

KFK-77

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

November 1961

KFK 77

Institut für Radiochemie

- M. Hollstein, H. Münzel: Anwendung der Graukeilmethode auf die Gamma-Spektroskopie
- Th. Schneider, H. Münzel: Zur Analyse einfacher und komplexer Gamma-Spektren
- D. Schulte-Frohlinde: Energieübertragung durch elektronische Prozesse bei strahlenchemischen Reaktionen organischer Moleküle in Lösung
- D. Geithoff, V. Schneider: Die Isolierung der Radionuklide ^{32}P , ^{35}S und ^{131}I aus bestrahlten Materialien und die Herstellung von kolloidalem Radiogold
- H. Schroeder: Radiochemische Bestimmung von Radionukliden im Wasser. Eine Zusammenstellung radiochemischer Analysenverfahren

KERNREAKTOR

Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.
Verwaltung der Zentralbücherei



KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.

KARLSRUHE

Internationale Monatsschrift für angewandte Atomenergie in Industrie, Landwirtschaft, Naturwissenschaften und Medizin unter besonderer Berücksichtigung der Medizinischen Strahlenbiologie sowie des Strahlenschutzes

Schriftleiter: Professor Dr. rer. nat. Dr. med. E. H. Graul, Marburg/L., Ockershäuser Allee 4 · Verlag G. Braun, Karlsruhe, Karl-Friedrich-Str. 14—18

KERNREAKTOR
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.
Verwaltung der Zentralbücherei

Anwendung der Graukeilmethode auf die Gamma-Spektroskopie

Von M. Hollstein und H. Münzel

Aus dem Institut für Radiochemie (Direktor: Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert) des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Einführung

Bei der Graukeilspektroskopie [1, 2] werden die verstärkten Ausgangsimpulse einer Szintillationssonde auf der Höhe ihrer Maxima verlängert. Die dadurch entstehenden Impulsdächer erscheinen auf einem Oszillographenschirm als waagerechte Linien, deren vertikaler Abstand von einer Ausgangslinie der γ -Energie proportional ist. Die Helligkeit eines Impulshöhenbereiches ist der Impulshäufigkeit in diesem Bereich proportional.

Betrachtet man daher den Oszillographenschirm durch einen Graukeil, so scheinen diese Bereiche auf einer der Impulshäufigkeit entsprechenden Länge der Schwärzung durch. Dabei ist die Intensitätsskala wegen des für die Lichtabsorption des Graukeils geltenden Lambertschen Gesetzes logarithmisch. Durch eine photographische Aufnahme wird die auftretende Intensitätsverteilung, d. h. das gesamte Spektrum, festgehalten. Mit der Graukeilmethode kann man demnach wie mit einem Vielkanalspektrometer γ -Spektren auch bei relativ geringen

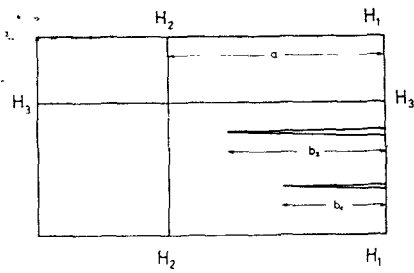


Abb. 1. Hilfslinien zur Ausrichtung und Eichung des Graukeils

Aktivitäten in kurzer Zeit aufnehmen. Sie ist daher z. B. zur Identifizierung kurzlebiger Radionuklide geeignet. In der vorliegenden Arbeit wird ihre Anwendungsmöglichkeit hinsichtlich der Energie- und Intensitätsbestimmung näher untersucht.

Arbeitsgrundlagen

Zur Vermeidung von Fehlern ist es notwendig, den Graukeil derart vor dem Oszillographenschirm anzubringen, daß seine Schwärzungsachse zu den Impulsdächern parallel verläuft. Ferner ist der Oszillographenschirm auf eventuell vorhandene Unebenheiten zu überprüfen. Voraussetzung zur Bestimmung der relativen und absoluten Aktivitätsraten ist eine Eichung des Graukeils. Sie kann dadurch erfolgen, daß man durch den nach Abb. 1 mit Hilfslinien (H_1 , H_2 und H_3) versehenen Keil mehrere Aufnahmen eines Impulses konstanter Amplitude und bekannter Frequenz (im folgenden als Testimpuls bezeichnet) herstellt, deren Belichtungszeiten sich um den Faktor t unterscheiden. Mit Hilfe der aus den vergrößerten Aufnahmen ermittelten Längen von a und b_1 bzw. b_2 läßt sich der dem Abstand der Linien H_1 und H_2 entsprechende Aktivitätsfaktor F einfach berechnen:

$$\lg F = \frac{a}{b_2 - b_1} \cdot \lg t.$$

Für die Lichtabsorption des Graukeils gilt mit den ungeschwächten bzw. geschwächten Intensitäten I_0 bzw. I_x , der Absorptionslänge d , dem Keilwinkel φ und dem Extinktionskoeffizienten α die Beziehung (vgl. Abb. 2):

$$I_1 = I_0 \cdot e^{-\alpha d_1} = I_0 \cdot e^{-\alpha \lg \varphi \cdot l_1} \quad (1)$$

Im photographischen Bild ergeben die im Abstand Δl auftretenden Intensitäten I_1 und I_2 einen Schwärzungsunterschied ΔS . Für die Gradation γ des Filmmaterials gilt nach Abb. 3 der Ansatz

$$\gamma = \text{tg } \varepsilon = \frac{\Delta S}{\ln I_1 - \ln I_2} \quad (2)$$

Durch Einsetzen von (1) folgt:

$$\Delta S = \gamma \cdot \alpha \cdot \text{tg } \varphi (l_2 - l_1);$$

$$\Delta l = \frac{\Delta S}{\gamma \cdot \alpha \cdot \text{tg } \varphi} \quad (3)$$

Die einem bestimmten Schwärzungsunterschied entsprechende Länge ist also dem Produkt aus Filmgradatation γ , Keilwinkel φ und Extinktionskoeffizienten α umgekehrt proportional. Da α und φ durch den benutzten Graukeil vorgegeben sind, läßt sich eine möglichst kontrastreiche Abbildung nur durch eine Steigerung des

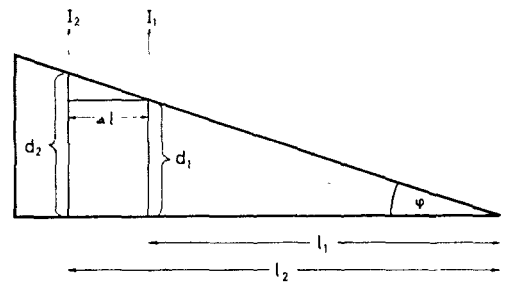


Abb. 2. Lichtabsorption im Graukeil

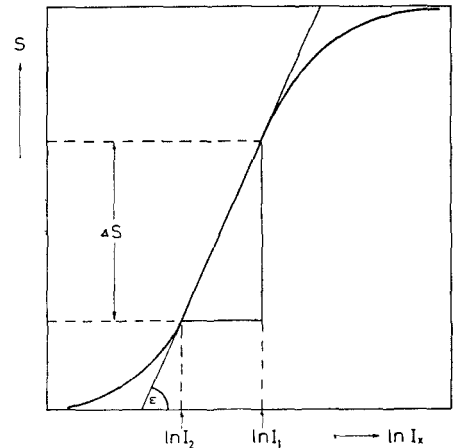


Abb. 3. Schwärzungskurve des Filmmaterials mit den Intensitäten nach Abb. 2 (schematisch)

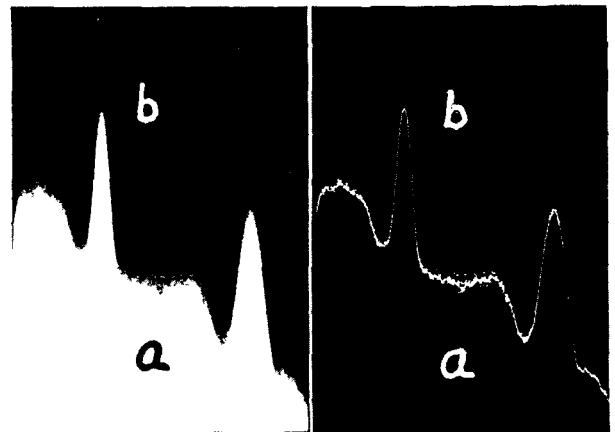


Abb. 4. Graukeilspetrum des ^{22}Na ; normales Positiv

Abb. 5. Graukeilspetrum des ^{22}Na ; Äquidensitiv zu Abb. 4

γ -Wertes erreichen, also durch die Verwendung von steilem Filmmaterial und hart arbeitendem Entwickler. Ein weiterer Kontrastgewinn ist mittels mehrmaligem, hartem Umkopieren oder durch das von E. Lau und W. Krug sowie von A. Rakow beschriebene Äquidensitivverfahren zu erzielen [3, 4].

Als Äquidensitiv bezeichnet man eine Linie oder Kurve, die den Verlauf gleicher Schwärzung im ursprünglichen Bild wiedergibt (vgl. Abb. 4 und 5). Sie wird bei diffuser Nachbelichtung eines noch nicht fixierten Positivs oder Negativs erhalten. Ihr Zustandekommen ist in Abb. 6 vereinfacht dargestellt. Durch Superposition der primären Schwärzungskurve (K_1) mit derjenigen der Nach-

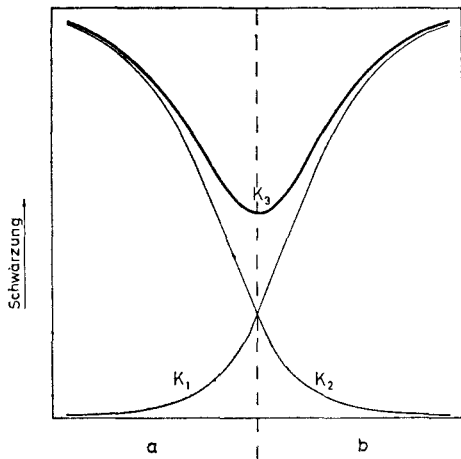


Abb. 6. Entstehung einer Äquidensite (schematisch)

belichtung (K_2) entsteht in der Übergangszone zwischen den Bereichen a und b ein ausgeprägtes Schwärzungsminimum (K_3). Dieses wird um so schmäler ausfallen, je härter das verwendete Photomaterial ist. Länge und Breite der Äquidensiten hängen außerdem von den Expositions- und Entwicklungsbedingungen ab. Es ist deshalb notwendig, Aufnahmen, die bei der Auswertung miteinander verglichen werden sollen, gemeinsam zu bearbeiten. Bei der Auswertung sind Kopien von Äquidensiten normalen Negativen bzw. Positiven vorzuziehen, da der Verlauf des Spektrums längs einer schmalen schwarzen Linie auf hellem Untergrund besser zu verfolgen ist als in einer Übergangszone von Hell nach Dunkel.

Zur Auswertung können die Äquidensiten unter einem Vergrößerungsapparat auf halblogarithmischem Papier nachgezeichnet oder auf Photopapier mit einkopiertem halblogarithmischem Netz vergrößert werden. Der Vergrößerungsmaßstab ist dabei so zu wählen, daß die beiden Hilfslinien H_1 und H_2 (vgl. Abb. 1) auf der verwendeten logarithmischen Skala den Faktor F ergeben. Das so hergestellte Bild kann zur Bestimmung der relativen Impulshäufigkeiten verwendet werden. Will man die absolute Impulshäufigkeit ermitteln, so muß in jeder Aufnahmeserie die Abbildung eines Testimpulses enthalten sein. Die möglichen Ablesefehler bei der Auswertung der Spektren werden mit steigendem γ -Wert verringert [siehe Gl. (3)]. Obwohl die Härte einer Abbildung mit der Anzahl der Kopien zunimmt, ist von zu häufigem Umkopieren abzuraten, da durch wachsenden Einfluß der Korngröße Verzeichnungen und somit zusätzliche Fehler auftreten.

Die Abbildungshelligkeit des Oszillographenschirmes muß je nach Halbwertszeit des zu messenden Nuklids und Stärke des Präparates so eingestellt werden, daß die benötigten Belichtungszeiten der Forderung nach ausreichender Schnelligkeit einerseits und einer annehmbaren Statistik andererseits gerecht werden. Diese Einstellung gibt zugleich die „Kanalbreite“ vor, mit der das Spektrum registriert wird. Bei Erhöhung der Abbildungshelligkeit wird das Dach eines jeden abgebildeten Impulses heller und breiter und somit die „Kanalbreite“ größer. Das Spektrum selbst entsteht durch eine Summierung der Lichtmengen, die von allen registrierten

Impulsen im gesamten Amplitudenbereich über die Länge der Belichtungszeit erzeugt werden. Eine Ermittlung der „Kanalbreite“ durch Ausmessen der Dachbreite eines Testimpulses ist wegen des kontinuierlichen Helligkeitsabfalls vom Zentrum des Daches zu seinen Rändern hin praktisch unmöglich.

Betrachtet man die Helligkeitsverteilung im Dach dieses Impulses als Normalverteilung und ersetzt die Fläche I_0 unter der Gauß-Kurve durch die eines Rechtecks mit den Seiten B und I_{\max} , so ist

$$B \cdot I_{\max} = B \cdot \frac{I_0}{\frac{\Delta_T}{2,36} \sqrt{2\pi}} \cong I_0 \quad (4)$$

Es folgt für die Beziehung zwischen „Kanalbreite“ B und Halbwertsbreite Δ_T des Testimpulses

$$B \cong \frac{\Delta_T}{2,36} \sqrt{2\pi} \quad (5)$$

Bei jeder Aufnahmeserie ist also eine Näherungsbestimmung der „Kanalbreite“ in einfacher Weise dadurch gegeben, daß man die Halbwertsbreite Δ_T eines Testimpulses ermittelt. Will man Spektren aus verschiedenen Aufnahmeserien miteinander quantitativ vergleichen, so ist trotz unterschiedlicher Helligkeitseinstellung am Oszillographenschirm eine Normierung mittels der Sheppard-Korrektur möglich [5, 6]. Dabei wird die korrigierte Halbwertsbreite Δ_k eines Photopeaks aus der experimentell bestimmten Halbwertsbreite Δ_e nach der Beziehung

$$\Delta_k^2 = \Delta_e^2 - K B^2 = \Delta_e^2 - K' \Delta_T^2 \quad (6)$$

erhalten.

Arbeitstechnik

Als Meßgerät diente ein Telefunken-Impulshöhenanalysator MS Str 531, als Kamera eine Exacta-Varex XV (1:2,8; 50 mm) mit Zwischenring. Der Abbildungsmaßstab betrug ca. 1:2. Die in Abb. 1 angedeuteten Hilfs- und Begrenzungslinien waren in eine dünne Plexiglasplatte eingeritzt. Diese wurde über dem Graukeil so in die Fassung eingeschraubt, daß die indirekt beleuchteten Linien parallel bzw. rechtwinklig zu den Rändern der Graukeilplatte verliefen. Das Festschrauben der Fassung über dem Oszillographenschirm erfolgte nach Ausrichtung der horizontalen Hilfslinie H_3 (siehe Abb. 1) auf die Längsachse des Testimpulses. Da diese Hilfslinie bei der späteren Auswertung unter Umständen stören kann, ist das Anbringen einer nach der Ausrichtung abwischbaren Linie zu empfehlen. Durch mehrere Aufnahmen des in verschiedenen Lagen vertikal verschobenen Testimpulses konnte festgestellt werden, daß eventuell vorhandene Unebenheiten in der Schirmebene der benutzten Oszillographenröhre keine merklichen Fehler ergaben. Zur Eichung des Graukeils wurde eine Serie von jeweils zwei Aufnahmen des Testimpulses mit Belichtungszeiten von 1 und 5 Minuten hergestellt. Die Auswertung der nach dem anschließend beschriebenen Verfahren erhaltenen Kopien ergab den Aktivitätsfaktor $F = 520 \pm 6$ bei einer Reproduzierbarkeit der Einzelablesungen von ca. $\pm 1\%$.

Als Filmmaterial diente Agfa „Agepe“-Dokumentenfilm. Er wurde nach Tankentwicklung (Perutz „Repro SR“, Temperatur 18°C , Entwicklungszeit 3 min) und Zuschneiden auf entsprechende Länge zunächst zweimal auf Dokumentenfilm des Formates DIN A 4 umkopiert (Perutz „Peruprint FO 1“, Entwickler „Repro SR“, 18°C , 3 min). Von der letzten dieser Kopien wurde eine Kontaktkopie hergestellt, die jedoch nach dem Entwickeln unter einer Glasplatte im Wasserbad diffus nachbelichtet, erneut entwickelt und erst dann fixiert wurde. Die Auswertung der so erhaltenen, im Format 24×36 mm vorliegenden Äquidensiten erfolgte ent-

weder durch Nachzeichnen auf halblogarithmischem Papier (Format DIN A 4 oder DIN A 3) nach vorherigem Umkopieren oder durch direkte Vergrößerung auf hartes Photopapier (Leonor „Megatyp“) mit einkopiertem halblogarithmischem Netz. Die Vergrößerung auf Photopapier erfordert etwas mehr Aufwand als das Nachzeichnen, ist jedoch unserer Meinung nach vorzuziehen. Bei vorsichtigem Trocknen der Vergrößerungen wurden keine Verfälschungen durch Verziehen der Gelatineschicht festgestellt. Die optimalen Belichtungszeiten für alle einzelnen Schritte des Kopierverfahrens sind durch Probestreifen zu ermitteln. Die Einstellung von Abbildungshelligkeit und Rasterbeleuchtung am Oszillographenschirm sowie die Wahl der Belichtungszeiten erfolgte nach Augenmaß und kann bei einiger Übung gut abgeschätzt werden.

Experimentelle Ergebnisse

Eine Überprüfung der Bestimmung der „Kanalbreite“ nach Seite 409 erfolgte am Spektrum des ^{110}Ag . Für den 0,67 MeV- und den 0,89 MeV-Peak wurden die absoluten Aktivitätsraten aus dem Graukeil- und dem Schreiberspektrum berechnet. Die entsprechenden Werte zeigten eine Übereinstimmung innerhalb von ca. 10%. Ferner wurden das Spektrum des ^{137}Ba und ein Testimpuls bei sechs verschiedenen Helligkeitseinstellungen aufgenommen. Die Auswertung der Aufnahmen ergab für die Konstante in der Sheppard-Korrekturformel [Gl. (6)] den Wert $K' = 2,3$. Unserer Erfahrung nach ist innerhalb des für die Praxis in Frage kommenden Helligkeitsbereiches eine Sheppard-Korrektur nicht notwendig, da sie die Größenordnung der Ablesefehler nicht überschreitet. Bei extremen Einstellungen der Abbildungshelligkeit ist die Korrektur jedoch zu empfehlen.

Zur Ermittlung des bei der Energiebestimmung auftretenden Fehlers diente eine Aufnahmeserie von insgesamt sechs Nukliden, wobei jedes Spektrum sechsmal mit Belichtungszeiten von 0,25, 0,30, 1, 2, 4 und 8 Minuten aufgenommen wurde.

Der mittlere Fehler der einzelnen Energieablesungen betrug $\pm 0,5$ bis $\pm 1,9\%$ (siehe Tabelle). Die Standardabweichung der Mittelwerte von der mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechneten Eichgeraden betrug $\pm 1,0\%$ für einen Energiebereich von 0 bis 1,8 MeV.

Da sich die Aufnahmeserie über einen Zeitraum von ca. 3 h erstreckte, sind in den angegebenen Fehlern auch jene enthalten, welche durch eine zeitliche Änderung der Geräteeigenschaften entstehen können.

Der bei einer relativen Intensitätsbestimmung auftretende Fehler konnte ebenfalls aus dieser Aufnahmeserie ermittelt werden. Das Verhältnis der gemessenen Impulszahlen weicht im Mittel um etwa $\pm 7\%$ von dem entsprechenden Verhältnis der Belichtungszeiten ab.

Zur Anwendung des beschriebenen Verfahrens auf die Praxis wurden Graukeilspektren folgender Nuklide mit

Einzelpräparaten annähernd gleicher Aktivität aufgenommen: ^{22}Na , ^{54}Mn , ^{207}Bi , ^{137}Cs und ^{110}Ag , außerdem mit Summenpräparaten: $^{22}\text{Na} + ^{54}\text{Mn}$ und $^{207}\text{Bi} + ^{137}\text{Cs} + ^{54}\text{Mn}$. Die Aktivitäten der in den Summenpräparaten enthaltenen Komponenten entsprachen denen der Einzelpräparate. Die Belichtungszeit betrug bei jeder Aufnahme 2 min.

