

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

71. Jahrgang · Nr. 18 · Seite 561–584 · 21. September 1959

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT «DIE CHEMIE»

Chemische Überwachung der Verbreitung radioaktiver Substanzen

Von Dr. Günter HERRMANN*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

Radioaktive Isotope werden durch Kernwaffenversuche, die Fortschritte der Reaktortechnik und ihre vielfältigen Anwendungen in Wissenschaft und Technik in immer größerem Maße verbreitet. Eine Überwachung, etwa von Wasser, Luft, Boden und Nahrung, ist daher notwendig. Neben physikalischen Bestimmungs-Verfahren spielen chemische Untersuchungen eine entscheidende Rolle besonders dann, wenn das meist vorliegende Isotopen-Gemisch aufzutrennen ist. Die Bestimmung der aus physiologischen Gründen wichtigen Isotope wird eingehend beschrieben.

Einleitung

Die Kernwaffenversuche haben die allgemeine Aufmerksamkeit auf die Strahlungsgefährdung gelenkt. Ergebnisse internationaler Untersuchungen wurden kürzlich im Rahmen der UNO erörtert¹⁾. Wesentliche Beiträge zum Studium der Strahlungsgefährdung erhält man mit chemischen Methoden, deren Eigenart und Anwendungsbereich hier behandelt werden.

Es erscheint zweckmäßig, zunächst auf den gegenwärtigen Umfang der Strahlungsgefährdung und einige grundlegende Anschauungen der Strahlenbiologie einzugehen. Eine eingehende Erörterung der Probleme der Strahlenbelastung, insbesondere durch Kernwaffenversuche, und eine Wiedergabe aller, zum Teil sehr gegensätzlichen, Auffassungen über die Bedeutung der gegenwärtigen oder künftigen Belastung ist allerdings nicht möglich.

1. Die natürliche Strahlenbelastung wird durch aus dem Weltraum kommende kosmische Strahlung, durch die in der Natur verbreiteten radioaktiven Substanzen und die im menschlichen Körper ständig vorhandenen natürlichen Radio-Isotope verursacht. Sie kann erheblich schwanken; so steigt die Intensität der kosmischen Höhenstrahlung zwischen Meereshöhe und 3 km Höhe um den Faktor drei, während die Belastung durch radioaktive Mineralien und Gesteine in einigen Gegenden mehr als das Zehnfache der mittleren Belastung betragen kann²⁾. Eine Schädigung ist bisher mit Sicherheit nicht nachzuweisen, doch scheinen genetische, vielleicht auch somatische Schäden möglich³⁾. Bei zu hoher Strahlenbelastung können genetische Schäden, Leukämie, Knochenkrebs u. a. eintreten. Maßgebend ist die Intensität der ionisierenden Strahlung und die Dauer der Einwirkung. Bei genetischen Wirkungen existiert wahrscheinlich kein Schwellenwert⁴⁾. Bei somatischen Schäden ist die Frage, ob ein Schwellenwert existiert, umstritten^{4–6)}.

2. Die Strahlenarten, wie α -, β -, γ -, Röntgen- und Neutronenstrahlung, unterscheiden sich in ihrer biologischen Wirksamkeit erheblich, und es ist nicht gleichgültig, ob sich die Strahlen-

quelle außerhalb oder innerhalb des menschlichen Körpers befindet. Bei der äußeren Bestrahlung werden im allgemeinen nur die durchdringenden γ - und Röntgenstrahlen wirksam. Bei der inneren Bestrahlung sind α - und β -Strahlung besonders bedenklich, weil infolge ihrer geringen Reichweite die gesamte Strahlungsenergie auf eine dünne Gewebebeschicht übertragen wird. Innere Bestrahlung tritt auf, wenn radioaktive Isotope durch Nahrung, Trinkwasser oder Atemluft in den Körper gelangen. Die einzelnen Isotope besitzen sehr verschiedene Strahlenwirkung; ausschlaggebend sind Art und Energie der Strahlung. Darüber hinaus sind bei der inneren Bestrahlung noch andere Faktoren maßgebend. Es ist wesentlich, ob das betreffende Element vom Körper überhaupt aufgenommen wird, ob es gleichmäßig im Körper verteilt oder in einzelnen Organen stark angereichert wird, und ob die Speicherung im Körper kurz oder lange dauert. Die Isotope unterscheiden sich in diesen Eigenschaften sehr wesentlich; aus diesem Grunde sind die im menschlichen Körper zulässigen Mengen um sieben Größenordnungen verschieden^{7,8)}. Aus dem maximal zulässigen Mengen und aus den vom Menschen im Laufe von 70 Jahren aufgenommenen Mengen an Trinkwasser und Atemluft kann man maximal zulässige Konzentrationen der einzelnen Radio-Isotope in Trinkwasser und Atemluft berechnen^{7,8)}.

