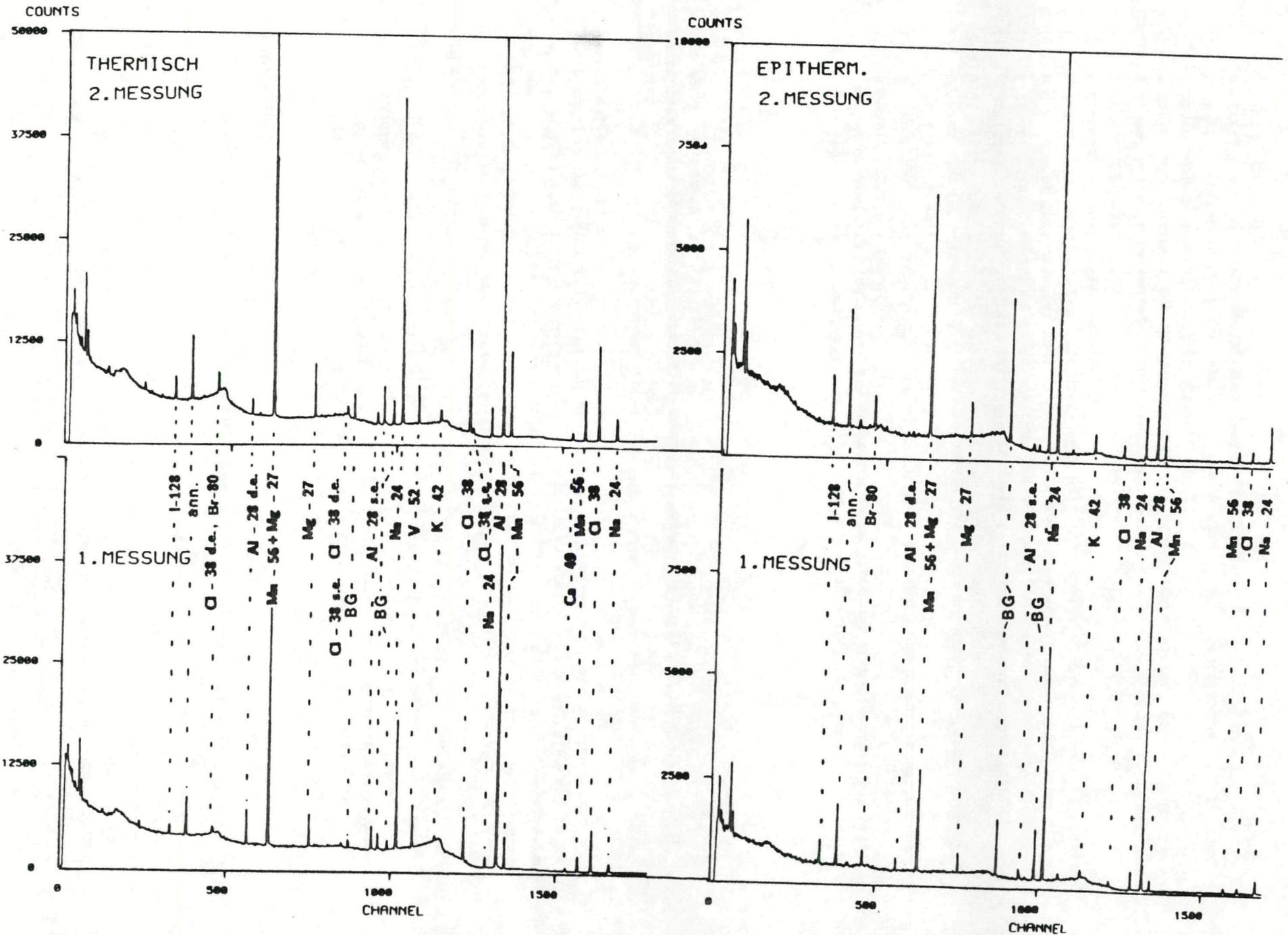


ABB. 1B: GAMMASPEKTREN VON SCHILF - HALM UNTEN

T-IRR = 2 M, T-D = CA. 3 M, T-M₁ = 2 M, T-M₂ = 5 M

- 131 -

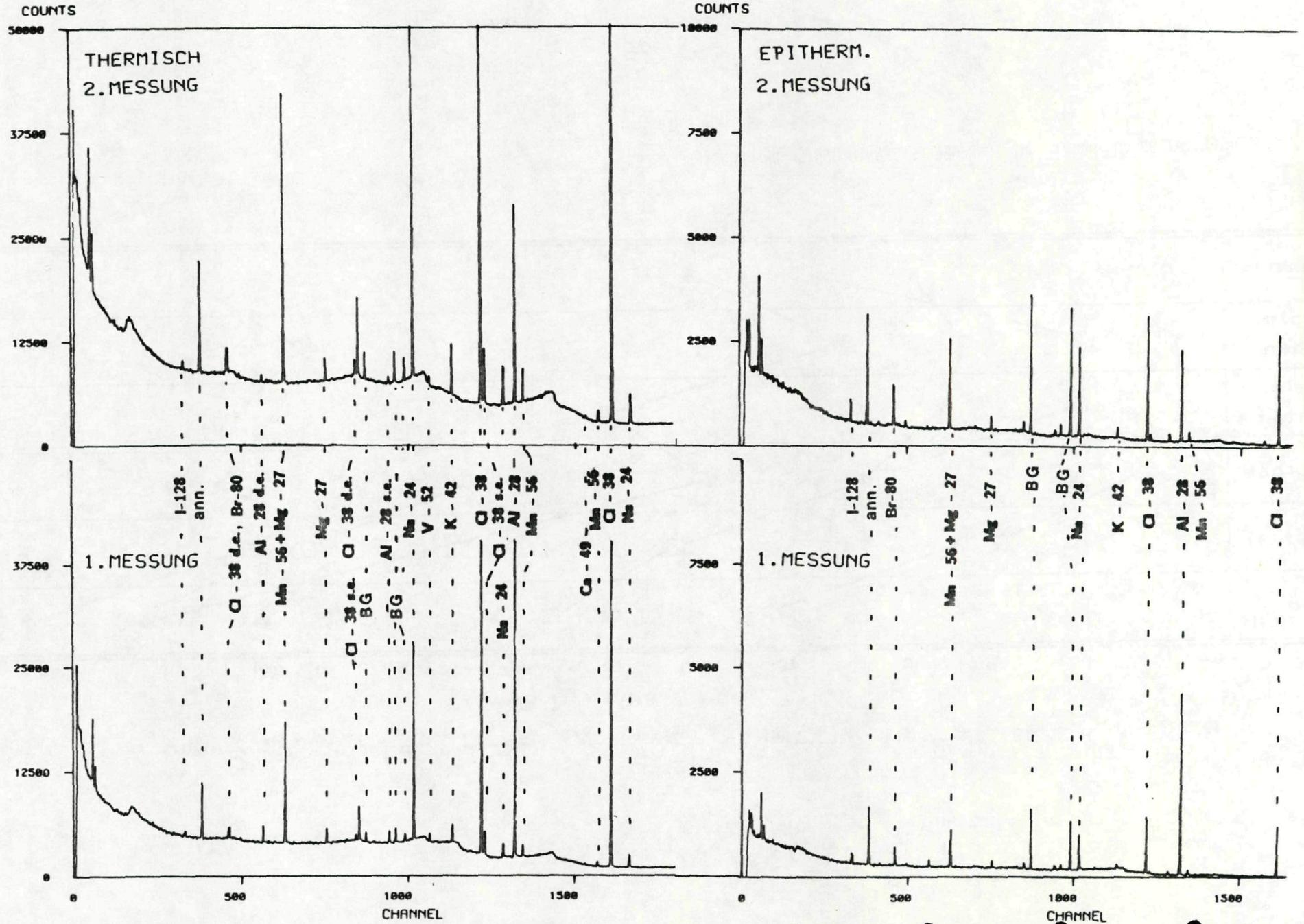
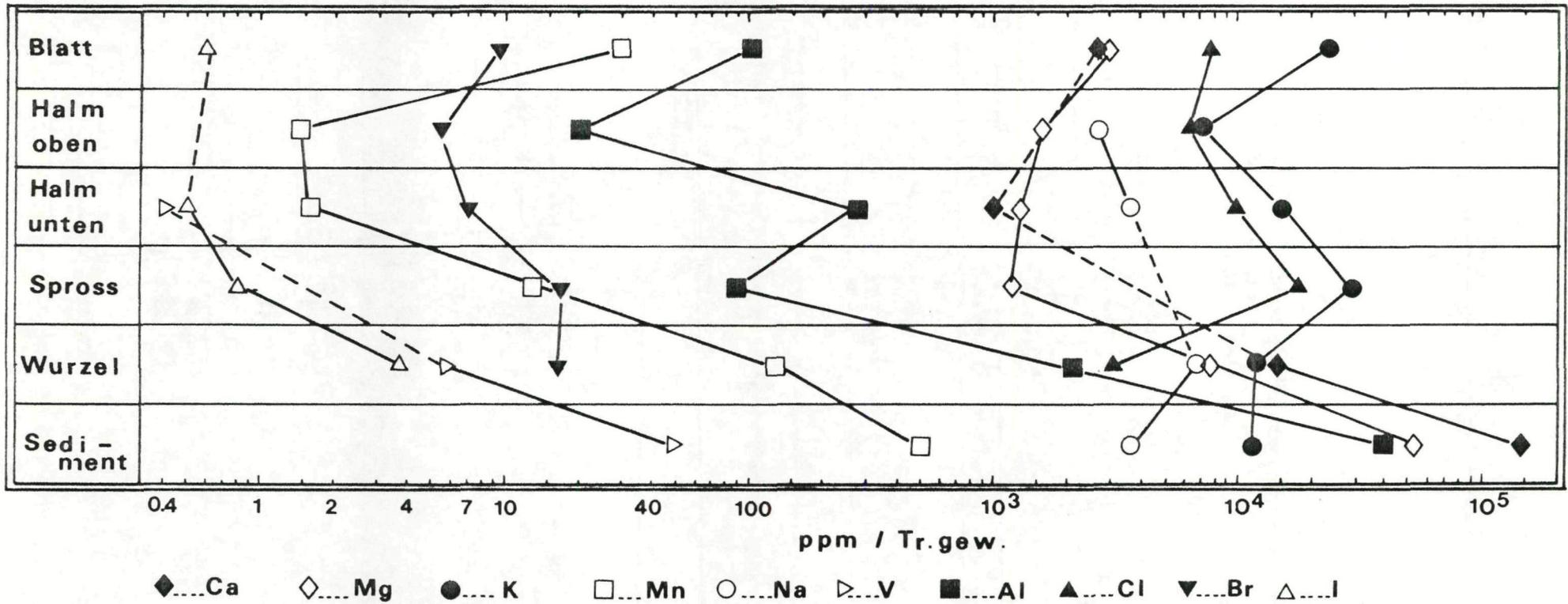