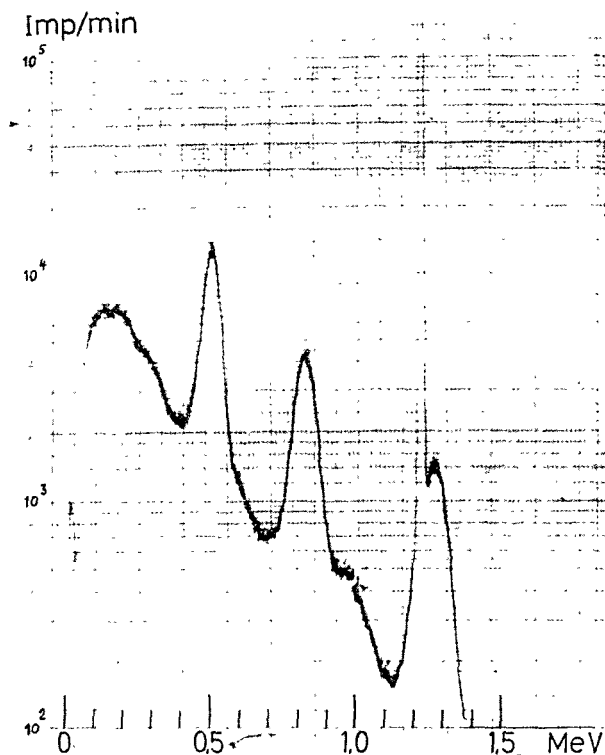


Abb. 7. Graukeilspektrum von $^{22}\text{Na} + ^{54}\text{Mn}$

Von der Summenkurve des Zweikomponentengemisches (Abb. 7) wurde durch graphische Subtraktion nach Abzug des Nulleffekts einmal das ^{54}Mn - und einmal das ^{22}Na -Spektrum abgezogen. Die resultierenden Kurven sind zum Vergleich mit den Originalspektren des ^{22}Na bzw. ^{54}Mn in die Abb. 9 bzw. 10 übertragen. Analog wurde mit dem Dreikomponentengemisch (Abb. 8) verfahren: die nach Abzug der Spektren des ^{207}Bi und ^{137}Cs (jeweils um den Nulleffekt korrigiert) erhaltene Kurve ist ebenfalls in Abb. 10 wiedergegeben. Wie ersichtlich, stimmen die durch graphische Subtraktion aus dem Zweikomponentengemisch erhaltenen Spektren recht gut mit den entsprechenden Einzelspektren überein. Im Maximum der einzelnen Peaks treten Abweichungen bis zu 5% auf. Die Übereinstimmung ist selbst nach Subtraktion aus einem Dreikomponentengemisch noch zufriedenstellend, obwohl die Abweichungen durch Fehlerfortpflanzung größer werden. Im Maximum des ^{54}Mn -

Tabelle Mittlerer Fehler f der Einzelablesungen bei der Energiebestimmung

MeV	0,279	0,511	0,662	0,840	0,908	1,173	1,277	1,333	1,853
Nuklid	^{203}Hg	^{22}Na	^{137}Cs	^{54}Mn	^{88}Y	^{60}Co	^{22}Na	^{60}Co	^{88}Y
f [%]	$\pm 1,2$	$\pm 1,9$	$\pm 0,6$	$\pm 1,0$	$\pm 0,9$	$\pm 0,8$	$\pm 1,1$	$\pm 0,5$	$\pm 0,6$

Peaks liegt der hier erhaltene Aktivitätswert um ca. 11 % zu niedrig. Der punktiert gezeichnete Kurventeil wurde abgeschätzt, da eine eindeutige Festlegung des Kurvenverlaufes durch die Ungenauigkeit der Werte dieses Be-

reichs nicht möglich war. Sie beruht auf den geringen Aktivitätsdifferenzen zwischen den 0,57 MeV- bzw. 0,66 MeV-Peaks des ^{207}Bi bzw. ^{137}Cs und der Summenkurve.

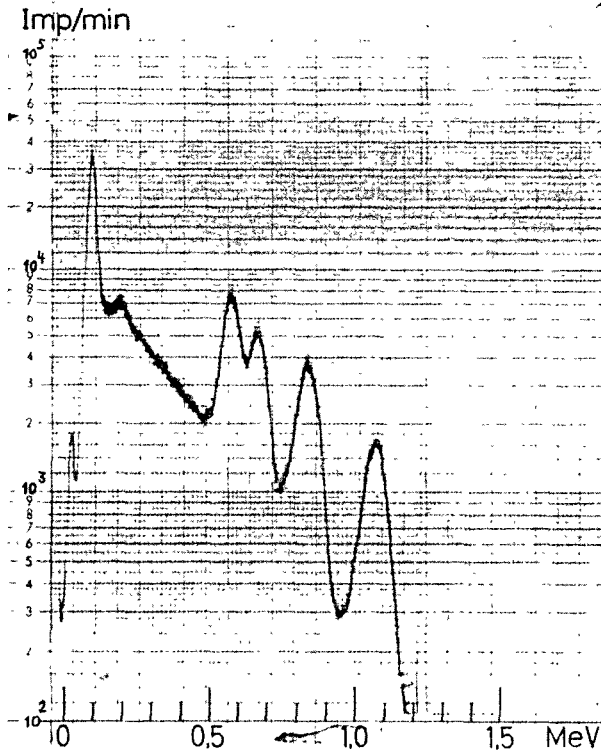


Abb. 8. Graukeilspektrum von $^{207}\text{Bi} + ^{137}\text{Cs} + ^{54}\text{Mn}$

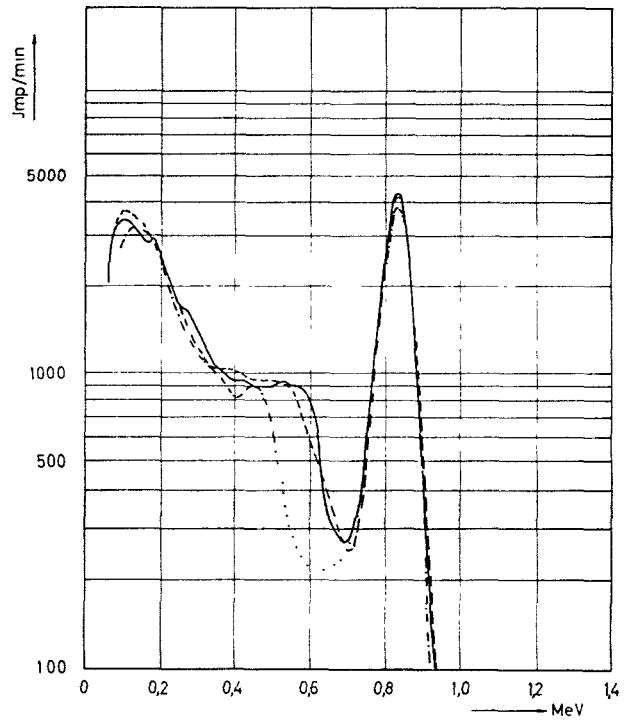


Abb. 10. Graukeilspektrum des ^{54}Mn . — Originalspektrum; - - - Abweichungen nach Subtraktion aus einem Zweikomponentengemisch (Abb. 7); - · - · Abweichungen nach Subtraktion aus einem Dreikomponentengemisch (Abb. 8)

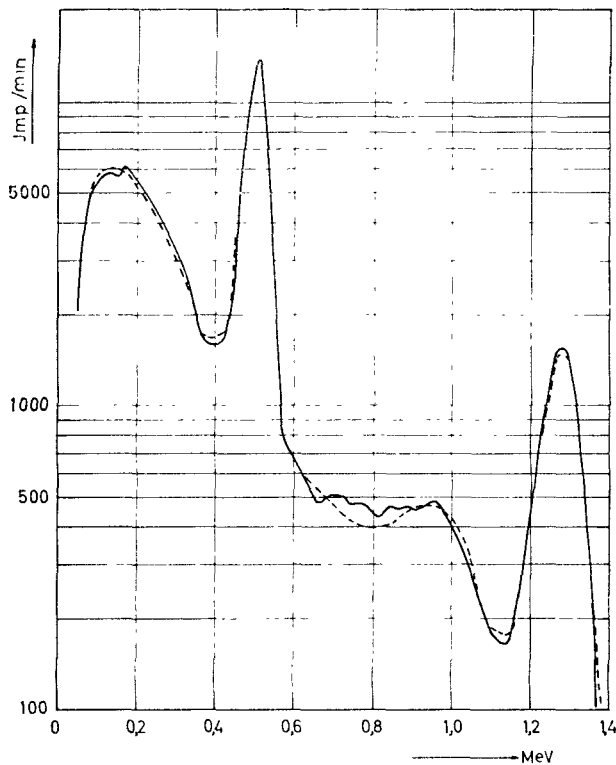


Abb. 9. Graukeilspektrum des ^{22}Na . — Originalspektrum; - - - Abweichungen nach Subtraktion aus einem Zweikomponentengemisch (Abb. 7)

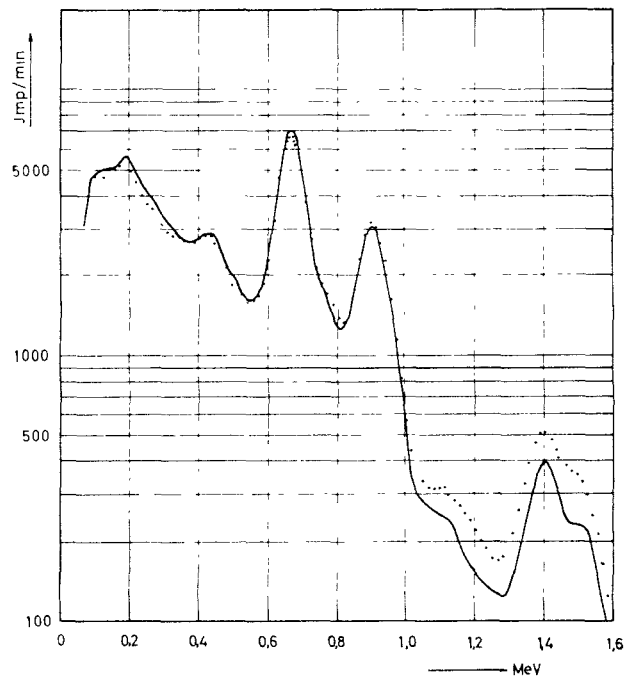


Abb. 11. Spektrum des ^{110}Ag . — Graukeilspektrum; ····· Schreiberpektrum (Einkanalverfahren)

Das Spektrum des ^{110}Ag wurde unter gleichen Bedingungen über den Schreiber des Einkanalimpulshöhenanalysators registriert und mit dem auf absolute Zählraten geeichtes Graukeilspektrum in Abb. 11 übertragen. Die Peak-Maxima bei 0,67 und 0,89 MeV differieren um ca. 5%. Für den weniger intensiven Peak bei 1,4 MeV jedoch um ca. 25%. Unter Berücksichtigung der Schreiber- und Übertragungsgenauigkeit ist die Übereinstimmung von Graukeil- und Schreiberspektrum zumindest bei Impulsraten über 1000 Imp/min zufriedenstellend.

Literatur

- [1] Bernstein W., Chase R.L. und Schardt A.W.: Rev. Scient. Instr. 24, 437 (1953)
- [2] Schulz J.: „Graukeilspektroskopie mit dem Impulshöhenanalysator MS Str 531“, Werkschrift Telefunken
- [3] Lau E. und Krug W.: „Die Äquidensitometrie“, Akademie-Verlag, Berlin 1957
- [4] Rakow A.: Atomkernenergie 5, 91 (1960)
- [5] Connally R. E. und Leboeuf M. B.: Analytical Chemistry 25, 1095 (1953)
- [6] Rider P. R.: „Statistical Methods“, John Wiley and Sons, London 1939

Anschrift der Verfasser: Dipl. Chem. Martin Hollstein, Dr. rer. nat. Helmuth Munzel, Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe, Weberstr. 5

Anwendung der Graukeilmethode auf die γ -Spektroskopie

Es wurde die Anwendungsmöglichkeit der Graukeilmethode zur Energie- und Intensitätsbestimmung von γ -Strahlen untersucht. Das beschriebene Verfahren ermöglicht es, bei einfachen Spektren und Aufnahmezeiten von wenigen Minuten, Energien mit einem mittleren Fehler von $\pm 1\%$, relative und absolute Aktivitätsraten mit Abweichungen $< \pm 10\%$ zu bestimmen. Die Genauigkeit der Methode wird in vielen Fällen auch dann noch ausreichen, wenn mehrere Photolinien in einem Spektrum quantitativ bestimmt werden sollen.

Use of the Gray Wedge-Method in γ -Spectroscopy

The use of gray wedge-spectroscopy for the determination of energy and intensity of γ -rays was investigated. The procedure described here permits the determination of energies and of relative or absolute intensities with a standard deviation of $\pm 1\%$ and $< \pm 10\%$, respectively, in simple spectra with exposure times of a few minutes. The accuracy of the method should still be sufficient even if one has to determine several photopeaks in a single spectrum.

Application de la méthode au coin gris à la spectroscopie- γ

La possibilité d'application de la méthode au coin gris à la spectroscopie- γ en vue de déterminer l'énergie et l'intensité a été examinée. Pour des spectres simples le procédé décrit permet de déterminer les énergies avec une erreur moyenne de $\pm 1\%$ et les taux d'activité relatifs et absolus avec des variations de moins que $\pm 10\%$. La précision de la méthode suffira même dans bien des cas où plusieurs raies d'un spectre sont à déterminer de façon quantitative.

Zur Analyse einfacher und komplexer Gamma-Spektren

Von Th. Schneider und H. Münzel

Aus dem Institut für Radiochemie
(Direktor: Prof. Dr. W. Seelmann-
Eggebert) des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Einführung

Ziel der γ -Spektroskopie ist es, die von einem Nuklid oder von einem Nuklidgemisch emittierten γ -Linien ihrer Energie und Intensität nach zu bestimmen. Geschieht dies mit Hilfe der Szintillationsspektrometer, so wird sich mitunter die Analyse der erhaltenen Impulsspektren — insbesondere bei Mehrlinienspektren — wegen des komplexen und statistischen Charakters des Nachweismechanismus komplizieren.

Spektriform

Wechselwirkung mit der Materie. Die Szintillationsmethode [1, 2, 3, 4, 5, 6] gründet auf der Wechselwirkung von γ -Quanten mit einem Phosphor. Eine Wechselwirkung von γ -Strahlung mit Materie kann als Photoeffekt oder als Comptoneffekt erfolgen; bei γ -Energien oberhalb 1,02 MeV (ausgeprägter jedoch erst ab 2 MeV) tritt dazu noch die Paarbildung (die kohärente Streuung braucht in diesem Zusammenhang nicht berücksichtigt zu werden).

Der Photoeffekt sollte im Spektrum der Ausgangsimpulse des Photoelektronenvervielfachers eine einzige Linie liefern, die bei Energien von 30 bis 150 keV noch von einer Satellitenlinie (escape peak) begleitet ist [1, 2]. Die Paarbildung läßt eine Gesamtabsorptionslinie und zwei Satellitenlinien (bei um 0,51 bzw. 1,02 MeV niedrigerer Energie) erwarten. Dagegen liefert der Comptoneffekt im Impulsspektrum keine Linie, sondern ein Kontinuum, das nach der Theorie mit einer diskreten Maximalenergie (entsprechend der 180° -Comptonstreuung) einsetzen und sich nach Null zu erstrecken müßte.

Streuereffekte und Energieauflösung. Dieses ideale Impulsspektrum wird aber vom experimentellen Spektrum

nicht erreicht, weil ihm wegen des statistischen Charakters des Nachweismechanismus [1, 2, 3, 4, 5] eine Streuerverteilung aufgeprägt wird.

Darüber hinaus zeigt das experimentelle Impulsspektrum für den Photopeak eine höhere Intensität, als von der Theorie her zu erwarten ist; Ursache hierfür ist die im Phosphor erfolgende Absorption eines Teiles der (im Phosphor) comptongestreuerten Quanten; man spricht deshalb oft auch vom Gesamtabsorptionspeak. Schließlich werden im experimentellen Impulsspektrum durch die 180° -Rückstreuung von der Umgebung (Abb. 1), ferner durch die Pb-Röntgenlinie, wenn keine „gestufte Pb-Abschirmung“ (graded shield) [7] verwendet wird und — bei Energien oberhalb 1,02 MeV — durch das Auftreten der 0,51 MeV-Vernichtungsstrahlung „Fremd-

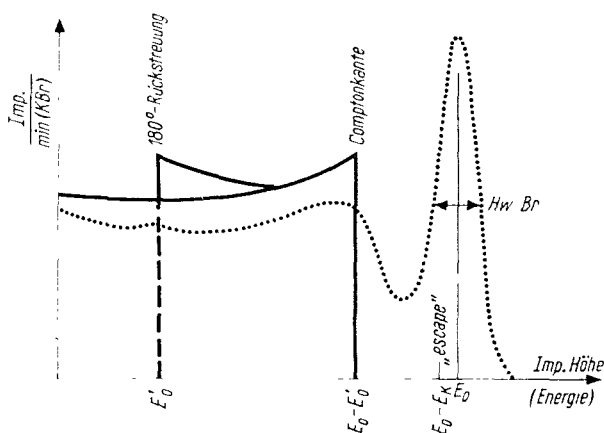


Abb. 1. Energieverteilung der im Phosphor absorbierten Quanten (—) und Impulshohenspektrum (...).
 E_0 = Energie des γ -Quants,
 $E_0 - E_0'$ = Comptonkante,
 E_K = Jod-K α -Linie

aktivitäten“ registriert, die dann das echte Spektrum verfälschen. Die zuletzt genannten Streueffekte lassen sich aber mit Hilfe einer günstig gewählten Meßanordnung weitestgehend vermeiden [7].

Zerfallsschema. Schließlich sind noch die von der Art des radioaktiven Zerfalls her bedingten, formgebenden Momente zu berücksichtigen. So sind mitunter beim Auftreten eines γ , γ -Kaskadenübergangs neben den diskreten Einzellinien noch die sog. Koinzidenzsummenlinien zu finden. Ferner tritt bei β^+ -Strahlung im γ -Spektrum die 0,51 MeV-Vernichtungslinie auf. Mit dem β^- -Zerfall allgemein ist stets auch eine kontinuierliche Bremsstrahlung (kontinuierlicher γ -Untergrund) verbunden (man wird deshalb bestrebt sein, als β^- -Absorber möglichst Materialien mit kleiner Ordnungszahl zu wählen) [7, 10, 24]. Bei Konversion eines γ -Übergangs und beim K-Einfang tritt im γ -Spektrum die charakteristische Röntgenlinie auf.

Quantitative Bestimmung einzelner γ -Linien über den Gesamtabsorptionspeak

Intensitätsbestimmung

Wegen seiner relativ geringen Beeinträchtigung durch Fremdstreueffekte wird sich eine quantitative Bestimmung der γ -Intensität vorzüglich auf den Gesamtabsorptionspeak stützen. Dabei wird aus dem aufgenommenen Impulsspektrum die Größe des Gesamtabsorptionspeaks ermittelt, die in einem bestimmten Verhältnis zur absoluten γ -Emissionsrate steht, welche ihrerseits wiederum proportional ist der γ -Zerfallsrate bzw. der (absoluten) Zerfallsrate. Daß man zwischen γ -Emissionsrate, γ -Zerfallsrate und (absoluter) Zerfallsrate streng zu unterscheiden hat, sei am Beispiel des ^{137}Cs gezeigt [2] (Abb. 2).

Der Gesamtabsorptionspeak ist über die Peak-Ansprechwahrscheinlichkeit und die Geometrie (Quelle/Szintillator)

proportional der γ -Emissionsrate. Diese liegt aber wegen der Konvertierung des $^{137\text{m}}\text{Ba}$ -Übergangs um 11,8% unter der Bildungsrate des angeregten Zustandes. Um die (absolute) Zerfallsrate des Nuklids zu erhalten, ist es notwendig zu wissen, daß nur 92% des Gesamtzerfalls über den angeregten Zustand ablaufen.

Die Fläche des Gesamtabsorptionspeaks läßt sich wegen der schon erwähnten Vielfachprozesse im Phosphor nicht direkt aus der γ -Emissionsrate berechnen. Man hat daher versucht, die Ansprechwahrscheinlichkeit für die Gesamtabsorption mit Hilfe der Monte-Carlo-Methode [8] oder auf experimentellem Weg [9] quantitativ zu ermitteln.