3. Von den künstlichen Strahlenquellen verursacht z. Zt. die Röntgenstrahlung die stärkste Belastung; sie erreicht in vielen Ländern die durchschnittliche natürliche Bestrahlungsdosis und übertrifft sie in einigen Ländern⁹⁾. An zweiter Stelle ist die Belastung durch Kernwaffenversuche zu nennen; sie ist in genetischer Hinsicht verhältnismäßig gering und liegt unterhalb 1 % der natürlichen Belastung, bei somatischen Schädigungen ist dagegen durch die bisherigen Versuche im Mittel, je nach der Zusammensetzung der Nahrung, eine Belastung von 2 bis 14 % der mittleren natürlichen Belastung zu erwarten³⁾. Die Belastung durch kerntechnische Anlagen beträgt z. Zt. etwa 2 % der natürlichen Belastung³⁾.

4. Der Einfluß der Nahrungszusammensetzung auf die Strahlen-Belastung durch Kernwaffenversuche zeigt, daß nicht die Steigerung der äußeren Bestrahlung durch eine Abscheidung radioaktiver Folgeprodukte solcher Versuche, sondern die Aufnahme einzelner dieser Folgeprodukte in den menschlichen Körper maßgebend ist. Eine besondere Gefahr bedeutet das langlebige ^{90}Sr , das vom Körper aufgenommen und in den Knochen festgehalten wird. Bei der Aufnahme der Kernwaffen-Folgeprodukte durch den menschlichen Körper laufen eine Reihe komplizierter Vorgänge ab, die noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt sind.

Bei Bodenexplosionen werden 80 %, bei Explosionen über Wasser oder in der Luft 10 bis 20 % der Produkte am Explosionsort niedergeschlagen („örtlicher Fallout“), der Rest gelangt bei Kilotonnenwaffen (Kilotonnen-Trinitrotoluol-Äquivalent) in die

¹⁾ B. Rajewski u. Mitarb.: Strahlendosis und Strahlenwirkung, Tabellen N4–N38. Stuttgart 1957.

²⁾ Recommendations of the International Commission on Radio-logical Protection, Brit. J. Radiol., Suppl. No. 6, 48 [1954].

Troposphäre, bei Megatonnenwaffen in die Stratosphäre¹⁴). Die mittlere Verweilzeit in der Troposphäre beträgt 10 Tage^{9,10}), die Abscheidung erfolgt zu über 90 % durch Regen¹⁰). Die Produkte verbleiben vorwiegend auf dem Breitengrad des Versuchsortes. Das in die Stratosphäre gelangte Material wird dagegen im Mittel 5¹⁵) oder 10 Jahre¹¹) gespeichert, bevor es in die Troposphäre zurückgelangt und vom Regen erfaßt wird. Ob die Abscheidung von aus der Stratosphäre stammendem Material gleichmäßig auf der ganzen Erdoberfläche¹¹⁻¹⁴) oder bevorzugt um den 40. Grad nördlicher Breite erfolgt¹⁵⁻¹⁷), wird diskutiert.

Der Mensch nimmt Spaltprodukte hauptsächlich über tierische und pflanzliche Nahrungsmittel auf⁸); Trinkwasser und Atemluft spielen eine untergeordnete Rolle. Die Aufnahme der Spaltprodukte durch die Pflanze geschieht sowohl aus dem Boden als auch durch direkte Abscheidung auf der Blattoberfläche. Das besonders interessierende Sr folgt dem Ca durch den Nahrungs-Kreislauf. Dabei tritt eine Verschiebung des Verhältnisses Sr/Ca ein, vorwiegend im Sinne einer Abreicherung des Sr. Das Verhältnis (⁹⁰Sr : Ca)Knochen : (⁹⁰Sr/Ca)Boden beträgt bei Zufuhr über pflanzliche Nahrung 0,18, bei Zufuhr über Pflanze-Tier-Milch 0,023⁶); für die Gesamtaufnahme von ⁹⁰Sr ist demnach die Zusammensetzung der Nahrung wichtig.

Überwachung mit physikalischen Methoden

Für die Überwachung der Verbreitung radioaktiver Isotope stehen zwei physikalische Verfahren zur Verfügung: die Gesamtaktivitätsmessung und die physikalische Analyse.