ABB. 2: KONZENTRATION VON HAUPT- UND SPURENELEMENTEN IM SCHILF DES NEUSIEDLERSEES



ANHANG: HYDROLYSE VON AL³⁺

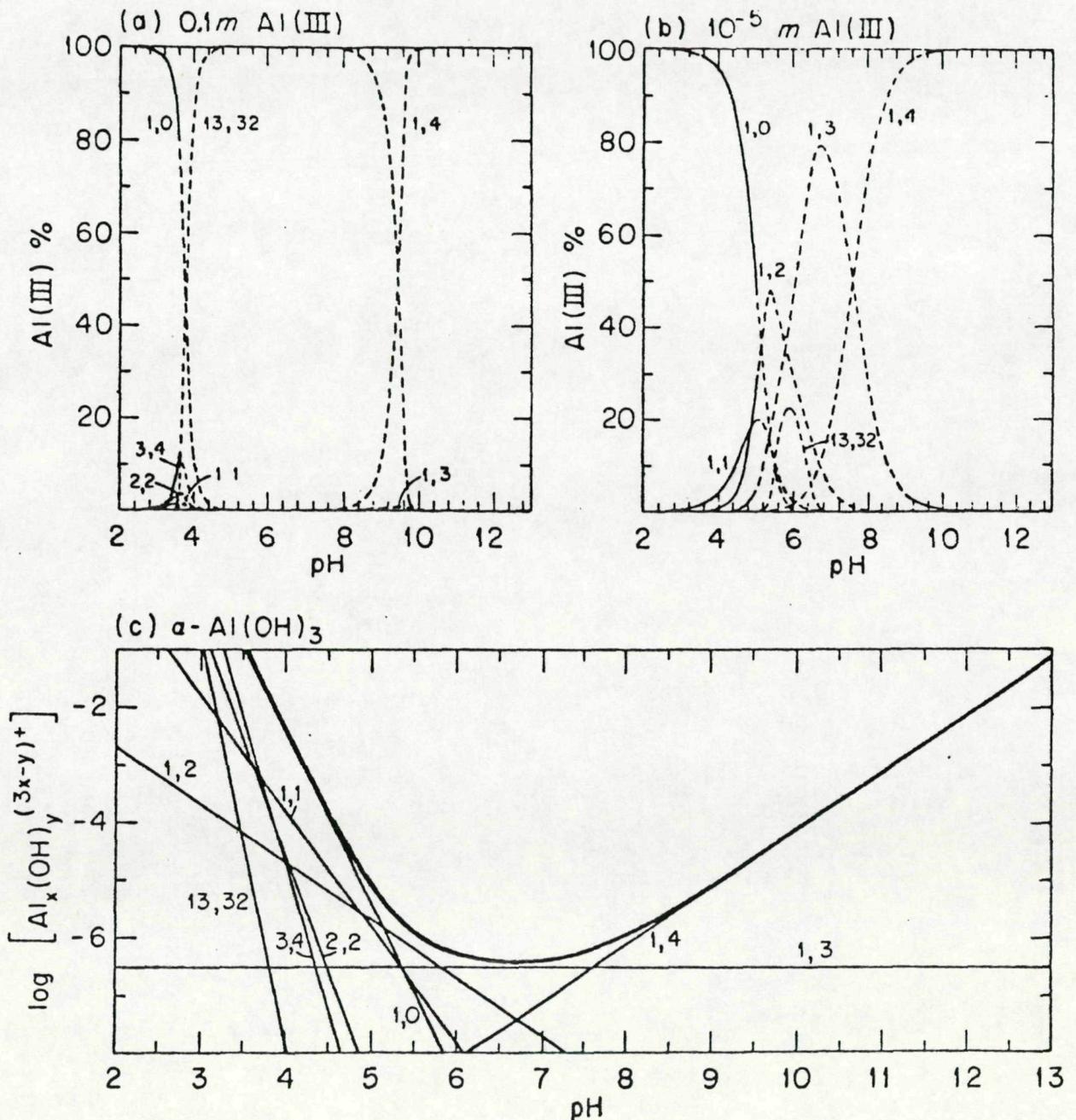
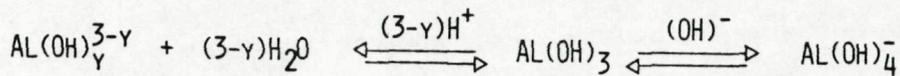


Fig. 6.4. Distribution of hydrolysis products (x,y) at $I = 1\text{ m}$ and 25° in (a) 0.1 m Al(III), (b) 10^{-5} m Al(III), and (c) solutions saturated with $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ (gibbsite). The dashed curves in a and b denote regions supersaturated with respect to $\alpha\text{-Al(OH)}_3$; the heavy curve in c is the total concentration of Al(III).

LIT.: CH. F. BAES, JR., R. E. MESMER, THE HYDROLYSIS OF CATIONS,
JOHN WILEY & SONS, NEW YORK 1976, p.122

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [BFB-Bericht \(Biologisches Forschungsinstitut für Burgenland, Illmitz 1](#)

Jahr/Year: 1987

Band/Volume: [63](#)

Autor(en)/Author(s): Hedrich E.

Artikel/Article: [Bestimmung von Aluminium und einigen Haupt- und Spurenelementen im Schilf des Neusiedlersees durch Neutronen-Aktivierungsanalyse 125-133](#)