Meist bestimmt man die Peak-Ansprechwahrscheinlichkeit ε_p aus der bekannten γ -Emissionsrate über das experimentell erhältliche „peak-to-total-Verhältnis“ P und die rechnerisch zugängliche Gesamtansprechwahrscheinlichkeit ε_t :

$$\varepsilon_p = P \cdot \varepsilon_t ;$$

$$P = \frac{n_{\text{peak}}}{n_{\text{total}}} = \frac{(\text{Fläche unter Gesamtabsorptionspeak})}{(\text{Fläche unter Peak} + \text{Kontin.} - 180^\circ \text{ Rückstr.})}$$

Für die Beziehung zwischen der γ -Emissionsrate n_0 und der Fläche unter dem Gesamtabsorptionspeak gilt dann:

$$n_0 = \frac{n_t}{\varepsilon_t \cdot \Omega} = \frac{n_p}{\varepsilon_p \cdot \Omega} = \frac{n_p}{\varepsilon_t \cdot \Omega} \cdot P ;$$

$$\Omega = \text{Raumwinkel.}$$

P ist abhängig von der γ -Energie und von der Größe und der Form des Phosphors, dagegen ändert es sich nur wenig mit dem Abstand Quelle/Phosphor. Ein großer Kristall liefert zwar einen hohen P -Wert, ergibt aber auch eine hohe Nullrate. Mit Rücksicht darauf sollte die Größe der benutzten Kristalle auf die zu bestimmende γ -Energie und evtl. auf das spezielle Meßproblem abgestimmt werden [34, 35, 36]. Bis zu einer γ -Energie von etwa 400 keV spielt die Kristallgröße keine wesentliche Rolle; wegen des geringen Untergrundes wird man einem kleinen Kristall (z. B. 1 inch \times 1 inch) den Vorzug geben.

Daten über die von der Phosphorgröße abhängigen Gesamtansprechwahrscheinlichkeiten ε_t finden sich verstreut in der Literatur, so bei:

Crouthamel [2], der Werte für $\Omega \cdot \varepsilon_t$ (source intrinsic efficiency) tabelliert. Heath [7] verzeichnet ebenfalls $\Omega \cdot \varepsilon_t$ -Werte, schreibt allerdings dafür nur $\varepsilon_t = \text{total absolute detection efficiency (for the source detector geometry used)}$. Bei Lazar [10] sind $\varepsilon_t = \frac{n_t}{n_0} \cdot \Omega$ als total intrinsic efficiency, bei Mott und Sutton [5] als total detection efficiency und bei Stanford und Rivers [11] als detection efficiency aufgeführt.

Die Größe des Gesamtabsorptionspeaks kann erhalten werden entweder durch Ausplanimetrieren oder über das Produkt aus Höhe \times Halbwertbreite \times 1,07 (1,07 wegen Normalverteilung).

Da bei Spektrenmessungen stets nur mit endlich kleinen Kanalbreiten gearbeitet werden kann, mißt man eine

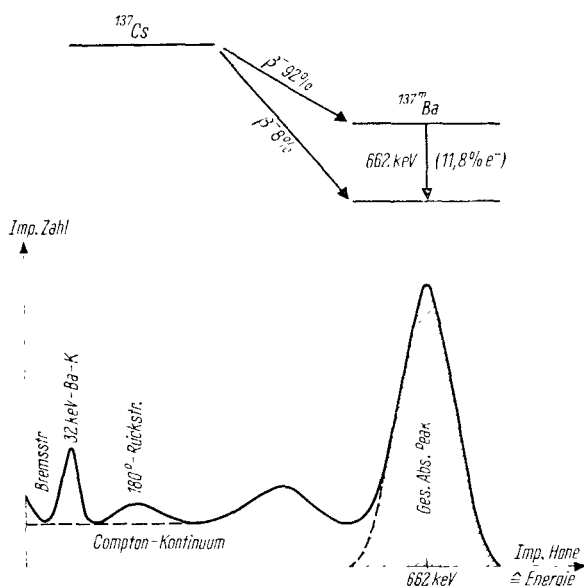


Abb. 2. Zerfallsschema und Impulsspektrum von ^{137}Cs (nach Crouthamel [2])

dadurch bedingte größere Halbwertbreite. Die „wahre“, korrigierte Halbwertbreite errechnet sich aus der experimentellen Halbwertbreite nach der Sheppard-Korrektur wie folgt [12]:

$$(HwBr.)_{\text{kor}}^2 = (HwBr.)_{\text{beob.}}^2 - \frac{(Kanalbr.)^2}{2,05};$$

d. h. man wird bei einer Kanalbreite gleich $1/2$ Halbwertbreite eine um 5% vergrößerte Halbwertbreite messen. Weil aber mit der Verbreiterung der Halbwertbreite auch eine Erniedrigung der Peakhöhe einhergeht, bleibt der Einfluß der Kanalbreite auf die Intensitätsbestimmung ohne Bedeutung [12]. Für solche mit einem Einkanalspektrometer aus Peakhöhe, Halbwertbreite, peak-to-total-Verhältnis und Kanalbreite bestimmte γ -Zählraten haben Heath und Schroeder [29] wahrscheinliche Fehler von der Größenordnung 10% (für den 300 keV-Energiebereich) bzw. 6% (für den 600 bis 1100 keV-Energiebereich) angegeben.

In den Fällen, in denen der Gesamtabsorptionspeak wegen der Streuanteile von höherenergetischen Linien nicht mehr auf der Basislinie des Spektrums ruht, läßt sich seine Fläche oft noch aus der Peakspitze ermitteln (McIsaac [28], Burrus [13], Covell [14]).

Nach McIsaac wird die 20%-Spitze bei 60% der Peakhöhe erhalten (Breite der Basis der 20%-Peakspitze gleich 2σ). Diese Methode ist nur dann anwendbar, wenn der Untergrund für den betrachteten Peakbereich konstant ist.

Burrus geht von der Flächenähnlichkeit zwischen einer Gaußkurve und einem gleichschenkeligen Dreieck mit der Basis gleich $1,84 \cdot$ Halbwertbreite der Gaußkurve aus und erhält aus der Peakspitze die gesamte Peakfläche n_p zu (Abb. 3):

$$n_p = \left[\frac{1,84 \cdot (HwBr.)}{d} \right]^2 \cdot (\mathcal{A} + 0,023 \cdot n_p);$$

Gültigkeitsbereich: $0,4 (HwBr.) \leq d \leq 1,3 (HwBr.)$; ($b =$ Kanalbreite).

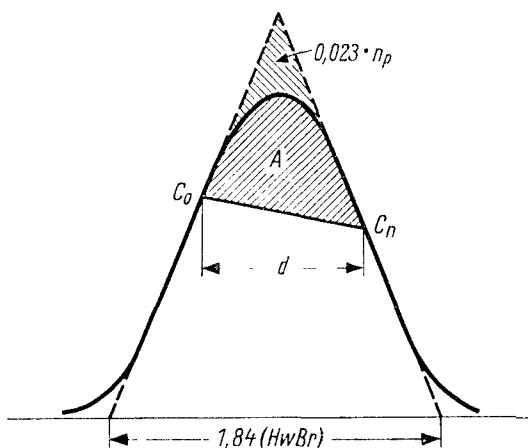


Abb. 3. Bestimmung der Peakfläche nach Burrus [13]

Die Fläche \mathcal{A} wird erhalten nach:

$$\mathcal{A} = \sum_{i=1}^{n-1} \left[c_i - \frac{1}{2} (c_0 + c_n) \right].$$

Nach unserer Erfahrung liefert die abgewandelte Formel

$$0,967 n_p = \left(\frac{1,745 (HwBr.)}{d} \right)^2 \cdot (\mathcal{A} + 0,0294 n_p)$$

mit den gleichen Anwendungsgrenzen etwas genauere Werte. Liegen die Meßdaten in digitaler Form (Multi-Kanal) vor, so kann man nach Covell auch so vorgehen, daß man, ausgehend vom Peakmaximum (a_0) langs der abfallenden Äste die gleiche Anzahl von n Kanälen ($a_1 \dots a_n, b_1 \dots b_n$) abgreift (Abb. 4). Die Impulszahl I im Gesamtabsorptionspeak ergibt sich zu: $I = k \cdot \lambda$, wobei k durch Eichung ermittelt werden muß.

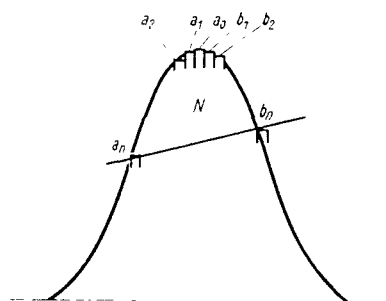


Abb. 4. Bestimmung einer geeichten Peakspitze nach Covell [14]

Hat man nach einem der oben aufgeführten Verfahren die Peakfläche und damit die Intensität der Gesamtabsorption bestimmt, dann ist diese im Falle des Auftretens einer γ -Kaskade wegen des sogenannten Koinzidenzzummenpeaks zu klein. Die γ -Emissionsrate berechnet sich dann aus der Peakfläche (n_p) der einen (γ_1) Linie zu:

$$n_0 = \frac{n_p(\gamma_1)}{\epsilon_p(\gamma_1) \cdot \Omega [1 - \epsilon_l(\gamma_2) \cdot \overline{W}(0^\circ) \cdot f_{2,1}]};$$

$f_{2,1}$ = der Bruchteil von γ_2 , der mit γ_1 in Koinzidenz ist,

$\overline{W}(0^\circ)$ = (mittlerer) Winkelkorrelationsfaktor der beiden γ -Strahlen für 0° , d. h. beide Quanten werden in die gleiche Richtung (in denselben Kristall) emittiert.

Der Winkelkorrelationsfaktor geht in obige Beziehung ein, weil die Emissionswahrscheinlichkeit für jedes der beiden Quanten eine Funktion des Winkels zwischen der Emissionsrichtung und der Kernspinachse ist [2, 7, 15]. Der Einfluß des Geometriefaktors überwiegt bei weitem den des Winkelkorrelationsfaktors; Korrekturen für $W(\neq 0^\circ)$ finden sich bei Rose [16].

Im Energiebereich von 30 bis 150 keV sollte der Photoeffekt praktisch die einzige Wechselwirkung der γ -Strahlung mit Materie sein; das peak-to-total-Verhältnis müßte also gleich Eins werden, wenn alle mit dem Photoeffekt auftretenden K-Röntgenlinien des Jods (NaJ-Kristall) absorbiert würden. In Wirklichkeit gelingt es aber einem bestimmten Bruchteil der K-Röntgenquanten zu

„entweichen“, weil der Photoeffekt in diesem Energiebereich bereits an der Phosphoroberfläche erfolgt. Als Folge davon tritt im Spektrum neben der Photolinie (E_0) ein Satellitenpeak (escape peak) bei ($E_0 - 29$ keV) auf.

Das Verhältnis $R(E)$ der Zahl der Impulse im Satellitenpeak n_{sat} zur Zahl der Photoimpulse n_p ist gleich [5]:

$$R(E) = \frac{p(E)}{1-p(E)}, \text{ wobei } p(E) = \frac{n_{\text{sat}}}{N_0(E)} ;$$

$N_0(E)$ = Zahl der auf den Phosphor auftreffenden Photonen,

$p(E)$ = die Wahrscheinlichkeit, daß ein einfallendes Photon einen Photoeffekt eingeht und daß dabei das Röntgen-K-Quant entweichen kann.

$p(E)$ muß rechnerisch bestimmt werden [5], weil sich die Fläche unter dem escape peak nur ungenau ermitteln läßt.

Über den Fehler bei Intensitätsmessungen an Photopeaks mit konstantem Untergrund hat Kogan [30] eine eingehende Betrachtung angestellt. Quantitative Beziehungen über den Einfluß von Kanalbreite, Ladezeitkonstante, Integrationszeitkonstante und Abtastgeschwindigkeit auf die Verformung des Photopeaks und eine Faustformel für die kürzestmögliche Abtastzeit bei der Aufnahme des Impulshöhenspektrums mit einem Einkanalspektrometer finden sich bei Berger [31].

Definition der Energielage des Photopeaks

Zur Bestimmung der Energielage kann man den geradlinigen Teil der Flanken des Peaks (Gauß-Verteilung) bis zu ihrem Schnittpunkt verlängern, dessen Abszissenwert die Impulshöhe und zufolge der Impulshöhen/Energie-Proportionalität (Eichgerade) die Energielage liefert.

Oder man verfährt wie Peelle und Love [32] bei ihrer Präzisionsbestimmung an ^{65}Zn , ^{54}Mn und ^{88}Y : Man legt durch die Meßpunkte der Peakflanken Geraden und

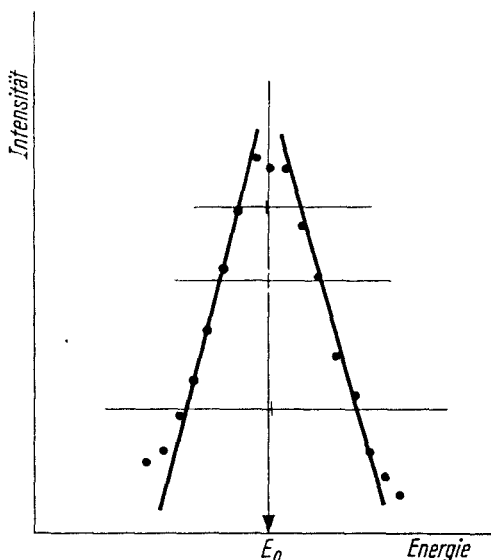


Abb. 5. Bestimmung der Energielage eines Peaks nach Peelle und Love [32]

zeichnet bei etwa drei beliebigen Impulzhöhen die Mittelpunkte ein. Zeigt sich dabei, daß der Peak asymmetrisch ist, dann wird als Peaklage die Mitte bei etwa zwei Drittel des Maximalwertes des Peaks bestimmt (Abb. 5). Der Standardfehler der Energielage errechnet sich aus der Streuung der experimentellen Punkte um die Flankengeraden [32].

Bei der Energiebestimmung ist auf die Eigenart der Photomultiplier zu achten, ihre Verstärkung mit der Änderung der Zählrate zu verändern [33]. Es sollten deshalb die Meßraten der zu bestimmenden Nuklide und der Eichnuklide möglichst gleich groß gewählt werden.

Analyse komplexer Spektren

In einem Viellinienspektrum überlagern sich die den einzelnen γ -Energien zugehörigen Peaks und Streuerverteilungen, so daß eine direkte Bestimmung der Peaks meist nicht mehr möglich ist. Die Analyse solcher komplexer Spektren kann dann nur noch mit Hilfe von mehr oder weniger umständlichen Methoden erfolgen.

Grafische Subtraktionsmethode

Das ursprüngliche und einfachste Analysenverfahren ist die sog. Subtraktionsmethode [10], bei dem, fortschreitend von den hohen zu den niederen γ -Energien, die (den einzelnen γ -Linien) entsprechenden Impulsspektren vom komplexen Spektrum abgezogen werden. Für jeden Subtraktionsschritt ist somit der jeweils höchstenergetische Peak nach Lage und Intensität zu bestimmen und dann die dazugehörige Streuerverteilung zu konstruieren.

Ansuchen des höchstenergetischen Peaks. Wie schon erwähnt, zeigt sich beim Nachweis einer diskreten γ -Energie der Photoeffekt im Impulsspektrum als Peak, d. h. als Streuerverteilung um einen häufigsten Wert. Diese Streuerverteilung gehorcht weitgehend der Normalverteilung (Gauß-Verteilung) [10]. Umgekehrt ist die „Erfüllung“ der Normalverteilung ein Kriterium für die „Reinheit“ eines Peaks, d. h. für seinen monoenergetischen Charakter.

Zur Probe hat man somit die experimentellen Werte mit der Normalverteilungsfunktion (Ordinatenwerte der Gauß-Verteilung) oder mit ihren Integralwerten zu vergleichen.

Die Normalverteilungsfunktion:

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}} = \frac{dP_x}{dx} ;$$

dP_x = Wahrscheinlichkeit, daß die Amplitude eines Impulses in das Intervall $x \dots x + dx$ fällt,

y = Ordinatenwert der Normalverteilungsfunktion,

m = Mittelwert = Lage des Peakmaximums,

x = Abszisse = Impulshöhe,

σ = Standardabweichung = $\frac{\text{Halbwertbreite}}{2,36}$

(Die Halbwertbreite ist dabei definiert als die doppelte $\left[\frac{y_{\text{max}}}{2}\right]$ -Breite.)

In der logarithmischen Form lautet dann die Normalverteilung:

$$\ln y = \ln \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} - \frac{(x-m)^2}{2\sigma^2},$$

mit $y' = y \cdot (\text{Intensität})$:

$$\lg y' = \lg \left(\frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \right) - 0,434 \cdot \frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}.$$

Trägt man die $(\lg y')$ -Werte (Ordinate) gegen die $(x-m)^2$ -Werte (Abszisse) auf, dann erhält man im Falle der Normalverteilung eine Gerade mit der Steigung: $-0,434/(2\sigma^2)$, die bei $(x-m)^2 = 0$ durch $\lg y'_{\max}$ geht.

Legt man dem Vergleich die Integralwerte der Gauß-Verteilung zugrunde, so bedient man sich am einfachsten des Wahrscheinlichkeitspapiers, dessen Ordinatenachse nach dem Gaußschen Integral

$$\int_x^\infty dP_x = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot \int_x^\infty e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}} \cdot dx$$

geteilt ist, und zwar unter Angabe der Summenprocente. Als Summe, d. h. Gesamtfläche (= 100%) unter der Glockenkurve, versteht man dabei definitionsgemäß [17] die doppelte Fläche unter der hochenergetischen Flanke ($x = \infty \rightarrow m$) der Glockenkurve. Man planimetriert die zu jedem Abszissenwert gehörige Fläche (von „ ∞ “ bis x) aus, bestimmt deren prozentualen Anteil in bezug auf die „Gesamtfläche“ und trägt ins Wahrscheinlichkeitspapier diesen Summenprozentwert gegen den Abszissenwert auf. Bei echter Gauß-Verteilung, d. h. bei einem „reinen“ Peak, liegen die einzelnen Punkte auf einer Geraden. Auf diese Weise läßt sich auch sehr genau die Halbwertbreite [17] als Differenz der x -Werte bestimmen, die den Summenprozenten 12 und 88 entsprechen oder aus der Steigung (S) der Geraden: $S = \sigma$.

Die Prüfung auf Normalverteilung kann auch mit dem χ^2 -Test [15, 20, 21] vorgenommen werden. Mit diesem Prüfverfahren läßt sich feststellen, ob die Abweichungen einer beobachteten von einer theoretisch angenommenen (in unserem Falle der Gaußschen) Verteilung wesentlich oder nur zufällig sind. Es ist:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{[(\text{beob. Wert})_i - (\text{erwart. Wert})_i]^2}{(\text{erwart. Wert})_i}.$$

Die „erwarteten Werte“ sind über die tabellierten Ordinatenwerte der Normalverteilung zugänglich, und zwar ist in den Tabellen der Normalverteilung [18] die Gauß-Funktion in ihrer Standardform aufgeführt:

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{t^2}{2}}; \text{ wobei: } t = \frac{x-m}{\sigma}.$$

Man sucht also in der Tabelle für die einzelnen t -Werte die entsprechenden y -Werte auf, teilt diese durch σ und multipliziert den so erhaltenen Wert mit der Gesamtintensität der experimentellen Verteilung.

m wird aus der experimentellen Verteilung erhalten:

$$m = \sum_{i=1}^k \frac{v_i}{n} \cdot x_i;$$

wobei v_i die experimentelle Klassenhäufigkeit (= Impulszahl im Kanal i) ist und

$$n = \sum_{i=1}^k v_i;$$

σ aus:

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^k v_i \cdot (x_i - m)^2.$$

Die bei der Ermittlung von σ^2 sonst notwendige Shepard-Korrektur (= $-b^2/12$, wobei b = Breite der Klasse = Kanalbreite) darf bei Eingehen des σ in ein Prüfverfahren nicht angewendet werden.

Hat man die „theoretische“ Verteilung bestimmt, so läßt sich nach obiger Beziehung das χ^2 ermitteln. Mit diesem χ^2 -Wert sucht man dann in den Tabellen [19, 20, 21, 22] oder Diagrammen [15, 18] der χ^2 -Verteilung die Wahrscheinlichkeit P auf, mit der das χ^2 erreicht oder überschritten wird, oder anders ausgedrückt [20]: P ist die Wahrscheinlichkeit, daß — bei einer Wiederholung der Meßreihe — größere Abweichungen von den theoretischen Werten beobachtet würden. Als „Sicherheitsgrenzen“ gibt man meist $P = 0,95$ bzw. $0,90$ und $P = 0,05$ bzw. $0,10$ an. Wenn also der oben errechnete χ^2 -Wert innerhalb dieser Grenzen liegt, dann ist die angenommene Gauß-Verteilung als gesichert zu betrachten.

Um aber, wie eben geschildert, P aus den χ^2 -Tabellen aufsuchen zu können, ist die Kenntnis der „Zahl der Freiheitsgrade“ notwendig. Man versteht darunter die Zahl von Klassen (hier Kanälen), für die die Unterschiede $[(\text{beobachtete Impulszahl})_i - (\text{erwartete Impulszahl})_i]$ unabhängig von den anderen angegeben werden können. Da man in diesem Fall die theoretische Verteilung (Gauß-Verteilung) auf der Festlegung der Gesamtimpulszahl (in allen k -Kanälen) und auf der Schätzung der Parameter m und σ aus der beobachteten Impulsverteilung gründet, ist für die Zahl der Freiheitsgrade $F = k - 3$ zu setzen.