Gesamtaktivitäts-Messung

Bei einer Gesamtaktivitäts-Messung beschränkt man sich darauf, die Radioaktivität einer Probe zu messen, ohne festzustellen, welche Isotope vorliegen und wie sich die Aktivität auf die einzelnen Bestandteile verteilt. Diese Messung ist einfach und schnell möglich und bei bestimmten Problemen durchaus nützlich. Über die Strahlgefährdung kann man an Hand von Gesamtaktivitäts-Messungen allerdings kaum Aussagen machen. Beispielsweise genügt die Bestimmung der Gesamtaktivität nicht zur Bewertung von Regenwasser. Die Aktivität muß mit den zulässigen Konzentrationen für Trinkwasser verglichen werden, die für die einzelnen Radioisotope beträchtliche Unterschiede aufweisen. Es ergibt sich somit die Frage, welchen dieser vielen Werte man benutzen soll, wenn die Art der vorliegenden Isotope nicht bekannt ist. Tabelle 1 zeigt einige maximal zulässige Konzentrationen^{7,8}), bezogen auf einen Gesamtaktivitäts-Wert von $1 \cdot 10^{-8} \mu\text{C}/\text{ml}$. Die Tabelle gibt insofern ein falsches Bild, als extrem niedrige zulässige Konzentrationen nicht so häufig sind, wie der Tabelle nach vermutet werden könnte.

Mischung unbekannter Zusammensetzung 1

Spaltprodukte Kernbrennstoffe	natürliche Radiosotope	häufig verwendete Isotope	
⁹⁰ Sr 8	²²⁶ Ra 0,4	⁹⁰ Co 4000	
⁹⁰ Sr 700	²¹⁰ Pb 30	⁸² P 2000	
¹³¹ I 600	²¹⁰ Po 30	⁴⁵ Ca 1000	
⁹⁵ Nb 20000	nat. U 1000	¹⁹⁸ Au 6000	
¹³⁷ Cs 20000	nat. Th 5	³⁵ S 50000	
²³³ U 30	²³⁴ Th 2000	¹⁴ C 30000	
²³⁹ Pu 30	²²⁷ Ac 30	³ H 2000000	

Tabelle 1. Maximal zulässige Konzentrationen in Trinkwasser für Gesamtbevölkerung bei Dauerzufuhr (MZK_W) in $10^{-8} \mu\text{C}/\text{ml}$. — $1 \mu\text{C}$ (Mikrocurie) = $2,22 \cdot 10^6$ Zerfälle/min. Gemäß den Empfehlungen der Internationalen Strahlenschutzkommission⁸) sind die in den Tabellen^{7,8)} angegebenen MZK_W-Werte auf $\frac{1}{10}$ vermindert worden, da die Belastung der Gesamtbevölkerung betrachtet wird.

- ⁹) O. Haxel u. G. Schumann, Z. Physik 142, 126 [1955].
- ¹⁰) N. G. Stewart, R. N. Crooks u. E. M. R. Fisher, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Bericht AERE-HP/R 2017 [1957].
- ¹¹) W. F. Libby, Proc. nat. Acad. Sci. USA 42, 365 [1956].
- ¹²) W. F. Libby, ebenda 42, 945 [1956].
- ¹³) W. F. Libby, ebenda 43, 758 [1957].
- ¹⁴) W. F. Libby, vgl. ¹³), S. 253.
- ¹⁵) L. Machta u. R. J. List, vgl. ¹³), S. 327.
- ¹⁶) L. Machta, vgl. ¹³), S. 310.
- ¹⁷) N. G. Stewart, R. G. D. Osmond, R. N. Crooks u. E. M. R. Fisher, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Bericht AERE-HP/R 2354 [1957]; vgl. ¹³), S. 231.

Der naheliegende Ausweg, die Gesamtaktivität mit einer besonders niedrigen zulässigen Konzentration — etwa der für ²²⁶Ra oder ⁹⁰Sr — zu beurteilen, ist deshalb bedenklich, weil meist Isotope vorliegen werden, deren zulässige Konzentration um Größenordnungen höher ist; eine erhebliche Überbewertung der Aktivität ist die Folge. Tatsächlich wird jedoch dieses Verfahren in etwas anderer Form oft angewendet. Die Internationale Strahlenschutzkommission hat für Gemische von Radio-Isotopen unbekannter Zusammensetzung eine zulässige Konzentration in Trinkwasser von $10^{-8} \mu\text{C}/\text{ml}$ festgelegt^{7,8}); die Zahlen in Tabelle 1 sind auf diesen Wert bezogen. Aus den Erläuterungen der Kommission¹⁸) ist zu entnehmen, daß diese „zulässige Konzentration“ lediglich dazu dienen soll, Proben geringerer Gesamtaktivität als unbedenklich kennzeichnen zu können, gleichgültig welche Isotope vorliegen. Wird die angegebene Konzentration überschritten, bedeutet das noch nicht, daß eine bedenkliche Aktivität festgestellt wurde; vielmehr ist dann eine Identifizierung und Bestimmung der einzelnen Komponenten nötig, wobei man sich häufig auf die Erfassung der besonders gefährlichen Isotope beschränkt.