So, wie auf die eben beschriebene Weise — unter der Voraussetzung, daß die Meßapparatur richtig arbeitet — mit dem χ^2 -Test die „Reinheit“ eines Photopeaks geprüft werden kann, so kann natürlich auch umgekehrt mit einer Einzellinie die Apparatur auf ihr richtiges Arbeiten geprüft werden.

Hat die Prüfung auf Normalverteilung ein negatives Ergebnis geliefert, dann ist der Peak von einem Bremsstrahlungskontinuum oder/und von einem höherenergetischen, weniger intensiven Peak überlagert. Der Einfluß der Bremsstrahlung ist aber zumeist weniger stark formgebend; außerdem läßt er sich abschätzen [24].

Für die Analyse von Pseudoglockenkurven, wie sie durch die Überlagerung echter Gauß-Kurven entstanden sind, kann man sich in einfacheren Fällen einer Probiermethode bedienen:

Aus der Aufnahme von Eichspektren für die Bestimmung der Eichgeraden kennt man die relativen Halbwertbreiten (Auflösung) in Abhängigkeit von der Energie und damit auch die bei dem betreffenden Experiment für die einzelnen Energien gültigen σ -Werte. Nimmt man an, daß

der wenig intensive und höchstenergetische Teil der hochenergetischen Flanke der Spektrumsgränze noch der Gauß-Verteilung folgt, dann läßt sich die Energie-lage des verdeckten Peaks (Abb. 6) wie folgt bestimmen:

$$y_1 = \frac{e^{-\frac{(x_1-m)^2}{2\sigma^2}}}{e^{-\frac{(x_2-m)^2}{2\sigma^2}}}$$

$$\ln \frac{y_1}{y_2} = \frac{1}{2\sigma^2} [(x_2-m)^2 - (x_1-m)^2].$$

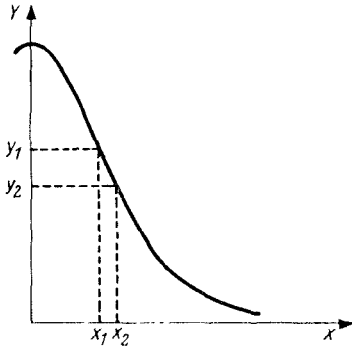


Abb. 6. Zur Bestimmung der Energie-lage des verdeckten Peaks

Wählt man $x_2 = x_1 + 1$, dann vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$\ln \frac{y_1}{y_2} \cdot \sigma^2 - 0,5 = (x_1 - m).$$

Mit Hilfe der Normalverteilungsfunktion (z. B. als Schablone) kann man dann durch Probieren die Intensitäten von verdecktem und verdeckendem Peak bestimmen.

Das exakte Verfahren zur Analyse einer Pseudoglockenkurve bedient sich der logarithmischen Differentiation [23], und zwar wird die logarithmische Ableitung $Y' = Y'(x)$ der spektrometrischen Kurve $y = y(x)$ Punkt für Punkt nach einer der folgenden Rechenvorschriften erhalten:

$$Y'_0 = \frac{y_1 - y_{-1}}{x_1 - x_{-1}} \cdot \frac{2}{y_1 + y_{-1}},$$

oder

$$Y'_0 = \frac{y_{-2} - 8y_{-1} + 8y_1 - y_2}{12 \cdot \Delta x} \cdot \frac{1}{y_0},$$

oder

$$Y'_0 = \frac{\ln y_1 - \ln y_{-1}}{x_1 - x_{-1}}.$$

Zeigt die Y' -Kurve zwei symmetrische Zweige, so wird die y -Kurve aus zwei Gaußschen Kurven gebildet, deren Höhen gleich sind. Zunächst bestimmt man den Mittelpunkt C der Y' -Kurve; zu diesem Zweck wird die Kurve auf Transparentpapier gezeichnet, auf die Originalzeichnung umgekehrt aufgelegt und der Punkt gesucht, der wieder mit sich selbst zusammenfällt. Dann zieht man die Wendetangente (t) und die Achse (z) (Abb. 7). Die Asymptoten werden so gelegt, daß die Beziehung

$$1 = [x(C_1) - x(C)] \cdot (\overline{CB}_1) = [x(C_2) - x(C)] \cdot (\overline{CB}_2)$$

erfüllt ist. Schließlich zieht man die Mittellinie (m). Setzt sich dagegen die y -Kurve aus zwei Gaußschen Kurven zusammen, von denen die eine weniger intensiv ist, dann

zieht man zuerst die Asymptote des bekannten Zweiges von $Y' = Y'(x)$, z. B. (m_2), ferner die Tangente (t), die durch die auf dem weniger geneigten Teil der Kurve liegenden Punkte hindurchgeht. C_2 ist der Schnittpunkt.

Die Achse (z), die (m_2) in B_2 und (t) in C schneidet, wird so gelegt, daß

$$[x(C_2) - x(C)] \cdot (\overline{CB}_2) = 1$$

ist. Darauf zieht man die andere Asymptote (m_1) symmetrisch zu (m).

Schließlich ist noch zu prüfen, ob die „Hyperbel“-Tangente (t), die durch ihre Asymptoten und ihren Mittelpunkt bestimmt wird, mit der Y' -Kurve identisch ist. Wenn Y' „regelmäßig“ ist, genügt hierfür eine Kontrolle von 8 Punkten. Dazu müssen die Ordinatenabstände zwischen (m) und der Y' -Kurve den Bedingungen gehorchen:

$$0,46 \cdot (\overline{CB}_1) = 0,46 \cdot (\overline{CB}_2) \text{ an d. Stelle } x = x(C) \pm 0,5g$$

$$0,76 \cdot (\overline{CB}_1) = 0,76 \cdot (\overline{CB}_2) \text{ an d. Stelle } x = x(C) \pm 1,0g$$

$$0,90 \cdot (\overline{CB}_1) = 0,90 \cdot (\overline{CB}_2) \text{ an d. Stelle } x = x(C) \pm 1,5g$$

$$0,96 \cdot (\overline{CB}_1) = 0,96 \cdot (\overline{CB}_2) \text{ an d. Stelle } x = x(C) \pm 2,0g,$$

wobei $g = x(C_2) - x(C)$.

Sind die tatsächlichen Abstandswerte größer als die so berechneten, dann muß man die Asymptoten etwas auseinanderlegen und den Mittelpunkt und die Tangente leicht verschieben, sind sie kleiner, so werden die Asymptoten einander genähert.

Die so bestimmten Asymptoten (m_1) und (m_2) schneiden die x -Achse bei x_1 und x_2 , welche die Lage der Peakmaxima D_1 und D_2 kennzeichnen. Es ergibt sich dann

$$\text{das Intensitätsmaximum } D_1 = y_0 \cdot \frac{c \left(\frac{x_0}{h}\right)^2}{1 + e^{-2d_0}},$$

$$\text{das Intensitätsmaximum } D_2 = y_0 \cdot \frac{c \left(\frac{x_0}{h}\right)^2}{1 + e^{+2d_0}},$$

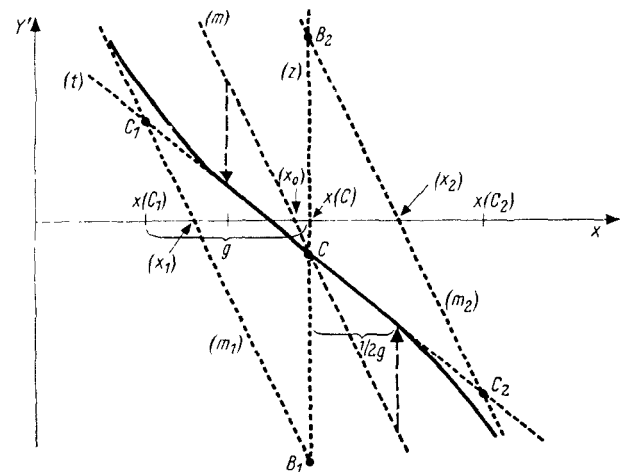


Abb. 7. Grafische Auswertung der Methode der logarithmischen Differentiation [23]. Zeichenerklärungen siehe Text

wobei $2 d_0 = \ln \frac{D_1}{D_2} = \text{sign } \bar{x}_0 (\overline{B_1 B_2}) \cdot \bar{x}(C)$,

$$\bar{x}_0 = \frac{1}{8} (x_2 - x_1) \cdot (\overline{B_1 B_2}) :$$

$$x_0 = \frac{x_1 + x_2}{2} ; \quad \bar{x}_0 = \frac{x_2 - x_1}{2} ;$$

$$\bar{x}(C) = x(C) - x_0,$$

y_0 = Intensität im Spektrum bei der Impulshöhe x_0 .

Konstruktion der Streuverteilung. Ist der höchstenergetische Peak seiner Lage und seiner Intensität nach definiert, dann folgt als nächster Schritt in der Subtraktionsmethode die Konstruktion der dazugehörigen Streuverteilung.

Dies kann in einfacher und oft hinreichender Weise dadurch geschehen, daß man das (unter gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommenene) Spektrum der nächstgelegenen Eichlinie (Peakabstand < 100 keV) in doppeltlogarithmischem Maßstab so umträgt, daß sich die Peaks (nach Lage und Intensität) decken [25]. Bei der Umzeichnung der Comptonverteilung ist dabei das evtl. veränderte peak-to-total-Verhältnis zu berücksichtigen.

Ist der Abstand zur nächstgelegenen Eichlinie dagegen größer als ca. 100 keV, dann bedient man sich besser eines grafischen Interpolationsverfahrens, wie es von Maeder et al. [26] beschrieben wurde:

Voraussetzung dazu ist, daß das zu analysierende Spektrum und die Eichspektren mit der gleichen experimentellen Anordnung aufgenommen werden. Ferner sollen dabei die Aktivitäten der Eichnuklide und der zu bestimmenden Quelle wegen der Zählratenabhängigkeit der Verstärkung des Photoelektronenvervielfachers vergleichbar sein; weil sich aber das peak-to-total-Verhältnis mit dem Abstand Quelle/Phosphor nur wenig ändert, können die Impulsraten auch durch Abstandsänderung einander angeglichen werden. Die erhaltenen Eichspektren werden so im doppeltlogarithmischen Maßstab aufgetragen, daß die aus der γ -Energie errechneten, theoretischen Comptonkanten zusammenfallen und daß die Gesamtabsorptionspeaks gleich hoch werden. Die unbekanntenen Comptonverteilungen können durch grafische Interpolation mit einer Genauigkeit von (nach Maeder et al. [26]) ungefähr 3% erhalten werden. Die auf diese Weise für eine gegebene Kristallanordnung erhaltenen Kurven besitzen keine Allgemeingültigkeit, da die Gestalt der Comptonkante merklich von der Energieauflösung des Multipliers abhängt [26].

Endlich muß noch auf die wirkliche Intensität (bekannt aus dem Photopeak) umgerechnet, der Verlauf des gesamten Impulsspektrums der so identifizierten γ -Linie in das komplexe Impulsspektrum eingetragen und von der Hüllkurve Punkt für Punkt abgezogen werden. Das erhaltene Impulsspektrum entspricht dann einem $(n-1)$ -Linienpektrum.

Auf diese Weise verfährt man mit allen γ -Linien, bis nach $n-1$ Schritten die niedrigstenergetische γ -Linie mit ihrem Impulsspektrum verbleibt.

Für die automatische Durchführung dieser grafischen Abziehungsmethode durch einen Digitalrechner (IBM-650) haben West und Johnston [27] ein Programm beschrieben.

Ausblick: Die Inkrementenmethode

Die Subtraktionsmethode hat ihre Schwächen u. a. in den oft notwendigen subjektiven Entscheidungen beim Glätten der statistischen Schwankungen der Meßwerte oder bei der grafischen Interpolation für die Streuverteilungen. Eine Analysemethode ist aber erst dann objektiv zu nennen, wenn sie die durch die Messung erhältlichen Daten direkt zu verwerten vermag. Dieses Ziel wird mit der Inkrementenmethode, die der Subtraktionsmethode wesensverwandt ist, angestrebt.

Die Inkrementenmethode [13] unterteilt das γ -Spektrum und damit entsprechend auch das Impulsspektrum in n kleine Energie- bzw. Impulshöheninkremente. Werden die Zahl der Photonen in den einzelnen Energieinkrementen mit $g_1, g_2 \dots g_n$, die Impulszahlen in den entsprechenden Impulshöheninkrementen mit $c_1, c_2 \dots c_n$ beziffert, dann läßt sich der Verlauf des komplexen Impulsspektrums wiedergeben durch das System von n Gleichungen:

$$c_1 = P_{11} g_1 + P_{12} g_2 + \dots + P_{1n} g_n$$

$$c_2 = P_{21} g_1 + P_{22} g_2 + \dots + P_{2n} g_n$$

.

.

.

.

$$c_n = P_{n1} g_1 + P_{n2} g_2 + \dots + P_{nn} g_n.$$

P_{ij} bedeutet dabei die Wahrscheinlichkeit, daß ein in das j -te Inkrement fallendes Photon im i -ten Kanal einen Impuls auslösen wird.

Trotz des exakten Charakters ihrer Grundkonzeption ist die Inkrementenmethode — von der Beschreibung einfacher Bremsstrahlungsspektren abgesehen — für die Analyse komplexer Spektren bis jetzt noch wenig brauchbar.

Überblick über die gebräuchlichsten Methoden zur Analyse von γ -Spektren

Voraussetzung zur Analyse ist, daß das zu analysierende Spektrum und die Eichspektren unter gleichen Bedingungen aufgenommen werden.

1. Zeigt das zu analysierende Spektrum wenige, klar voneinander getrennte Gesamtabsorptionspeaks: Bestimmung der Fläche der Gesamtabsorptionspeaks (nach evtl. vorheriger Prüfung auf Peak-„Reinheit“; siehe II 1a)

1. aus Höhe \cdot HwBr $\cdot 1,07$,
2. durch Ausplanimetrieren,
3. aus der *Peakspitze*

a) nach McIsaac: 20%-Anteil, wenn der Untergrund konstant ist;

b) nach Burrus oder Covell.

NB: Korrekturen an der Peakfläche bei „escape“- und bei Koinzidenzsummenpeak.

II. Ist das zu analysierende Spektrum komplex, dann erfolgt die Analyse nach der Subtraktionsmethode:

1. Aufsuchen des (nach jeder Subtraktion jeweils) höchstenergetischen Peaks:

a) Die höchstenergetische Begrenzung des Impulsspektrums zeigt eine ausgeprägte Peakspitze: Prüfung des hochenergetischen Astes auf Gauß-Verteilung ($\log y / (x-m)^2$ -Auftragung; Wahrscheinlichkeitspapier).

b) Ist das Intensitätsverhältnis von überdeckendem zu überdecktem Peak nicht zu groß, kann $\ln(\gamma_1/\gamma_2) \cdot \sigma^2 - 0,5 = (x_1 - m)$ zur Lage (m) des Peakmaximums führen (σ aus Eichlinien bekannt); Intensitätsmaximum durch Probieren;

c) Logarithmische Differentiation:

Aus den experimentellen Werten werden direkt erhalten: die Lagen der Peakmaxima, die Intensitätsmaxima der Peaks, das gemeinsame σ .

2. Konstruktion der Streuverteilung:

a) Bei geringem Energieabstand zum Peak der nächstgelegenen Eichlinie: log-log-Umtragung, sonst

b) graphische Interpolation nach Maeder et. al.;

3. Berechnung der γ -Emissionsrate für die einzelnen γ -Energien.

Literatur

- [1] Capeller U.: Der Szintillationszähler, in: Riezler W. und Walcher W.: Kerntechnik, Teubner, Stuttgart 1958, S. 78
- [2] Crouthamel C. E.: Applied γ -Ray Spectrometry, Pergamon, Oxford, London, New York, Paris 1960
- [3] Funfer E. und Neuert H.: Zahlrohre und Szintillationszähler, Braun, Karlsruhe 1959
- [4] Birks J. B.: Scintillation Counters, Pergamon, London 1953
- [5] Mott W. E. und Sutton R. B.: Scintillation and Cherenkov Counters, in: Flugge S.: Handbuch der Physik, Bd. 45, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1958, S. 86

- [6] Bell P. R.: The Scintillation Method, in: Siegbahn K.: Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy, North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1955, S. 133
- [7] Heath R. L.: Scintillation Spectrometry γ -Ray Spectrum Catalogue, IDO 16408 (1957)
- [8] Miller W. F. und Snow W. J.: Monte-Carlo Calculation of the Energy Loss Spectra for Gamma Rays in Sodium Iodide and Cesium Iodide, ANL-6318 (1961)
- [9] Ricci R. A.: Physica 24, 289 (1958)
- [10] Lazar N. R.: IRE Transactions on Nuclear Science, NS-5 138 (1958)
- [11] Stanford A. L. und Rivers W. K.: Rev. Sci. Instr. 29, 406 (1958)
- [12] Connally R. E. und Leboeuf M. B.: Anal. Chem. 25, 1095 (1953)
- [13] Burrus W. R.: IRE Transactions on Nuclear Science, NS-7, 103 (1960)
- [14] Covell D. F.: Anal. Chem. 31, 1785 (1959)
- [15] Evans R. D.: The Atomic Nucleus, McGraw-Hill, New York, Toronto, London 1955, S. 234ff.
- [16] Rose M. E.: Phys. Rev. 91, 610 (1953)
- [17] Bockelheide I. F.: Rev. Sci. Instr. 31, 1001 (1960)
- [18] Wapstra A. H., Nijgh G. J. und van Lieshout R.: Nuclear Spectroscopy Tables, North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1959, S. 15
- [19] Fisher R. A.: Statistical Methods for Research Workers, Oliver and Boyd, Edinburgh, London 1958
- [20] Linder A.: Statistische Methoden für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure, Birkhauser, Basel, Stuttgart 1960
- [21] Gore W. L.: Statistical Methods for Chemical Experimentation, Interscience Publishers, New York 1952
- [22] van der Waerden B. L.: Mathemat. Statistik, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1957
- [23] Preuss L. G. und Escarfail J. P.: Nucl. Instr. Meth. 9, 212 (1960)
- [24] Gantner E.: Veröffentlichung in Vorbereitung
- [25] Girgis R. K. und van Lieshout R.: Physica 24, 672 (1958)
- [26] Maeder D., Wapstra A. H., Nijgh G. J. und Ornstein L. Th. M.: Physica 20, 521 (1954)
- [27] West H. I. Jr. und Johnston B.: IRE Transactions on Nuclear Science, NS-7, 111 (1960)
- [28] McIsaac L. S.: Determination of Np-239, „Total Fission“, Mo-99 und Ce-141 on Fission Product Mixtures by γ -Ray Scintillation Spectrometry, USNRDL-TR-72 (1956)
- [29] Heath R. L. und Schroeder F.: IDO-16149, 1st Rev. (1955)
- [30] Kogan R. M.: Pribory i tehnika eksperimenta, Heft 3, 19 (1960) (Als Übersetzung KFK-tr-47, Kernforschungszentrum Karlsruhe 1960)
- [31] Berger K.-H.: Kernenergie 4, 181 (1961)
- [32] Peelle R. W. und Love T. A.: ORNL-2790 (1959)
- [33] Connor R. D. und Husain M. K.: Nucl. Instr. Meth. 6, 337 (1960)
- [34] Connally R. E.: Anal. Chem. 28, 1847 (1956)
- [35] May H. A. und Marinelli L. D.: TID-7594 Paper 25 (1960)
- [36] Kreger W. E. und Brown R. M.: Nucl. Meth. 11, 290 (1961)

Anschrift der Verfasser: Dr. rer. nat. Theodor Schneider, D. rer. nat. Helmuth Münzel, Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe, Weberstr. 5

Zur Analyse einfacher und komplexer γ -Spektren

Es wurden die wichtigsten Methoden für die Analyse von γ -Szintillationsspektren zusammengestellt. Der erste Abschnitt behandelt die quantitative Auswertung der Impulsspektren mit wenigen, weit auseinanderliegenden Fotopeaks. Im zweiten Abschnitt wird die Analyse komplexer Spektren beschrieben.

Analysis of Simple and Complex Gamma Spectra

A compilation is given of the most important methods for analyzing gamma scintillation spectra. The first section deals with the quantitative evaluation of pulse spectra with few, widely spaced photopeaks. Section two will describe the analysis of complex spectra.

Sur l'analyse de spectres- γ simples et complexes

Les plus importantes méthodes d'analyse de spectres- γ de scintillations sont résumées. La première partie traite de l'évaluation quantitative des spectres d'impulsions présentant quelques photopeaks bien distants les uns des autres. Dans la deuxième partie l'analyse de spectres complexes est décrite.

Internationale Monatsschrift für angewandte Atomenergie in Industrie, Landwirtschaft, Naturwissenschaften und Medizin unter besonderer Berücksichtigung der Medizinischen Strahlenbiologie sowie des Strahlenschutzes

Schriftleiter: Professor Dr. rer. nat. Dr. med. E. H. Graul, Marburg/L., Ockershäuser Allee 4 · Verlag G. Braun, Karlsruhe, Karl-Friedrich-Str. 14—18

Energieübertragung durch elektronische Prozesse bei strahlenchemischen Reaktionen organischer Moleküle in Lösung

Von D. Schulte-Frohlinde

Aus der strahlenchemischen Abteilung des Institutes für Radiochemie (Direktor: Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert), des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Energieübertragung durch elektronische Prozesse bei strahlenchemischen Reaktionen organischer Moleküle in Lösung

Verschiedene Mechanismen der Energieübertragung werden besprochen und einige strahlenchemische Reaktionen angegeben, bei denen Energieübertragung eine Rolle spielt.

Energy Transmission by Electronic Processes in Radiochemical Reactions of Organic Molecules in Solution

The article discusses various mechanisms for energy transmission, and lists certain radiochemical reactions in which energy transmission plays a part.

Le transfert d'énergie par des mécanismes électroniques dans les réactions radiochimiques de molécules organiques en solution

Différents mécanismes de transfert d'énergie sont discutés et quelques réactions radiochimiques faisant intervenir le transfert d'énergie sont indiquées.

Mechanismen der Energieübertragung werden aufgeführt und einige strahlenchemische Reaktionen angegeben, bei denen Energieübertragung eine Rolle spielt. Zwei Arten von Energieübertragung durch elektronische Prozesse können unterschieden werden:

1. Übertragung elektronischer Anregungsenergie,
 - a) strahlungslos, b) durch Fluoreszenzemission und Reabsorption,

2. Ladungsübergang.

Strahlungslose Übertragung elektronischer Anregungsenergie

Strahlungslose Übertragung von elektronischer Anregungsenergie ist in der Photochemie seit 30 Jahren bekannt. Die Übertragung erfolgt entweder durch Stöße zweiter Art [1] oder durch Resonanzaustausch [2, 3]. Einen Überblick gibt R. Livingston [4].

Nach Th. Förster [3] können drei Mechanismen der Übertragung durch Resonanzaustausch unterschieden werden; es sind die Fälle starker, mittlerer und schwacher Kopplung. Der Kopplungsgrad hängt von der Art des elektronischen Übergangs ab. Die Fälle starker Kopplung können an der Veränderung der Absorptionsspektren erkannt werden. Je stärker die Kopplung ist, desto rascher verläuft die Energieleitung. Bei stärkerer Kopplung kann die primäre Anregung nicht mehr lokalisiert werden. Die absorbierte Energie verhält sich so, als seien mehrere Moleküle gemeinsam an der Anregung beteiligt. Man spricht dann von kollektiver Anregung [5]. In einem solchen Fall steht die Energie für eine chemische Reaktion in einem viele Moleküle umfassenden Bereich momentan zur Verfügung. Diese Bereiche, die von Burton „Domänen“ genannt werden, können bei Benzol 15 Moleküle umfassen [6]. Bei schwacher Kopplung ist der Energieübergang dann besonders wahrscheinlich, wenn das Fluoreszenzspektrum des Donators das Absorptionsspektrum des Akzeptors überdeckt [2, 3]. Die Energieübertragung findet dann in einem einzigen Schritt über Entfernungen bis zu 50 Å statt.

Photochemisch werden Energieübertragungen häufig mit Hilfe sensibilisierter Fluoreszenz und Fluoreszenzlöschung untersucht. Beispiele sind die sensibilisierte Fluoreszenz des Rhodamin B durch angeregtes Trypflavin [7], von Chlorophyll a durch angeregtes Chlorophyll b [8], von Perylen durch angeregtes 1-Chlor-anthrazen [9], die Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenz [10] und zahlreiche Fälle photochemischer Sensibilisierung [11]. Auch Übertragungen im angeregten Triplett-Zustand kommen vor. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit dieser Übergänge um den Faktor 0,007 kleiner als bei Übergängen im Singulett-Zustand [12]. Eines der wichtigsten strahlenchemischen Beispiele für Energieleitung sind flüssige organische Szintillatoren [13, 14, 15]. Sie bestehen aus einem aromatischen Lösungsmittel, z. B. Benzol, Toluol, Xylol, und einem Primärszintillator, wie Terphenyl oder PPO. Das Lösungsmittel absorbiert den überwiegenden Teil der Energie und überträgt ihn strahlungslos auf den in 0,5 Mol/l vorliegenden Primärszintillator, wie mehrfach bewiesen worden ist [13, 16]. Die Fluoreszenzintensität des Primärszintillators ist ein Maß für die Stärke der primären energiereichen Strahlung. Durch Zusatz sogenannter „Wavelengthshifter“ oder Sekundärszintillatoren kann die Wellenlänge des emittierten Lichts in für Photomultiplier günstige Bereiche verschoben werden [17].

Energieübertragung durch Fluoreszenzemission und Reabsorption

Der Energieübergang vom Primär- auf den Sekundärszintillator findet durch Strahlung statt [18]. Kürzlich gelang es, diesen Nachweis auch auf chemischem Wege zu erbringen [19].

Bestrahlt man cis- oder trans-p-Nitro-p'-methoxy-stilben in Benzol unter Zusatz von Terphenyl mit 50 kV Röntgenstrahlen, so erhält man cis \leftrightarrow trans-Umlagerung nach einer Reaktion 1. Ordnung (Abb. 1, Kurven b und c). Der Zusatz von Terphenyl bewirkt den Transport der

vom Lösungsmittel absorbierten Strahlenenergie zum p-Nitro-p'-methoxy-stilben.

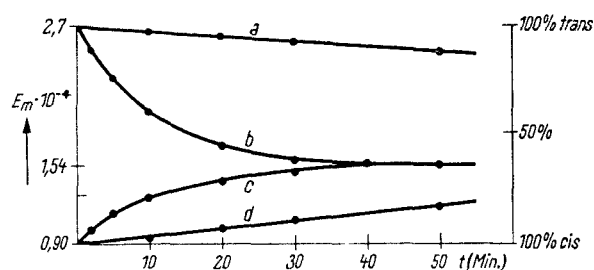


Abb. 1. cis \rightarrow trans-Umlagerung von p-Nitro-p'-methoxy-stilben in Benzol mit 50 kV Röntgenstrahlen. Abszisse: Bestrahlungszeit, Ordinate: molare Extinktion, (a) trans-Form ohne Terphenylzusatz, (b) trans-Form mit Terphenylzusatz (5 g/l), (c) cis-Form mit Terphenylzusatz (5 g/l), (d) cis-Form ohne Terphenylzusatz

Das strahlenchemisch erreichte Gleichgewicht ist mit dem photochemisch erreichten identisch, wenn photochemisch mit dem Fluoreszenzlicht des Terphenyls bestrahlt wird.

Das beweist, daß die Energie vom Terphenyl auf das p-Nitro-p'-methoxy-stilben durch Strahlung übertragen wird. Rechnet man mit einer Quantenausbeute der photochemischen cis \rightarrow trans-Umlagerung von 0,4 [20], so kann die absolute Ausbeute der Energieübertragung berechnet werden. Sie beträgt 1,6%. Bei anderer Anregung und nach anderen Methoden gemessen, werden 2 bis 4% Energieausbeute erhalten [21].

Durch Messen der Fluoreszenzausbeute in Szintillatorlösungen kann die Quantenausbeute des einzelnen Übertragungsaktes bestimmt werden. Sie beträgt in vielen Fällen nahezu 1 [22, 23]. Ein großer Teil der absorbierten Energie muß daher durch Prozesse verbraucht werden, die nicht an der Energieleitung beteiligt sind.

Interessanterweise beeinflußt die Anwesenheit von Terphenyl die strahlenchemische Zersetzung von Benzol nicht [24, 25]. Die Energieübertragung erfolgt offenbar nur aus dem niedrigsten elektronisch angeregten Zustand [24]. Dafür spricht auch, daß gelöste Substanzen, die ein höheres Anregungspotential als das Lösungsmittel besitzen, strahlenchemisch nicht zur Fluoreszenz angeregt werden können.

Kallmann konnte nachweisen, daß bei der sensibilisierten Zersetzung von Tetrachlorkohlenstoff durch Benzol 50% der vom Benzol absorbierten Energie auf Tetrachlorkohlenstoff übertragen werden. Offenbar sind in Lösungsmittelgemischen dieser Art auch höher angeregte Zustände an der Energieübertragung beteiligt.

Energieübertragung durch Ladungsübergang

Cyclohexan ist ebenfalls als Energieüberträger wirksam. Die Energieleitung bei dieser Substanz findet aber nicht — wie bei Benzol — durch elektronische Anregung, sondern durch Ladungsübertragung statt [6, 26, 27]. Die Elektronenübertragungstheorie von Marcus [28] gibt für die Geschwindigkeit des Austausches 10^{-15} sec an. Da-

mit kann ein Ladungsübergang in der kurzen Zeit stattfinden, die zwischen dem Herausschlagen eines Elektrons durch ein γ -Quant und seinem Wiedereinfangen vergeht [29].

Die Geschwindigkeit des Ladungsübergangs ist sowohl vom Kopplungsgrad [29] als auch vom Unterschied im Ionisationspotential zwischen Donator und Akzeptor abhängig. Nach theoretischen Berechnungen von Magee [29] kann bei einem Kopplungsparameter $\beta = 0,1$ eV eine positive Ladung 4 Moleküle und bei einem β von 2 eV 220 Moleküle weit wandern, bevor das Elektron zurückgekehrt ist.

Chemisch konnte bisher keine Unterscheidung zwischen einer Energieübertragung durch Ladungs- oder durch strahlungslosen Anregungsübergang getroffen werden. Der chemische Nachweis ist einmal durch das Eingreifen der als Testsubstanzen eingesetzten Verbindungen in den strahlenchemischen Reaktionsablauf erschwert, zum anderen durch die in Lösung nicht isoliert untersuchbaren Reaktionen energiereicher positiver Radikationen. Zu diesen Reaktionen gehören z. B. Wasserstoff- oder Hydridübertragungen und Zerfallsreaktionen [30, 31].

Energieleitung bei Reaktionen in Lösungsmittelgemischen

Einen Überblick über Reaktionen in Lösungsmittelgemischen, bei denen ein Einfluß von Energieleitung angenommen wird, gibt Swallow [32]. Als klassischer Fall von Energieleitung wird die starke Herabsetzung der Wasserstoffausbeute in Cyclohexan durch Zusatz von Benzol angesehen [33].

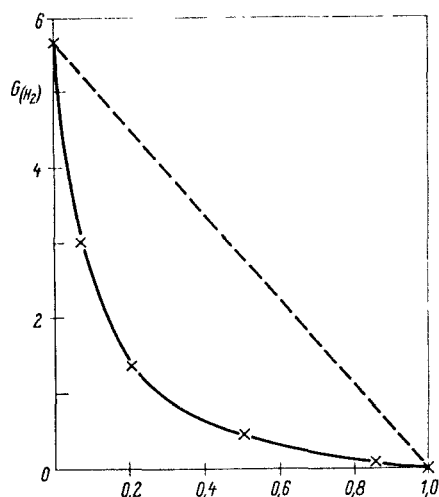
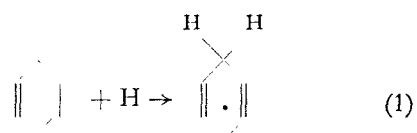


Abb. 2. G-Wert der Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit von der Zusammensetzung einer Mischung aus Cyclohexan und Benzol nach Manion und Burton [34]

Gegen alle Erwartung ist die Wasserstoffausbeute der Zusammensetzung der Mischung aus Benzol und Cyclohexan nicht proportional (Abb. 2). Schon geringe Zusätze von Benzol setzen die Wasserstoffausbeute stark herab. Es konnte gezeigt werden, daß eine Scavengerreaktion nach (Gl. 1)



für den gefundenen Effekt nicht allein verantwortlich ist [35, 36]. Drei Deutungen bieten sich für die Schutzwirkung an:

1. Ladungsübergang vom Cyclohexanion auf Benzol. Solche Ladungsübergänge sind möglich, da Benzol ein niedrigeres Ionisationspotential als Cyclohexan besitzt (Tabelle).

Tabelle Anregungs- und Ionisationspotentiale

	Ionisationspotential [41]	elektronische Anregung [42]
1-Methyl-naphthalin	7,96 eV	3,8 eV
Brombenzol	8,98 eV	4,5 eV
Benzol	9,24 eV	4,6 eV
Cyclohexan	9,88 eV	7,5 eV
Äthylbromid	10,29 eV	~6,1 eV

2. Übertragung elektronischer Anregungsenergie von Cyclohexan auf Benzol. Benzol besitzt ein niedrigeres Anregungspotential als Cyclohexan (Tabelle).

3. Die π -Elektronen des Benzols absorbieren die Energie der langsameren Sekundär- und δ -Elektronen stärker als die σ -Elektronen des Cyclohexans.

Im allgemeinen können zur Deutung solcher Schutzeffekte noch Löschemanismen elektronischer Anregungsenergie und Elektroneneinfangmechanismen herangezogen werden [37]. Im betrachteten Fall sind sie jedoch nicht wahrscheinlich.

Lamborn und Swallow [38] konnten zeigen, daß die erhaltenen Ergebnisse quantitativ gedeutet werden können, wenn man nur die Möglichkeit 3 berücksichtigt.

Die Deutung ist aber nicht immer zutreffend [39]. Bestrahlt man eine Mischung aus Äthylbromid, Isopropanol und Kohlenwasserstoffen mit ^{60}Co - γ -Strahlen und mißt die HBr-Ausbeute, so erhält man das in Abb. 3a dargestellte Ergebnis.

Der Ersatz von Cyclohexan durch Benzol bewirkt ein Absinken der HBr-Ausbeute. Benzol wirkt als Schutzstoff. Die Schutzwirkung des Benzols kann entweder durch Energieleitung oder aber durch eine größere Energieabsorption der π -Elektronen hervorgerufen worden sein. Auch Elektroneneinfangmechanismen werden diskutiert [40]. Wird jetzt das Äthylbromid durch Brombenzol ersetzt, so sollte beim Vorliegen von Energieleitung Benzol keinen Schutzeffekt mehr hervorrufen, da sowohl das Anregungs- wie das Ionisationspotential von Benzol größer sind als von Brombenzol (Tabelle). Dagegen sollte eine Schutzwirkung durch Benzol auftreten, wenn die höhere Energieabsorption der π -Elektronen ausschlaggebend ist und keine Energiewanderung erfolgt.

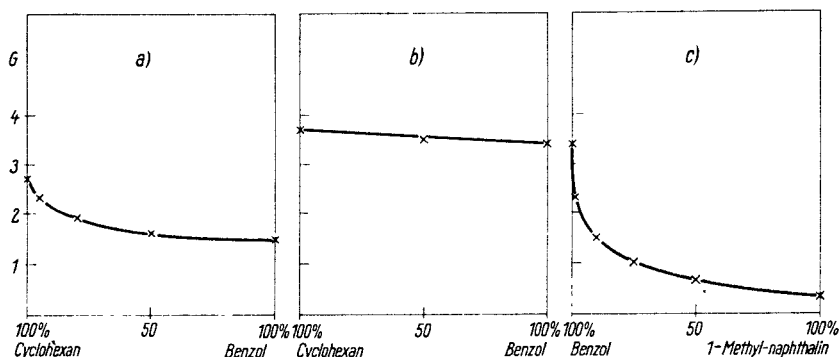


Abb. 3. G-Wert der HBr-Ausbeute bei Bestrahlung von Bromiden in Kohlenwasserstoffgemischen mit einer $5 \cdot 10^3$ Curie- ^{60}Co -Gamma-Quelle. Bestrahlungszeit 5 min, Zusammensetzung der Mischungen: 0,025 Mole Isopropanol, 0,025 Mole Bromid und 28,2 g Kohlenwasserstoffgemisch. Die Lösungen waren sauerstofffrei. Isopropanol dient als Radikalfänger für Br^\cdot . Die HBr-Ausbeute ist ein Maß für die Zahl der primären C-Br-Spaltungen

Die experimentell (Abb. 3b) gefundene, sehr geringe Schutzwirkung durch Benzol beim Brombenzol bedeutet, daß die höhere Absorption der π -Elektronen offenbar keinen Beitrag zur Schutzwirkung liefert. Bei der Bestrahlung von Brombenzol in Benzol und 1-Methylnaphthalin dagegen (Abb. 3c) wird eine kräftige Schutzwirkung durch 1-Methylnaphthalin erhalten. Die Schutzwirkung muß auf Energieleitung zurückgeführt werden. Ursache ist das gegenüber Brombenzol niedrigere Anregungs- und Ionisationspotential von 1-Methylnaphthalin (Tabelle). 1-Methylnaphthalin wirkt nicht als Brom-Radikalfänger, wie in besonderen Versuchen festgestellt wurde.

Literatur

- [1] Klein O. und Rosseland S.: Z. Phys. 4, 46 (1921); Franck J.: ibid. 9, 252 (1922)
- [2] Kallmann K. und London F.: Z. Phys. Chem. 132, 207 (1928); Förster Th.: Ann. Phys. 2, 55 (1948); Förster Th.: „Fluoreszenz organischer Verbindungen“, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951
- [3] Förster Th. in: Burton M., Kirby-Smith J. S. and Magee J. L.: „Comparative effects of radiation“, John Wiley and Sons, New York 1960, S. 300
- [4] Livingston R.: J. Phys. Chem. 61, 860 (1957)
- [5] Fano H.: ibid. S. 14
- [6] Burton M.: Z. Elektrochem. 64, 975 (1960)
- [7] Förster Th.: Z. Elektrochem. 53, 93 (1949)
- [8] Watson W. and Livingston R.: J. Phys. Chem. 18, 802 (1950)
- [9] Bowen E. and Brochlehurst: Trans. Faraday Soc. 49, 1131 (1953); 51, 774 (1955); Bowen E. and Livingston R.: J. Am. Chem. Soc. 76, 6300 (1954)
- [10] Perrin J.: „2me conseil de chine, Solvay“, Gauthiers et Villard, Paris 1925, S. 322
- [11] Scheibe G. und Dorr F.: Bayr. Akad. Wiss. math. naturwiss. Klasse, Sitzungsbericht Nr. 8, 183 (1959); Brunner R., Oberth A. E., Pick G. und Scheibe G.: Z. Elektrochem. 62, 132, 146 (1958)
- [12] Terenin A. and Ermolaev V.: Doklady Akad. Nauk 85, 547 (1952); Ermolaev V.: ibid. 102, 925 (1955); Terenin A. and Ermolaev V.: Trans. Faraday Soc. 52, 1042 (1956)
- [13] Kallmann H. und Furst M.: Phys. Rev. 79, 857 (1950); 81, 853 (1951) und in: Bell C. G. und Hayes F. N.: „Liquid Scintillation Counting“, Pergamon Press, London 1958, S. 3
- [14] Reynolds G. T., Harrison F. B. und Salvani G.: Phys. Rev. 78, 488 (1950)
- [15] Ageno M., Chiozzetto M. und Querczoli R.: Acc. dei Lincei 6, 626 (1949)
- [16] Kallmann H. und Furst M.: Phys. Rev. 85, 816 (1952); Reynolds G. T.: Nucleonics 10, Nr. 7, 47 (1952); Swank R. K. und Buck W. L.: Phys. Rev. 91, 927 (1953)
- [17] Hayes F. N.: Nucleonics 14, Nr. 1, 42 (1956)
- [18] Birks J. B.: Phys. Rev. 94, 1567 (1954)
- [19] Schulte-Frohlinde D. und Gusten H.: Z. Phys. Chem. (1961) im Druck
- [20] Schulte-Frohlinde D.: Liebigs Ann. Chem. 615, 114 (1958)
- [21] Harrison F. B.: Nucleonics 10, Nr. 6, 40 (1952); Furst M., Kallmann H. und Kramer B.: Phys. Rev. 89, 416 (1953)
- [22] Brown F. H., Furst M. und Kallmann H.: Disc. Faraday Soc. 27, 43 (1959)
- [23] Cohen S. G. und Weinreb A.: Proc. Phys. Soc. 69 B, 593 (1956); Birks J. B. und Cameron: Proc. Phys. Soc. 72, 53 (1958); Birks J. B. und Kuchela K. N.: Disc. Faraday Soc. 27, Nr. 6 (1959); Birks J. B.: J. Phys. Chem. 31, 1135 (1959)
- [24] Burton M.: J. Chem. Educ. 28, 404 (1951)
- [25] Reid C.: J. Phys. Chem. 22, 1947 (1954)
- [26] Freeman G. R.: Can. J. Chem. 38, 1043 (1960)
- [27] Freeman G. R.: J. Phys. Chem. 33, 957 (1960)
- [28] Marcus R. A.: J. Phys. Chem. 24, 966 (1956)
- [29] Magee J. L. in: „Comparative effects of radiation“, John Wiley and Sons, New York 1960, S. 130
- [30] Field F. H. und Lampe F. W.: J. Am. Chem. Soc. 80, 5587 (1958); Futrell F. H.: J. Am. Chem. Soc. 81, 5921 (1959)
- [31] Henglein A.: Angewandte Chem. 71, 393 (1959)
- [32] Swallow A. J.: „Radiation Chemistry of organic compounds“, Pergamon Press, London 1960, S. 130
- [33] Schoepfle C. S. und Fellows C. H.: J. Ind. Eng. Chem. 23, 1396 (1931)
- [34] Manion J. P. und Burton M.: J. Phys. Chem. 56, 560 (1952)
- [35] Burton M. und Patrick W. N.: J. Phys. Chem. 58, 421 (1954)
- [36] Weber E. N., Forsyth P. F. und Schuler R. H.: Rad. Res. 3, 68 (1955)
- [37] Burton M. und Lipsky S.: J. Phys. Chem. 61, 1462 (1957)
- [38] Lamborn J. und Swallow A. J.: J. Phys. Chem. 65, 920 (1961)
- [39] Schulte-Frohlinde D. und Salzwedel M.: unveröffentlicht, ausführliche Publikation in Vorbereitung
- [40] Forrestal L. J. und Hamill W. H.: J. Am. Chem. Soc. 83, 1535 (1961)
- [41] Watanabe K.: J. Phys. Chem. 26, 542 (1957)
- [42] Berechnet aus den Lagen der langstwelligeren Absorptionsbanden. Bandenlagen aus Kamlet M. J.: „Organic Electronic Spectral Data“, Vol. 1, Interscience Publishers, Ltd., London 1960