In der Tagespresse von Zeit zu Zeit auftauchende Meldungen, die zulässige Aktivität von Regen- oder Trinkwasser sei um ein Vielfaches überschritten worden, beruhen meist auf Gesamtaktivitätsmessungen ohne Identifizierung der Isotope. Welche Fehlurteile möglich sind, zeigt Tabelle 2, in der Messungen der Gesamtaktivität und der Aktivität einiger als Quelle einer Belastung

	Mittelwert	Maximalwert
Gesamtaktivität	100	1200
Strontium-89	0,008	0,017
Strontium-90	0,054	0,24
Jod-131 *)	< 0,009	0,087
Barium-140*)	0,003	0,016
Radium-226	0,030	0,11
Blei-210	0,011	0,029

*) nur vom Januar 1957 — Juli 1957 bestimmt

Tabelle 2. Konzentration einiger Radio-Isotope in Regenwasser im Zeitraum Juli 1956—Juli 1957, bezogen auf maximal zulässige Konzentrationen in Trinkwasser = $1,0^{10}$)

in erster Linie in Frage kommender Spaltprodukte zusammengefaßt sind¹⁹). Während die Gesamtaktivität im Mittel das 150-fache der „zulässigen“ Aktivität betrug, erreichten die einzelnen Isotope im Mittel 5 % (⁹⁰Sr) bzw. weniger als 1 % der zulässigen Aktivität, alle nicht bestimmten Spaltprodukte liegen mit Sicherheit ebenfalls unter dieser Grenze. Dieser scheinbare Widerspruch ist darin begründet, daß die zur Bewertung der Gesamtaktivität benutzte „zulässige Konzentration“ von $1 \cdot 10^{-8} \mu\text{C}/\text{ml}$ 1000 bis 10000-mal niedriger ist als die zulässige Konzentration der Spaltprodukte (vgl. Tabelle 3), ausgenommen ⁹⁰Sr, dessen zulässige Konzentration immerhin noch achtmal größer ist. Bemerkenswert ist ferner die nicht unbedeutliche Konzentration der natürlichen Radioisotope ²²⁶Ra und ²¹⁰Pb. Radium gelangt durch den Flugstaub, ²¹⁰Pb als Folgeprodukt der aus dem Boden entweichenden Radium-Emanation in das Regenwasser.

Das Verfahren der Gesamtaktivitäts-Messung muß demnach auf Proben geringer Aktivität beschränkt bleiben, deren weitere Untersuchung nicht lohnend ist. Lediglich in Sonderfällen, etwa bei der Überwachung von Anlagen, in denen nur ein Isotop verwendet wird, kann die einfache Gesamtaktivitäts-Messung exakte Aussagen ermöglichen.

Physikalische Analyse

Die verschiedenen Radio-Isotope sind durch ihre physikalischen Eigenschaften wie Halbwertszeit, Art und Energie der Strahlung charakterisiert. Eine Bestimmung dieser Eigenschaften gestattet daher die Analyse eines Isotopen-Gemisches. In der Praxis genügt häufig die Bestimmung

¹⁸) Vgl. ⁸), S. 54.

¹⁹) G. Herrmann, H. Hauser u. H. J. Riedel, Nukleonik, im Druck.

einer Eigenschaft, da auf Grund der Herkunft der Mischung meist bekannt ist, welche Isotope vorhanden sein können. Die verschiedenen Möglichkeiten sollen an Hand von Abb. I erörtert werden.