Anschrift des Verfassers: Dr. rer. nat. Dietrich Schulte-Frohlinde, Strahlenchemische Abteilung des Instituts für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe, Weberstr. 5

Internationale Monatsschrift für angewandte Atomenergie in Industrie, Landwirtschaft, Naturwissenschaften und Medizin unter besonderer Berücksichtigung der Medizinischen Strahlenbiologie sowie des Strahlenschutzes

Schriftleiter: Professor Dr. rer. nat. Dr. med. E. H. Graul, Marburg/L., Ockershäuser Allee 4 · Verlag G. Braun, Karlsruhe, Karl-Friedrich-Str. 14—18

Die Isolierung der Radionuklide ^{32}P , ^{35}S und ^{131}I aus bestrahlten Materialien und die Herstellung von kolloidalem Radiogold

Von D. Geithoff und V. Schneider

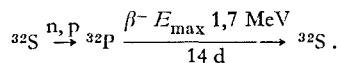
Aus dem Institut für Radiochemie (Direktor: Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert) des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Für die Radionuklide ^{32}P , ^{35}S und ^{131}I sind in den Jahren 1959 und 1960 im Institut für Radiochemie Abtrennverfahren entwickelt und erprobt worden, die es erlauben, die Nuklide radiochemisch rein und mit höchster spezifischer Aktivität in Curiemengen herzustellen. Außerdem wurde ein Verfahren für die Herstellung von kolloidalem Radiogold ausgearbeitet.

Herstellungsverfahren für Phosphor-32

Kernreaktion

^{32}P wird durch eine (n, p)-Reaktion mit Schwefel gebildet:



Die Kernreaktion hat eine Energieschwelle bei 0,9 MeV. Da Spaltneutronen im Reaktor eine mittlere Energie von 2 MeV besitzen, wird ^{32}P auch im Reaktor gebildet. Zur Erzeugung höherer ^{32}P -Aktivitäten ist es zweckmäßig, die Probe in unmittelbarer Nähe eines Brennelements zu bestrahlen, um die schnellen Neutronen vor ihrer Abbremsung für die (n, p)-Reaktion auszunutzen.

Abtrennmethode

Die heute verwendeten Herstellungsverfahren für ^{32}P höchster spezifischer Aktivität gehen alle von neutronenbestrahltem Schwefel aus.

Im Institut für Radiochemie wurde ein Verfahren weiterentwickelt, bei dem das Ausgangsmaterial Schwefel abdestilliert wird, während das Nuklid ^{32}P zurückbleibt [1]. Wird dabei hochreiner Schwefel verwendet, so führt diese Trennoperation allein bereits zu einem Produkt mit einer radiochemischen Reinheit von über 99%.

Trennungsgang

Nach einem Extraktionsverfahren vorgereinigter und fünfmal destillierter rhombischer Schwefel wird als Block im Reaktor eine Woche bestrahlt. Zur Aufarbeitung schmilzt man den Schwefel aus der Bestrahlungsdose und überführt ihn in ein Destillationsgefäß aus Quarz (siehe Abb. 1). Bei einem Unterdruck von 5 mm Hg wird der Schwefel bei ca. 400°C abdestilliert, wobei der ^{32}P an der Wand des Destillationsgefäßes haften bleibt. In einer Charge werden 100 g Schwefel verarbeitet, die ca. 1 Curie ^{32}P enthalten. Der zurück-

bleibende ^{32}P muß von den Gefäßwänden desorbiert werden. Dies geschieht durch mehrstündiges Kochen mit 0,005 n HCl, der einige Tropfen konz. H_2O_2 zur Zerstörung evtl. vorhandener Spuren organischer Materials zugesetzt sind. Die salzsaure Lösung enthält den ^{32}P als Orthophosphat. Zur Entfernung von eventuell vorhandenem Abrieb des Gefäßmaterials wird die Lösung schließlich durch eine feinporige Glasfilterplatte gesaugt.

Endprodukt

Die Spezifikation der ^{32}P -Lösung ist folgende:

chemische Form:	Orthophosphat in salzsaurer Lösung,
spezifische Aktivität:	> 1000 C/g P,
spezifische Aktivität der Lösung:	20—50 mC/ml,
pH:	2—3,
radiochemische Reinheit:	> 99,9% (ausschließlich ^{33}P),
Feststoffgehalt:	< 1 mg/ml.

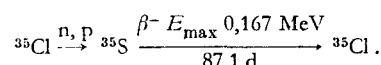
Strahlenschutzmaßnahmen

Die Verarbeitung von Curiemengen ^{32}P birgt eine starke Strahlengefährdung in sich. Die Herstellungsapparatur ist daher in einer Glovebox untergebracht. Als Schutz gegen die von außen auf den Körper einwirkende β -Strahlung reichen die 1 cm dicken Plexiglaswände der Glovebox aus, da die maximale Reichweite der 1,7 MeV- β -Teilchen des ^{32}P nur 0,8 g/cm² beträgt. Es ist dabei allerdings zu beachten, daß bei der Absorption von β -Teilchen Bremsstrahlung entsteht, welche durch eine 2 mm dicke Bleifolie jedoch ausreichend absorbiert wird. Die Glovebox stellt gleichzeitig einen Schutz gegen Inkorporation dar. Durch einen Ventilator wird sie auf einem leichten Unterdruck gehalten, wodurch ein Austreten von radioaktivem Staub selbst bei Undichtigkeiten verhindert wird.

Herstellungsverfahren für Schwefel-35

Kernreaktion

Bei der Bestrahlung von Chlor mit thermischen Neutronen wird ^{35}S durch eine (n, p)-Reaktion gebildet:



Ausgangsmaterial für die Herstellung von ^{35}S im Institut für Radiochemie ist KCl.

Abtrennmethode

Zur Isolierung des ^{35}S wird ein Adsorptionsverfahren verwendet [2, 3].

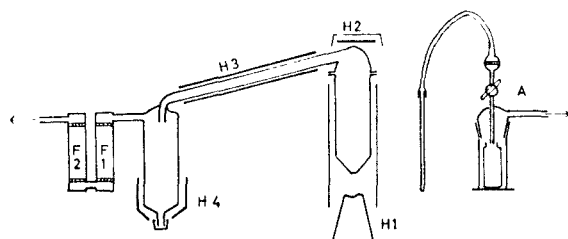


Abb. 1. ^{32}P -Apparatur

Sulfatfreies, höchst reines KCl wird vier Wochen im Reaktor bestrahlt. Eine Bestrahlungseinheit (30 g KCl) enthält danach etwa 1 Curie ^{35}S . Nach einer Abkühlzeit von einer Woche sind im bestrahlten Material neben dem Schwefel-35 noch die Nuklide ^{36}Cl und ^{32}P vorhanden. Die Abtrennung des ^{35}S von diesen radioaktiven Verunreinigungen und vom Bestrahlungsmaterial erfolgt durch Adsorption an einer aktivierten Aluminiumoxyd-Säule. Der Aufbau der ^{35}S -Herstellungsvorrichtung ist in Abb. 2 wiedergegeben.

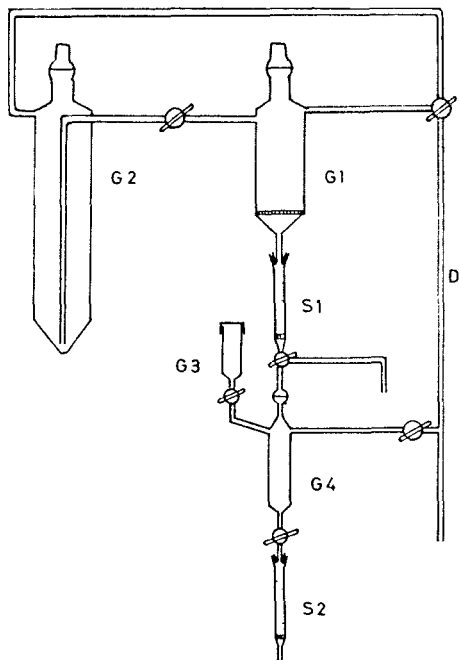


Abb. 2. ^{35}S -Apparatur

Trennungsgang

Das bestrahlte KCl wird in 1 n HCl gelöst (Gefäß G 1) und die Lösung über die Aluminiumoxyd-Säule S 1 geleitet, wobei der Schwefel als Hydrogensulfat an der Säule adsorbiert wird. Ebenfalls festgehalten wird der ^{32}P . Kalium- und Chlorionen durchlaufen die Säule, ohne adsorbiert zu werden. Anschließend werden durch Spülen mit Wasser (aus Gefäß G 2) anhaftende Reste von KCl aus der Säule entfernt. Der ^{35}S wird nun mit 0,05 n NaHCO_3 -Lösung eluiert und das Eluat mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Der ^{32}P bleibt bei dieser Elution an der Säule haften.

Endprodukt

Man erhält als Endprodukt eine Lösung von ^{35}S als Sulfat in schwacher NaCl-Lösung. Sollte vollkommene Salzfreiheit erwünscht sein, so können mit Hilfe einer Ionenaustauschersäule (S 2) aus Amberlite IR 120 die Natriumionen entfernt werden.

Die Spezifikation der ^{35}S -Lösung ist folgende:

chemische Form:	Sulfat in schwacher NaCl-Lösung bzw. verdünnter HCl,
spezifische Aktivität:	> 100 C/g S,
spezifische Aktivität der Lösung:	10—50 mC/ml,

pH:	6—8,
radiochemische Reinheit:	> 99%,
Feststoffgehalt:	ca. 1 mg/ml bzw. < 1 mg/ml.

Strahlenschutzmaßnahmen

Die äußere Strahlengefährdung ist selbst bei der Verarbeitung von Curiemengen ^{35}S klein. Die maximale Reichweite der weichen β -Strahlen beträgt nur 36 mg/cm². Da die Verarbeitung in Glasgefäßen erfolgt, ist die Abschirmung durch die Gefäßwände bereits ausreichend. Es ist nicht notwendig, die Bremsstrahlung des ^{35}S wegen ihrer niedrigen Energie und geringen Intensität zu berücksichtigen.

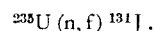
Wegen der Inkorporations- und Kontaminationsgefahr wird jedoch in einer Glovebox gearbeitet.

Herstellungsverfahren für ^{131}I

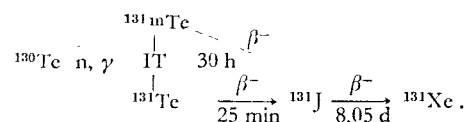
Kernreaktion

^{131}I kann in Curiemengen durch zwei verschiedene Kernreaktionen gebildet werden:

1. Bei der Uranspaltung entsteht ^{131}I als Spaltprodukt:



2. Bei der Bestrahlung von natürlichem Tellur mit thermischen Neutronen wird das radioaktive ^{131}Te gebildet, das durch β -Zerfall in ^{131}I übergeht:



Im Institut für Radiochemie dient bestrahltes Tellur als Ausgangsmaterial zur Herstellung von ^{131}I .

Abtrennmethode

Das Verfahren zur Abtrennung des ^{131}I ist eine trockene Destillation [4]. Im Gegensatz zur ^{32}P -Herstellung wird hier jedoch das gewünschte Radionuklid aus dem Bestrahlungsmaterial abdestilliert.

Trennungsgang

Geglühtes pulverförmiges Tellurtrioxyd wird im Reaktor bei einem Neutronenfluß von ca. $3 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ eine Woche lang bestrahlt. In einer Bestrahlungscharge (90 g TeO_2) wird etwa 1 Curie ^{131}I gebildet. Man

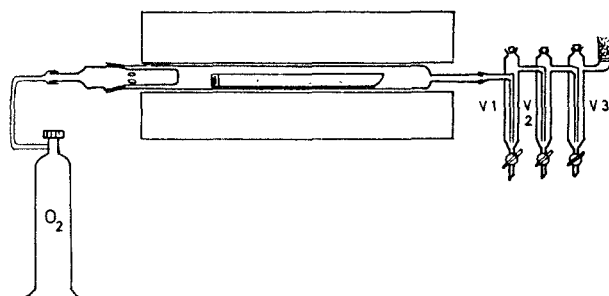


Abb. 3. ^{131}I -Apparatur

überführt das TeO_2 in ein offenes Quarzschiffchen und bringt das Schiffchen mit Hilfe eines magnetischen Ferngreifers in einen Rohrofen (siehe ^{131}J -Apparatur Abb. 3). Bei 700°C destilliert das ^{131}J als elementares Jod aus dem TeO_2 -Pulver ab, während das TeO_2 unter diesen Bedingungen noch nicht flüchtig ist. Durch einen Sauerstoffstrom wird das ^{131}J in eine schwach alkalische Vorlage (V 1) getrieben, wo es unter Disproportionierung in Jodid und Jodat absorbiert wird. Zwei weitere Vorlagen (V 2 und V 3) und ein Aktivkohlefilter schließlich dekontaminieren den austretenden Gasstrom von restlicher Aktivität. Das aufgefangene Jod wird durch Zugabe verdünnter Natriumthiosulfatlösung vollständig zum Jodid reduziert.

Endprodukt

Die Spezifikation der ^{131}J -Lösung ist folgende:

chemische Form:	Jodid in schwacher Thio-sulfatlösung,
spezifische Aktivität:	$> 10\text{ C/mg J}$,
spezifische Aktivität der Lösung:	$10\text{--}40\text{ mC/ml}$,
pH:	$8\text{--}10$,
radiochemische Reinheit:	$> 99,9\%$,
Salzgehalt der Lösung:	$0,05\text{ n NaHCO}_3$, $0,02\text{ n Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Das vom ^{131}J befreite TeO_2 braucht nicht verworfen zu werden; es ist nach erneuter Bestrahlung zur Joddestillation wieder verwendbar. Der Kreislauf Bestrahlung—Abtrennung—Bestrahlung wird allerdings nach 3 bis 4 Destillationen durch das Zusammensintern des TeO_2 -Pulvers und die damit verbundene Verminderung der ^{131}J -Ausbeute abgebrochen.

Strahlenschutzmaßnahmen

Wegen der leichten Flüchtigkeit des Jods ist die Gefahr einer Inkorporierung bei der Abtrennung von Curiemengen ^{131}J besonders groß. Wie beim ^{32}P und ^{35}S ist die Herstellungsapparatur daher von einer Plexiglasbox umschlossen, die gegenüber dem Laborraum einen Unterdruck aufweist.

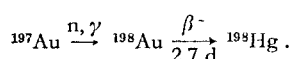
Zur Abschirmung der vom ^{131}J und von den radioaktiven Tellurisotopen emittierten γ -Strahlung ist die Plexiglasbox noch von einer 5 cm dicken Bleiwand umgeben. Alle Manipulationen werden mit Ferngreifern ausgeführt.

Herstellungsverfahren für ^{198}Au

Sterile, kolloidale Radiogoldlösung wird in der Tumorthherapie verwandt. Ihre Herstellung muß daher allein in Hinblick auf diesen Anwendungsbereich entwickelt werden.

Kernreaktion

Das Radionuklid entsteht bei der Bestrahlung von Gold im Reaktor durch eine (n, γ) -Reaktion:



Bestrahlt wird Goldfolie, die im anschließenden Prozeß in eine kolloidale Lösung umgewandelt wird.

Eigenschaften des Kolloids

Aus der Anwendungspraxis ergeben sich eine Reihe von Forderungen an die Eigenschaften der Kolloidlösung. Sie muß stabil sein, d. h. über einen längeren Zeitraum keine Ausflockungserscheinungen zeigen. Sie soll frei sein von Kolloidteilchen mit einem kleineren Durchmesser als 30 \AA , da sich diese Teilchen im Gewebe verbreiten könnten. Aus dem gleichen Grunde muß der Gehalt an ionogenem Gold möglichst klein gehalten werden (unter 2%).

Eine solche Lösung läßt sich nach R. Henry, C. Herczeg und C. Fisher herstellen [5], wenn man inaktive kolloidale Goldkeime in einer Gelatinelösung durch Zutropfen der aktiven Goldlösung unter der reduzierenden Wirkung der Gelatine selbst zu Teilchen definierter Größe (200 bis 300 \AA) anwachsen läßt. Das im Institut für Radiochemie durchgeführte Herstellungsverfahren behält zwar dieses Grundprinzip bei, jedoch wurde die Arbeitsweise der Autoren in einigen Punkten abgeändert, wodurch Schwierigkeiten bei der Herstellung vermieden wurden und sich Lösungen sehr stabiler Kolloide definierter und einheitlicher Größe ergaben.

Anfärbeitungsverfahren

Als Ausgangsmaterial dient $99,999\%$ ige Goldfolie. Die im Reaktor bestrahlte Folie wird in wenig Königswasser gelöst (Teil A der ^{198}Au -Herstellungsapparatur, Abb. 4), die überschüssige Säure bei einem Unterdruck von 100 mm Hg abgedampft und der Rückstand mit bidest. H_2O aufgenommen. Die klare Lösung wird in ein Vorratsgefäß (B) hochgezogen, aus dem sie in die Keimlösung (C) eintropft. Diese enthält neben einer definierten Menge an Goldkeimen und Gelatine so viel NaOH , daß der pH-Wert der Endlösung bei 7 liegt. Während der Umsetzung wird die Keimlösung kräftig gerührt und durch siedendes CCl_4 auf 76°C gehalten. Um einen möglichst weitgehenden Umsatz zu erzielen, wird anschließend Ascorbinsäure zugegeben. Die fertige Kolloidlösung wird durch eine G-4-Fritte (D) in eine Bürette (E) gesaugt, aus der die jeweils benötigte Menge unmittelbar auf Ampullen abgezogen werden kann. Die Ampullen werden verschlossen und bei 138°C sterilisiert.

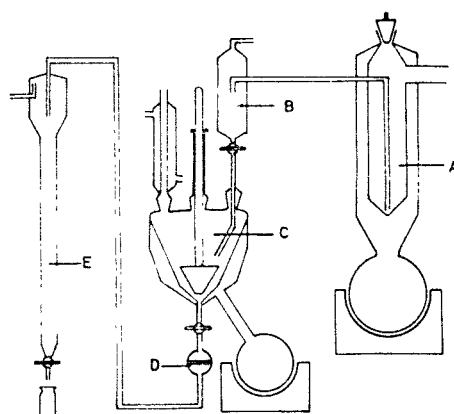


Abb. 4.
 ^{198}Au -Apparatur

Endprodukt

Der Gehalt an ionogenem Gold wird bei jeder Charge papierchromatographisch überprüft.

Als Spezifikation ergibt sich:

chemische Form: kolloidale Lösung, steril,
3,5 mg Au/ml, pH 6–7,
Teilchengröße $200 \pm 40 \text{ \AA}$,
Gehalt an ionogenem Gold
ca. 1%,

Fremdstoffgehalt: Gelatine 15 mg/ml,
NaCl 4,2–5,2 mg/ml,
Glucose (oder deren Abbau-
produkte) 1 mg/ml,
Ascorbinsäure 1 mg/ml,

spezifische Aktivität: 10–50 mC/ml,

radiochemische Reinheit: > 99%.

Strahlenschutzmaßnahmen

Da die Aufarbeitung ausschließlich in Lösung in einer geschlossenen Apparatur erfolgt, ist eine Inkorporationsgefahr nicht vorhanden. Als Schutz gegen die von außen auf den Körper einwirkende Strahlung ist bei Verarbeitung von $5 \text{ C } ^{198}\text{Au}$ eine Abschirmung durch 5 cm Blei ausreichend.

Literatur

- [1] Evans C. C. and Stevenson J.: British Patent Nr. 765 489 (1957)
- [2] Nydahl F.: Anal. Chem. 26, 580 (1954)
- [3] Veljković S. R. und Milenković S. M.: A/Conf./P/467, Mai 1958
- [4] Evans C. C. and Stevenson J.: British Patent Nr. 763 865 (1956)
- [5] Henry R., Herczeg C. und Fisher C.: Int. J. of Applied Radiation and Isotopes 2, 136 (1957)

Anschrift der Verfasser: Dr. rer. nat. Dietrich Geithoff, Dr. rer. nat. Volker Schneider, Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe, Weberstr. 5

Die Isolierung der Radionuklide ^{32}P , ^{35}S und ^{131}I aus bestrahlten Materialien und die Herstellung von kolloidalem Radiogold im Kernforschungszentrum Karlsruhe

Die im Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe ausgearbeiteten Methoden zur Isolierung der Radionuklide ^{32}P , ^{35}S und ^{131}I aus bestrahlten Materialien und die Herstellung von kolloidalem Radiogold werden beschrieben. Für jedes Nuklid werden die Kernreaktion, chemische Abtrenntechnik bzw. Verarbeitungstechnik und die Spezifikation des Endproduktes angegeben. Außerdem findet sich bei jedem Nuklid ein Hinweis auf die Strahlenschutzmaßnahmen.

Isolation of the Radionuclides ^{32}P , ^{35}S and ^{131}I from Irradiated Materials and Production of Colloidal Radiogold in the Karlsruhe Nuclear Research Center

The article describes the methods worked out in the Radiochemical Institute of the Nuclear Research Center in Karlsruhe for isolating the radionuclides ^{32}P , ^{35}S and ^{131}I from irradiated materials, and for producing colloidal radiogold. The nuclear reaction, chemical separation and refinement technique and specifications of the final product are given for each nuclide, as well as indications for protective measures.

L'isolation des radionuclides ^{32}P , ^{35}S et ^{131}I contenus dans des matériaux irradiés et la fabrication de radioor colloïdal au Centre de Recherches Nucléaires de Karlsruhe

Les méthodes d'isolation des radionuclides ^{32}P , ^{35}S et ^{131}I contenus dans des matériaux irradiés et la fabrication de radioor colloïdal sont décrit. Pour chaque nuclide les réactions nucléaires, le procédé de séparation chimique, les différents traitements et la spécification des produits finals sont indiqués. En outre, pour chaque nuclide est donnée une indication concernant les mesures de protection à prendre.

Internationale Monatsschrift für angewandte Atomenergie in Industrie, Landwirtschaft, Naturwissenschaften und Medizin unter besonderer Berücksichtigung der Medizinischen Strahlenbiologie sowie des Strahlenschutzes

Schriftleiter: Professor Dr. rer. nat. Dr. med. E. H. Graul, Marburg/L., Ockershäuser Allee 4 · Verlag G. Braun, Karlsruhe, Karl-Friedrich-Str. 14—18

Radiochemische Bestimmung von Radionukliden im Wasser

Eine Zusammenstellung radiochemischer Analysenverfahren

Von H. Schroeder

Aus dem Institut für Radiochemie (Direktor: Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert) des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Einleitung

Eine ständige Überwachung der Radioaktivität im Wasser (Abwasser, Grundwasser, Oberflächenwasser, Regenwasser, Trinkwasser) soll die rechtzeitige Feststellung unzulässig hoher Konzentrationen an Radionukliden gewährleisten und geeignete Maßnahmen auslösen, um eine Strahlungsgefährdung der Bevölkerung zu verhindern. Die „maximal zulässigen Konzentrationen“ (MZK) der Radionuklide im Wasser, die nicht überschritten werden dürfen (Auszug siehe Tabelle 1), wurden im „Atomgesetz“ [13] festgelegt.

Diese MZK sind teilweise so gering, daß direkte Aktivitätsmessung im Wasser nicht mehr möglich ist. Bevor eine Aktivitätsmessung erfolgen kann, müssen daher die Radionuklide angereichert werden. Dies kann mit verschiedenen Methoden geschehen:

Eindampfen der Lösung,
Fällung, Mitfällung (z. B. [10]),
Extraktion,
Elektrodialyse (z. B. [29]),
Ionenaustausch (z. B. [20]) oder
Isotopenaustausch der Radionuklide.

Es ist jedoch zu beachten, daß nur das Eindampfverfahren alle nicht flüchtigen Radionuklide erfaßt. Alle anderen Verfahren gestatten nur eine mehr oder weniger selektive Anreicherung, sind aber dem Eindampfverfahren auf Grund der Schnelligkeit, mit der sie durchgeführt werden können, überlegen.

Tabelle 1 Maximal zulässige Konzentrationen (MZK) von Radionukliden in Wässern* [13]

Nuklid	Halbwertszeit **	MZK [$\mu\text{C}/\text{cm}^3$]	Nuklid	Halbwertszeit **	MZK [$\mu\text{C}/\text{cm}^3$]
^{32}P	14,3 d	$2 \cdot 10^{-4}$	^{140}Ba	12,8 d	$2 \cdot 10^{-4}$
^{45}Ca	165 d	$9 \cdot 10^{-5}$	^{144}Ce	284 d	$1 \cdot 10^{-4}$
^{51}Cr	27,8 d	$2 \cdot 10^{-2}$	^{147}Pm	2,65 a	$2 \cdot 10^{-3}$
^{59}Fe	45 d	$5 \cdot 10^{-4}$	^{210}Pb	19,4 a	$1 \cdot 10^{-6}$
^{60}Co	5,27 a	$3 \cdot 10^{-4}$	(RaD)		
^{65}Zn	245 d	$1 \cdot 10^{-3}$	^{210}Bi	5,0 d	$4 \cdot 10^{-4}$
^{89}Sr	50,4 d	$1 \cdot 10^{-4}$	(RaE)		
^{90}Sr	28 a	$1 \cdot 10^{-6}$	^{210}Po	138,4 d	$7 \cdot 10^{-6}$
^{95}Zr	65 d	$6 \cdot 10^{-4}$	(RaF)		
^{95}Nb	35 d	$1 \cdot 10^{-3}$	^{226}Ra	1620 a	$1 \cdot 10^{-7}$
^{103}Ru	40 d	$8 \cdot 10^{-4}$	^{239}Pu	$2,4 \cdot 10^4$ a	$5 \cdot 10^{-5}$
^{106}Ru	1,0 a	$1 \cdot 10^{-4}$	Gemische von Radionukliden unbekannter Zusammensetzung		$1 \cdot 10^{-7}$
^{131}I	8,05 d	$1 \cdot 10^{-5}$			
^{137}Cs	30 a	$2 \cdot 10^{-4}$			

* Die für Trinkwasser geltenden MZK betragen ein Zehntel der in der Tabelle angegebenen Werte.

** Die Halbwertszeiten wurden der vom Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft herausgegebenen „Nuklidkarte“, 2. Auflage, entnommen (d = Tage, a = Jahre).

Im Konzentrat der Probe wird meist die α - und β -Gesamtaktivität gemessen. Die erhaltenen Werte sagen allerdings noch nichts über die tatsächlich vorhandenen Konzentrationen einzelner Radionuklide aus, da die Gesamtaktivität die Summe mehrerer Einzelaktivitäten sein kann. Gleichzeitig werden bei der Gesamtaktivitätsmessung die natürlichen Radionuklide (U- und Th-

Folgeprodukte und ^{40}K) erfaßt, deren Aktivitätsanteil oft beträchtlich ist [26].

Zur weitergehenden Differenzierung der Aktivitäten bedient man sich verschiedener Verfahren [21]:

Messung der diskreten α - bzw. γ -Energien mit einem Spektrometer, Aktivitätsbestimmung (α -, β - oder γ -Messung je nach Nuklid) nach spezifisch chemischer Abtrennung eines Radionuklids oder Aktivitätsmessung der Radionuklide nach radiochemischer Auftrennung eines Nuklidgemisches.

Das letzte Verfahren ist aber sehr zeitraubend; es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, nur eine teilweise quantitative Auftrennung eines Nuklidgemisches durchzuführen (z. B. [50]) und die Radionuklide in den einzelnen Fraktionen meßtechnisch zu identifizieren (z. B. durch γ -Spektroskopie) und ihre Aktivität zu bestimmen. Wegen der meist geringen Aktivität des abgetrennten Nuklids ist es sehr wichtig, ein „radiochemisch reines“ Meßpräparat zu erhalten, d. h. das Präparat darf keine Fremdaktivitäten mehr enthalten, da diese eine wesentliche Verfälschung des Ergebnisses bewirken würden. Zur Erreichung dieser Reinheit werden Reinigungsoperationen durchgeführt, die verschiedentlich beschrieben sind [8, 34, 53]. So wird beispielsweise die Reinigung des ^{90}Sr mit Hilfe einer Reihe von Fällungsreaktionen durchgeführt:

1. Abtrennung des Strontiums vom Calcium durch Nitratfällung mit rauchender Salpetersäure,
2. Abtrennung des Bariums durch Chromatfällung,
3. Reinigung von Spuren dreiwertiger Elemente durch Eisenhydroxydfällung,
4. Überführung in die Meßform (Strontiumsulfat, -carbonat oder -oxalat).

Zur Bestimmung der Ausbeute wird der Bruchteil der zu Beginn der Trennung zugesetzten Tragermenge im Meßpräparat quantitativ analytisch ermittelt; das Präparat sollte daher auch chemisch rein sein.

Höhere Aktivitäten in Wässern werden mit geeigneten Detektoren direkt gemessen, wobei eine Differenzierung der γ -Strahler durch γ -Spektroskopie möglich ist [17]. Die Überwachung und Analyse von Reaktorkühlwasser läßt sich z. B. auf diese Weise besonders einfach gestalten [42].

Das Vorliegen sehr geringer Aktivitäten, wie sie bei der Kontrolle der Einhaltung der MZK im Wasser gefunden werden, erfordert Zählordnungen, die einen sehr kleinen Nulleffekt haben. Bei Aktivitäten in der Größenordnung des Nulleffekts werden darüber hinaus zur Reduzierung des Meßfehlers sehr lange Meßzeiten notwendig [16].

In der vorliegenden Arbeit wurden die in der Literatur weit verstreuten selektiven Bestimmungsmethoden für eine Reihe von Radionukliden in Tabellenform zusammengestellt. Die gesamte Literatur der Jahre 1956 bis 1961 wurde, soweit zugänglich, berücksichtigt. In Tabelle 2 wurden die Bestimmungsmethoden nach den einzelnen Nukliden geordnet, während Tabelle 3 eine Zusammenfassung der Literaturstellen nach Wasserarten enthält.

Die in Tabelle 2 aufgeführten Angaben sollen die in den Originalarbeiten ausführlich beschriebenen Arbeitsvorschriften nicht ersetzen; sie sollen vielmehr dem Leser die Suche nach einem für ihn geeigneten Verfahren erleichtern und ihm einen raschen Vergleich zwischen seinen eigenen Problemen und den von anderen Autoren bereits gelösten Aufgaben ermöglichen.

Tabelle 3 Zusammenstellung der Literatur nach Wasserarten (soweit ausdrücklich angegeben)

Art des Wassers	Literaturstelle	Art des Wassers	Literaturstelle
Abwasser	[31, 32, 45]	Oberflächenwasser	[2, 19, 27, 45, 48, 58]
Binnenseewasser	[40]	Quellwasser	[1, 15, 45]
Flußwasser	[4, 19, 24, 25, 48]	Reaktorkühlwasser	[32, 47]
Grundwasser	[58]	Regenwasser	[6, 9, 11, 22, 23, 37, 38, 40, 54]
Leitungswasser	[3, 18, 24, 38, 39, 40, 54]	Trinkwasser	[27]
Meerwasser	[15, 19, 30, 39, 40, 52, 59]	Zisternenwasser	[27]

Erläuterungen zu Tabelle 2

In Spalte 1 sind die Radionuklide eingetragen. Spalte 2 enthält Angaben über die Art des Wassers, aus dem die Radionuklide abgetrennt wurden; über die Zusammensetzung der Wässer wurden keine näheren Angaben gemacht. Die Verfahren und Bedingungen bei der Anreicherung sind in den Spalten 3 bzw. 4 zu finden. Die von den Autoren angegebene Abtrennungsmethode und die chemische Form, die zur Abtrennung aus einem Nuklidgemisch diente, wird in den Spalten 5 bzw. 6 angegeben. Weiter wird in Spalte 7 die Form bzw. chemische Zusammensetzung des Meßpräparates aufgeführt. Im allgemeinen werden feste Präparate gemessen; flüssige Form der Meßpräparate ist besonders vermerkt.

Die chemische Verbindung, mit der die Ausbeute bestimmt wird, ist in Spalte 8 angegeben; die Ausbeutebestimmung erfolgt fast stets durch Wägung.

Die Literaturstelle, in der das Verfahren beschrieben ist, findet man in Spalte 9. Spalte 10 enthält Angaben über Ausbeuten, verwendete Ionenaustauscher, Chemikalien, Meßgeräte usw.

Eine fehlende Eintragung in einer Spalte bedeutet, daß keine Angaben gemacht wurden oder aufgrund des angewandten Verfahrens nicht notwendig waren. Die verwendeten Abkürzungen sind unten zusammengestellt.

Herrn Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert möchte ich für die Anregung zu dieser Zusammenstellung danken, ebenso Herrn Dr. P. Wolf für wertvolle Hinweise.

Abkürzungen zu Tabelle 2:

Spalte 2:	Spalten 3 und 5:
AW Abwasser	AAT Anionenaustausch
BW Binnenseewasser	Ad Adsorption
FW Flußwasser	CoK Cokristallisation
GW Grundwasser	D Destillation
LW Leitungswasser	E Extraktion
MW Meerwasser	Ed Eindampfen
OW Oberflächenwasser	EDl Elektrodialyse
QW Quellwasser	El Elektrolyse
RKW Reaktorkühlwasser	F Fällung
RW Regenwasser	IAT Isotopenaustausch
SGW stehende Gewässer	KAT Kationenaustausch
SW Süßwasser	sEl spezifische Elution
TW Trinkwasser	
ZW Zisternenwasser	Spalte 10:
	μC 10^{-12} Curie
	SP Spaltprodukte

Tabelle 2 Verfahren und Bedingungen zur radiochemischen Bestimmung von Radionukliden im Wasser

Nuklid	Wasserart	Anreicherung		Abtrennung		Meßpräparat	Ausbeutebestimmung chem. Form	Literatur	Bemerkungen
		Verfahren	Bedingungen	durch	als				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
³² P	FW	E	Ammoniummolybdatophosphat, 10% n-Butanol in Äther			Ammoniummolybdatophosphat		[48]	
⁴⁵ Ca	AW	F	Ca ₃ (PO ₄) ₂			CaCO ₃	CaCO ₃	[31]	
⁵¹ Cr	FW	Ed		AAT*		flüssig**		[4]	* DOWEX-2 × 8, Cl ⁻ , HCl (12n) ** NaJ(Tl)-Bohrlochkristall > 95% Ausbeute
⁵⁹ Fe	FW	Ed		AAT sEl*		flüssig**		[4]	* DOWEX-2 × 8, Cl ⁻ , HCl (0,5n) ** NaJ(Tl)-Bohrlochkristall > 95% Ausbeute
⁶⁰ Co	FW	Ed		AAT sEl*		flüssig**		[4]	* DOWEX-2 × 8, Cl ⁻ , HCl (5n) ** NaJ(Tl)-Bohrlochkristall > 95% Ausbeute
	AW	F	Gemisch von Fe- und Co-Cyaniden	F	CoS	Co(NO ₃) ₂	Co(NO ₃) ₂	[45]	98,1% Ausbeute; im Gemisch mit SP
⁶⁵ Zn	FW	Ed		AAT sEl*		flüssig**		[4]	* DOWEX-2 × 8, Cl ⁻ , HCl (0,005n) ** NaJ(Tl)-Bohrlochkristall > 95% Ausbeute
	RKW	IAT	Zn-Amalgam			Zn-Amalgam		[47]	
⁸² Sr	Salz-W	F	SrCO ₃	F	SrCO ₃	SrCO ₃		[15]	
	RW	KAT	Amberlite IR-120, NH ₄ ⁺ *	F	Sr(NO ₃) ₂	SrCO ₃	SrCO ₃	[22]	70—80% Ausbeute * Elutionslösung NH ₄ NO ₃ (4 m)
		F	SrCO ₃	F	Sr(NO ₃) ₂	SrCO ₃	SrCO ₃	[28]	neben viel Ca Nachweisgrenze 10 ⁻² μC
	AW	Mit-F	Ca ₃ (Sr)(PO ₄) ₂			Ca(Sr)CO ₃	CaCO ₃	[31]	
	RW	Ed		F	SrCO ₃	SrCO ₃	SrCO ₃	[37]	
	LW RW	Ed		F	Sr(NO ₃) ₂	SrCO ₃	SrCO ₃	[38]	Nachweisgrenze 1 μμC
	LW	EDI	KAT-Membrane*					[39]	* 250 V Gleichstrom bis 10 A; Anreicherungsfaktoren abhängig von Elektrolysedauer
	BW MW RW	Mit-F	Ca(Sr)CO ₃	F	Sr(NO ₃) ₂	SrCO ₃	SrCO ₃	[40]	
FW	KAT	Amberlite XE-100, H ⁺				SrCO ₃	SrCO ₃	[48]	50—80% Ausbeute
⁹⁰ Sr	LW	Ed	spezielle Apparatur	F	Sr(NO ₃) ₂	SrCO ₃ Y-Oxalat	SrCO ₃ Y ₂ O ₃	[3]	
	FW	Ed		F	Sr(NO ₃) ₂			[4]	> 95% Ausbeute
		Mit-F	Ca(Sr)CO ₃	F	Sr(NO ₃) ₂ *	Sr-Oxalat		[7]	* Ca wird mit wasserfreiem Aceton extrahiert
	RW	F	Sr(NO ₃) ₂	KAT*				[11]	* DOWEX-50, „gradient elution“, CH ₃ COOH/CH ₃ COONH ₄
	Salz-W SW	F	SrCO ₃			⁹⁰ Y, trägerfrei*		[15]	* ⁹⁰ Y-Extraktion mit 2-Thenoyl-trifluoracetone
	RW	KAT	Amberlite IR-120, NH ₄ ⁺ *	F	Sr(NO ₃) ₂	SrCO ₃ Fe(⁹⁰ Y)(OH) ₃	SrCO ₃	[22]	* Elutionslösung NH ₄ NO ₃ (4 m)

Tabelle 2 Fortsetzung

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
⁹⁰ Sr	FW	KAT	DOWEX-50, H ⁺	F	Sr(NO ₃) ₂	Sr-Oxalat	Sr-Oxalat	[25]	Nachweisgrenze 10 μμC/l	
	OW TW ZW	KAT	DOWEX-50	sEl*		Y-Oxalat	SrCO ₃ Y-Oxalat	[27]	* NH ₃ -Lactatlösung (1,5 m) Nachweisgrenze 10 ⁻³ μμC	
		F	SrCO ₃	F	Sr(NO ₃) ₂	SrCO ₃	SrCO ₃	[28]	neben viel Ca Nachweisgrenze 10 ⁻² μμC	
	MW	F	Sr-Oxalat			Sr-Oxalat	Sr-Oxalat	[30]		
	AW	Mit-F	Ca ₃ (Sr)(PO ₄) ₂		Sr(NO ₃) ₂	Ca(Sr)CO ₃	CaCO ₃	[31]		
	AW	F	Sr ₃ (PO ₄) ₂	F		Sr-Oxalat	Sr-Oxalat	[32]	55—60% Ausbeute	
		Ed		*	SrCO ₃	SrCO ₃	SrCO ₃	[35]	* Schmelze des Rückstandes mit KOH, KNO ₃ und K ₂ CO ₃	
		Ed		F	Sr(NO ₃) ₂	SrCO ₃ Y-Oxalat	SrCO ₃ Y-Oxalat	[36]		
	RW	Ed		F	SrCO ₃	SrCO ₃ Y-Oxalat	SrCO ₃ Y ₂ O ₃	[37]		
	LW RW	Ed		F	Sr(NO ₃) ₂	SrCO ₃ Y(OH) ₃	SrCO ₃ Y ₂ O ₃	[38]	Nachweisgrenze 1 μμC	
	LW	EdI	KAT-Mem- brane*					[39]	* 250 V Gleichstrom bis 10 A; Anreicherungsfaktoren abhängig von Elektrolysedauer	
	BW MW RW	Mit-F	Ca(Sr)CO ₃	F	Sr(NO ₃) ₂	SrCO ₃ Y-Oxalat	SrCO ₃ Y ₂ O ₃	[40]		
	LW	Ed		F	Sr(NO ₃) ₂	Y-Oxalat	SrCO ₃ Y ₂ O ₃	[41]		
	FW	KAT	Amberlite XE-100, NH ₄ ⁺				SrCO ₃	SrCO ₃	[48]	50—80% Ausbeute
		Mit-F	Ca(Sr)CO ₃	F	Sr-Rhodizonat	SrCO ₃	SrCO ₃	[51]	Nachweisgrenze 50 μμC/l	
	MW	F	SrCO ₃	F	Sr(NO ₃) ₂	SrCO ₃ Fe(⁹⁰ Y)(OH) ₃	SrCO ₃	[52]		
	LW RW	KAT	DOWEX-50, NH ₄ ⁺				Y ₂ O ₃ *	Y ₂ O ₃	[54]	* sEl des ⁹⁰ Y mit NH ₄ -Citrat-Lösung (5%)
		Ed		KAT sEl*					[55]	* DOWEX-50 × 8; Pufferlösung: Ameisensäure (1 m)/NH ₄ -formiat (1 m), pH 4,2
		GW OW	Ed	F	Sr(NO ₃) ₂	SrSO ₄			[58]	
	⁹⁵ Zr	EW	Ed		AAT sEl*		flüssig**		[4]	* DOWEX-2 × 8, Cl ⁻ , HCl (6n)/ HF (0,5 n) ** NaJ(Tl)-Bohrlochkristall > 95% Ausbeute
FW		F	Zr-Phosphat	F	BaZrF ₆ *	ZrO ₂	ZrO ₂	[25]	* anschließend Zr-Cupferronat Nachweisgrenze 10 μμC/l	
		Ed		F	Zr-Mandelat	Zr-Mandelat	Zr-Mandelat	[36]		
		Ed		KAT sEl*				[55]	* DOWEX-50 × 8, H ⁺ Oxalsäure (0,5%)	
⁹⁹ Mo			E*		PbMoO ₄		[33]	* α-Benzoinoxim/Äthylacetat		

Tabelle 2 Fortsetzung

Nuklid	Wasser- art	Anreicherung		Abtrennung		Meßpräparat	Ausbeute- bestimmung chem. Form	Lite- ratur	Bemerkungen
		Ver- fahren	Bedingungen	durch	als				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
¹⁰⁶ Ru	FW	Ed		F	RuS ₂	RuS ₂		[4]	95% Ausbeute
	FW	D	RuO ₄ *			Ru-Metall	Ru-Metall	[25]	* gleichzeitig selektive Abtrennung Nachweisgrenze 10 µCi/l
		Ed		E	RuO ₄ *	Ru-Metall	Ru-Metall	[35]	* mit CCl ₄
		Ed		KAT*				[55]	* DOWEX-50 × 8, HCl (0,2 m)
¹³¹ I		AAT	Amberlite IRA-400, NO ₃ ⁻ , *			AgJ	AgJ	[18]	* Elution mit NaNO ₃ (1 m)
	LW	Mit-F	AgCl			AgJ	AgJ	[18]	
	RW	IAT	AgCl/Asbest			AgJ/Asbest		[23]	Nachweisgrenze 5 µCi/l
	AW LW	AAT	AgCl			AgCl/AgJ		[46]	
	FW	E	J ₂ /CCl ₄			flüssig		[25]	Flußwasser enthält Abwasser des Oak Ridge National Laboratory; Nachweisgrenze 10 µCi/l
	RW	AAT	Amberlite IRA-400, Cl ⁻ , *		F	AgJ	AgJ	[22]	96% Ausbeute * Elutionslösung NH ₄ Cl (4 m)
¹³⁷ Cs	LW	Ed	spezielle Appa- ratur	F	Cs ₃ Co(NO ₂) ₆	Cs ₂ PtCl ₆	Cs ₂ PtCl ₆	[3]	
	FW	Ed		F	Cs-phosphor- wolframat			[4]	95% Ausbeute
		KAT	AMP* saure Lösung			dünne Schicht AMP		[5]	* AMP = Ammonium-molydato- phosphat; im Gemisch mit ⁹⁰ Sr/ ¹⁴⁴ Ce
	RW	Ad	Filter-Cel			¹³⁷ Cs-Filter- Cel*		[9]	* Ausmessung der 0,66-MeV-γ-Linie des ^{137m} Ba; Ausbeute > 90%
	FW MW	KAT	AMP* saure Lösung			dünne Schicht AMP		[19]	* AMP = Ammonium-molydato- phosphat; Ausbeute 93%
	LW FW	1) Mit- F	NH ₄ Cs-Molyb- datophosphat	F	CsClO ₄	CsClO ₄	CsClO ₄	[24]	
		2) Mit- F	Na K Cs } [Co(NO ₂) ₆]	F	Cs-siliko- wolframat	CsClO ₄	CsClO ₄		
		3) KAT	DOWEX-50, H ⁺ , *	F	Cs-siliko- wolframat	CsClO ₄	CsClO ₄		* HCl (6 m)
		Ed*		KAT**		Cs ₂ PtCl ₆	Cs ₂ PtCl ₆	[35]	* Schmelze des Rückstandes mit KOH, KNO ₃ , K ₂ CO ₃ ** Duolite C-3, Li ⁺ , HCl (6 m)
		Ed		F	Cs ₃ Bi ₂ J ₉	Cs ₂ PtCl ₆	Cs ₂ PtCl ₆	[36]	
RW	Ed		F	Cs ₃ Bi ₂ J ₉	Cs ₂ PtCl ₆	Cs ₂ PtCl ₆	[37]		
RW LW	Ed		F	Cs ₃ Co(NO ₂) ₆	Cs ₂ PtCl ₆	Cs ₂ PtCl ₆	[38]		
LW	EDI	KAT-Mem- brane *					[39]	* 250 V Gleichstrom bis 10 A; Anreicherungsfaktoren abhängig von Elektrolysedauer	

Tabelle 2 Fortsetzung

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	BW MW RW	Mit-F	$K_3Co(NO_2)_6$	F	Cs-siliko- wolframat	$CsClO_4$	$CsClO_4$	[40]	
	MW	Mit-F	$NaK_2Co(NO_2)_6$	KAT* sEI		$CsClO_4$	$CsClO_4$	[52]	* Duolite C-3, H^+ , HCl (0,3 m)
		Ed		KAT sEI*				[55]	* DOWEX-50 \times 8; Pufferlösung: Ameisensäure (1 m)/ NH_4 -formiat (1 m), pH 3,2
	MW	Mit-F	Ammonium- molybdato- phosphat	F	Cs_2PtCl_6			[59]	80% Ausbeute
^{140}Ba	RW	F	$Ba(NO_3)_2$	KAT*				[11]	* DOWEX-50, „gradient elution“ CH_3COOH/CH_3COONH_4
	RW	KAT	Amberlite IR-100, NH_4^+ , *	F	$BaCrO_4$	$BaCrO_4$	$BaCrO_4$	[22]	* Elutionslösung NH_4NO_3 (4 m) 70–80% Ausbeute
		Ed		F	$BaCrO_4$	$BaCO_3$	$BaCO_3$	[36]	
	RW LW	Ed		F	$BaCrO_4$	$BaCO_3$ $Y(^{140}La)(OH)_3$	$BaCO_3$ $Y_2O_3(^{140}La)$	[38]	Nachweisgrenze $1 \mu\mu C$
	FW	KAT	Amberlite XE-100, NH_4^+			$BaCO_3$	$BaCO_3$	[48]	50–80% Ausbeute
		Ed		KAT*				[55]	* DOWEX-50 \times 8; NH_4 -formiat (2 m)
	MW	CoK	K-Rhodizonat	F	$BaCrO_4$			[56]	
^{141}Ce		Ed		F	$Ce(JO_4)_4$	Ce-Oxalat	CeO_2	[36]	
	RW	Ed		F	$Ce(OH)_3$	Ce-Oxalat	CeO_2	[37]	
	RW LW	Ed		F	$Ce(JO_4)_4$	Ce-Oxalat	CeO_2	[38]	Nachweisgrenze $1 \mu\mu C$
	MW	Mit-F	$Fe(OH)_3$	F	$Ce(JO_4)_4$	CeO_2	CeO_2	[52]	
		Ed		KAT*				[55]	* DOWEX-50 \times 8, Pufferlösung: Ameisensäure (1 m)/ NH_4 -Formiat (1 m), pH 3,8
		Ed*		F	$Ce(OH)_3$	Ce-Oxalat	CeO_2	[35]	* Schmelze des Rückstandes mit KOH , KNO_3 und K_2CO_3
^{147}Pm	MW	Mit-F	$Fe(OH)_3$	KAT sEI*		Nd_2O_3 (^{147}Pm)	Nd_2O_3	[52]	* DOWEX-50 \times 12, Milchsäure pH 3,32
^{210}Pb (RaD)	RW	Ed		E	Pb-Dithizonat	$PbSO_4$	$PbSO_4$	[6]	80–100% Ausbeute Nachweisgrenze $1 \mu\mu C$
	RW	F	$Pb(NO_3)_2$	KAT*				[11]	* DOWEX-50, „gradient elution“ CH_3COOH/CH_3COONH_4
	RW	KAT	Amberlite NH_4^+ , *	F	$Pb(NO_3)_2$	PbS	PbS	[22]	* Elutionslösung NH_4NO_3 (4 m) 70–80% Ausbeute
^{210}Bi (RaE)	RW	Ed		E	Bi-Dithizonat	$BiPO_4$	$BiPO_4$	[6]	70–80% Ausbeute Nachweisgrenze $1 \mu\mu C$
^{210}Po (RaF)	RW	Ed		EI	Po auf Pt			[6]	Nachweisgrenze $2 \mu\mu C$
	AW	Mit-F	Ca-tannat	EI	Po auf Pt			[49]	

Tabelle 2 Fortsetzung

Nuklid	Wasser- art	Anreicherung		Abtrennung		Meßpräparat	Ausbaute- bestimmung chem. Form	Lite- ratur	Bemerkungen
		Ver- fahren	Bedingungen	druch	als				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
²²⁶ Ra	QW	*						[1]	* Bestimmung über RaB (Extraktion mit Dithizon/CHCl ₃ und Messung des Rückstandes nach Verdampfen des CHCl ₃)
						Ba(Ra)SO ₄	BaSO ₄	[2]	Nachweisgrenze 0,1 µCi
		Mit-F	Ba Pb	(Ra)SO ₄	Mit-F	Ba(Ra)SO ₄	Ba(Ra)SO ₄	[14]	
	RW	KAT	Amberlite NH ₄ ⁺ , IR-120 *		Mit-F	Ba(Ra)(NO ₃) ₂	Ba(Ra)CrO ₄	[22]	quantitative Ausbeute angenommen, * Elutionslösung NH ₄ NO ₃ (4 m)
	QW	Mit-F		Ba(Ra)SO ₄			Rn	[43]	100% Ausbeute, 500 ml-Proben, Auflösung des BaSO ₄ in H ₃ PO ₄ Nachweisgrenze 1,7 · 10 ⁻¹² g/g H ₂ O
		Mit-F	Ca(Ra)CO ₃ / Aktivkohle				Rn	[44]	
		Ed		E*				[12]	* 50% Tri-n-butylphosphat in n-Tetradekan
²³⁹ Pu		Ed		AAT*		PuF ₄		[36]	* DEACIDITE, HCl (9 n) + NH ₄ J

Literatur

- [1] Alberti G., Bettinali C. und Salvetti F.: *Ann. Chim.* 49, 193 (1959)
- [2] Barker F. S. und Thatcher L. L.: *Anal. Chem.* 29, 1573 (1957)
- [3] Bergh H., Finstad G., Lund L., Michelsen O. und Ottar B.: Bericht FFIK-IR-K-219, 1959; siehe auch: Bergh H., Finstad G., Lund L., Ottar B. und Wik T.: *Svensk Kem. Tidskr.* 71, 695 (1959)
- [4] Boni A. L.: *Anal. Chem.* 32, 599 (1960); siehe auch: Geiger E. L.: *Anal. Chem.* 31, 806 (1959)
- [5] Broadbank R. W. C., Dhabanandana S. und Harding R. D.: *Analyst* 365 (May 1960)
- [6] Burton W. M. und Stewart N. G.: „The radiochemical analysis of long-lived radon decay products and their use as natural atmospheric tracers“, Bericht AERE-HP/R 2084, 1960
- [7] Cohen P., Pardo G. und Wormser G.: *Energie nucleaire* 1, 89 (1957)
- [8] Coryell C. D. und Sugarman N.: *National Nuclear Energy Series, Division IV, Volume 9, Radiochemical Studies: The Fission Products*, 1951
- [9] Dannecker A., Kiefer H. und Maushart R.: *Kerntechnik* 1, 187 (1959)
- [10] Dannecker A., Kiefer H. und Maushart R.: *Nukleonik* 1, 319 (1959)
- [11] Eulitz G.: *Nukleonik* 2, 85 (1960)
- [12] Geiger E. L.: *Health Physics* 1, 405 (1958/59)
- [13] Gesetz über die friedliche Verwendung der Kernenergie und den Schutz gegen ihre Gefahren vom 23. Dezember 1959 (Erste Verordnung über den Schutz vor Schäden durch Strahlen radioaktiver Stoffe vom 24. Juni 1960)
- [14] Goldin A. S.: *Anal. Chem.* 33, 406 (1961)
- [15] Goldin A. S., Velten R. D. und Frishkorn G. W.: *Anal. Chem.* 31, 1490 (1959)
- [16] Haberer K.: „Betrachtungen zum statistischen Fehler bei der Messung niedriger Aktivitäten und Darstellungen zu dessen Ermittlung“, private Zusammenstellung
- [17] Hagee G. R., Goldin A. S. und Straub C. P.: *Nucl. Engng. Sci. Conf.*, Chicago, 1958, Preprint 143, Session XXXV; siehe auch: Hagee G. R., Goldin A. S. und Straub C. P.: *J. Am. Water Works Assoc.* 50, 621 (1958)
- [18] Hahn R. B., Levin S. und Friedlander R. L.: *J. Am. Water Works Assoc.* 50, 1499 (1958)
- [19] Hara T.: „Capture of radioactive cesium onto a phosphormolybdate layer and its determination“, *Bull. Chem. Soc. Japan* 31, 635 (1958)
- [20] Herr W.: „Zur Anreicherung und Bestimmung von radioaktiven Stoffen sehr geringer Konzentration in Wasser mit Hilfe von Harzionenaustauschern“, in: *Schriftenreihe des Bundesministers für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft*, Heft 5, 1958, S. 30
- [21] Herrmann G.: *Angew. Chem.* 71, 561 (1959)
- [22] Herrmann G., Hauser H. und Riedel H. J.: *Nukleonik* 1, 305 (1958/59)
- [23] Jaworowski Z.: *Nukleonika* 5, 1—2, 81 (1960)
- [24] Kahn B., Smith K. D. und Straub C. P.: *Anal. chem.* 29, 1211 (1957)
- [25] Kahn B. und Reynolds S. A.: „Some Methods for the determination of radionuclides in water in low concentrations“, *Nucl. Engng. Sci. Conf.*, Chicago, 1958, Preprint 169, Session XXXV; siehe auch: Kahn B. und Reynolds S. A.: *J. Am. Water Works Assoc.* 50, 613 (1958)
- [26] Kiefer H. und Maushart R.: *Nukleonik* 1, 22 (1958)
- [27] Knapstein H.: *Z. anal. Chem.* 175, 255 (1960)
- [28] Kooi J.: *Anal. Chem.* 30, 532 (1958)
- [29] Krawczynski S.: *Atomkernenergie* 6, 250 (1961)
- [30] Loveridge B. A.: „The determination of radiostrontium in seawater“, Bericht AERE-C/M 380, 1959
- [31] Loveridge B. A.: „A method for the determination of the radio-calcium and radiostrontium in effluent“, Bericht AERE-C/R 1902, 1958
- [32] Loveridge B. A. und Thomas A. M.: „The determination of radiostrontium in effluent“, Bericht AERE-C/R 2294, 1957
- [33] Maeck W. J., Kussy M. E. und Rein J. E.: *Anal. Chem.* 33, 237 (1961)
- [34] Meinke W. W.: „Chemical procedures used in bombardment work at Berkeley“, Bericht AECD-2738, 1949
- [35] Merrit W. F.: *Canad. J. Chem.* 36, 425 (1958)
- [36] Osmond R. G. und Pratchett A. G.: „The determination of radioactivity in water“ (deutsch unter NFK-tr-75), Bericht AERE-AM 51, 1959
- [37] Osmond R. G., Pratchett A. G. und Warricker J. B.: „The determination of long-lived fallout in rainwater“, Bericht AERE-C/R 2165, 1957
- [38] Osmond R. G., Owers M. J., Healy C. und Mead A. P.: „The determination of radioactivity due to caesium, strontium, barium and cerium in waters and filters“, Bericht AERE-R 2899, 1959

- [39] Owers M. J.: „The concentration by electro dialysis of caesium and strontium radioactivities in waters“, Bericht AERE-R 3010, 1959
- [40] „The determination of caesium-137, strontium-89 and -90 in rain, lake- and seawater“, P. G. Report 155 (W), 1960
- [41] „Radiochemische Methoden zur Bestimmung von Radionukliden“, Schriftenreihe des Bundesministers für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, Heft 10, 1959
- [42] Rainwater J. H.: „Maintenance of primary coolant water quality in the Material Testing Reactor“, Bericht IDO-16322, 1957
- [43] Rieck H. G. und Perkins R. W.: „Radium determination in soil, vegetation and water by radon counting“, Bericht HW-32210 (rev.), 1956
- [44] Scharow P. N.: *Radiochimija* 2, 630 (1960)
- [45] Schneider R. A.: „A radiochemical separation for Co-60 in aqueous waste solutions“, Bericht HW-47896, 1957; siehe auch: Helmholtz H. R. und Schneider R. A.: *Anal. Chem.* 31, 1151 (1959)
- [46] Schroeder H.: „Ein Verfahren zur Bestimmung von Radiojod in Wassern“, wird demnächst veröffentlicht
- [47] Silker W. B.: *Anal. Chem.* 33, 233 (1961)
- [48] Silker W. B.: „A continuous river sampling system and methods of radiochemical analysis for strontium-89, -90, barium-140, and phosphorus-32“, Bericht HW-47578, 1957
- [49] Smales A. A., Airey L., Woodward J. und Mapper D.: „The monitoring of effluent for α -emitters“, Bericht AERE-C/R 2223, 1957
- [50] Sodd V. J., Goldin A. S. und Velten R. J.: *Anal. Chem.* 32, 25 (1960)
- [51] Solotawin V. L. und Ponomareva L. K.: *Radiochimija* 2, 104 (1960)
- [52] Sugihara T. T., James H. I. und Troianello E. J.: *Anal. Chem.* 31, 44 (1959)
- [53] Sunderman D. N. und Meinke W. W.: *Anal. Chem.* 29, 1578 (1957)
- [54] Stanley C. W. und Kruger P.: *Nucleonics* 14, Nr. 11, 114 (1956)
- [55] Tsubota H. und Kitano Y.: *Bull. Chem. Soc. Japan* 33, 765 (1960)
- [56] Weiss H. V. und Lai M. G.: *Anal. Chem.* 32, 475 (1960)
- [57] Welford G. A., Collins W. R. Jr., Sutton C. D. und Mors R. S.: „The sequential analysis of ten nuclides occurring in long range fallout debris“, Bericht HASL-57, 1959
- [58] Wosahlo E.: *GWF* 99, 322 (1958)
- [59] Yamagata N.: *Nature* 184, 1813 (1959)

Anschrift des Verfassers: Dipl. Chem. Heinrich Schroeder, Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe, Weberstraße 5

Radiochemische Bestimmung von Radionukliden im Wasser. Eine Zusammenstellung radiochemischer Analyseverfahren

In Form von Tabellen wurden die selektiven Bestimmungsmethoden für Radionuklide, die im Rahmen der Untersuchungen über den Gehalt an Radioaktivität im Wasser in der Literatur in den Jahren 1956 bis 1961 veröffentlicht wurden, zusammengestellt.

Radiochemical Determination of Radionuclides in Water. A Compilation of Radiochemical Analysis Procedures

A compilation is given in tabular form of the methods for selective determination of radionuclides published from 1956 to 1961 in connection with studies of the radioactivity content of water.

La détermination radiochimique de radionuclides dans l'eau. Un résumé des procédés d'analyse radiochimique

En forme de tableaux sont résumées les méthodes d'analyse sélectives pour radionuclides qui ont été publiées dans les années 1956 à 1961 dans le cadre des recherches sur la teneur en radioactivité de l'eau.