a) Zerfallskurve, Bestimmung der Halbwertszeit

Die Aktivität eines radioaktiven Präparates ändert sich mit der Zeit nach einem exponentiellen Zerfallsge setz (Abb. 1 A). Trägt man den Logarithmus der Aktivität, $\ln I_t$, gegen die Zeit t auf, so resultiert eine Gerade, deren Neigung die Halbwertszeit $T_{1/2}$ des Isotops angibt. Liegen mehrere Isotope vor, so kann man die Zer-

von ^{90}Sr im Trinkwasser beträgt $8 \cdot 10^{-8} \mu\text{C}/\text{ml}$, entsprechend 0,2 Zerfälle/min · ml und – bei dem üblichen Wirkungsgrad der Meßanordnungen von etwa 10 % – einer gemessenen Aktivität von 0,02 Impulsen/min · ml. Um bei dem üblichen Nulleffekt der Zähl anordnungen von 20 Impulsen/min 10 % der zulässigen Konzentration noch sicher nachweisen zu können, müssten etwa 10 l Wasser (= 20 Imp/min) gemessen werden. Dies kann aber nicht etwa so geschehen, daß ein Zählrohr in ein Gefäß mit 10 l Wasser gebracht wird; die Reichweite der β -Strahlung beträgt in Wasser nur wenige Millimeter, und man kann daher nur die β -Aktivität einer kleinen, das Zählrohr unmittelbar umgebenden Wassermenge erfassen. Eine Messung der β - oder α -Strahlung ist demnach wegen

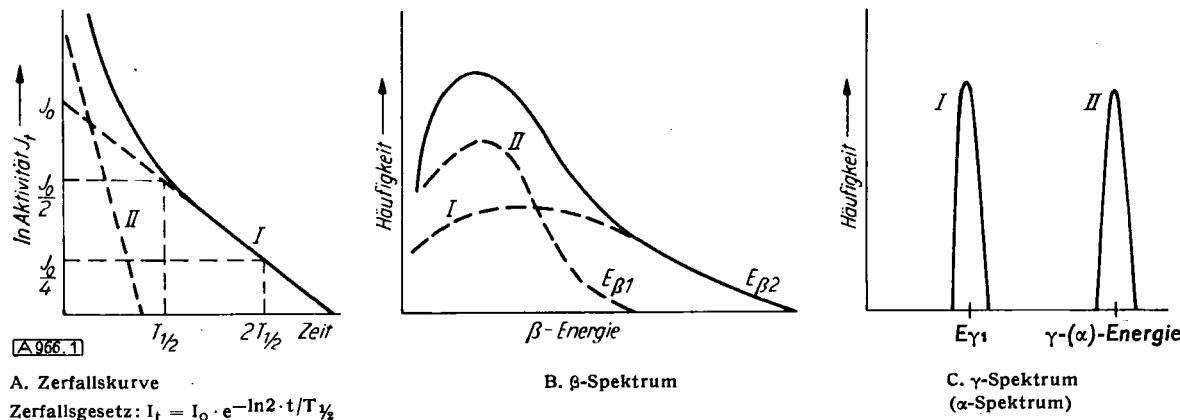


Abb. 1. Möglichkeiten der physikalischen Analyse eines Gemisches der Isotopen I und II durch Zerfallsmessung (A), Bestimmung der Energie der β -Strahlung (B) und Bestimmung der Energie der γ - oder α -Strahlung (C). (— beobachtet; - - - analysiert)

fallskurve der Mischung nach Abb. 1 A analysieren und Halbwertszeiten wie Aktivitäten der Komponenten bestimmen. Dieses Verfahren ist jedoch nur bei sehr einfachen Mischungen anwendbar; liegen viele Komponenten vor, so ist es mit erheblichen Fehlern behaftet. Insbesondere ist es nicht möglich, die bei der praktischen Überwachung meist erforderliche Bestimmung geringer Mengen der besonders gefährlichen Isotope in einem vorwiegend aus nicht interessierenden Isotopen bestehenden Gemisch durchzuführen. Schließlich gestattet die Zerfallsmessung bei langlebigen Isotopen eine Auswertung erst nach Monaten oder gar Jahren.

b) β -Spektren

Jedes β -strahlende Isotop sendet eine oder mehrere β -Strahlungen mit einer charakteristischen Energie aus. Die β -Strahlung zeigt eine kontinuierliche Energieverteilung (Abb. 1 B) mit einem charakteristischen Maximalwert, der als β -Energie E_β des Isotops angegeben wird. Die Analyse der Energieverteilung von Isotopen gemischt zur Bestimmung der maximalen Energien ist schon bei nur zwei Komponenten schwierig, ganz abgesehen davon, daß es kaum möglich ist, bei einer laufenden Überwachung die Energieverteilung mit der erforderlichen Genauigkeit aufzunehmen. Die Anwendung von Absorptionsmessungen zur Energiebestimmung der β -Strahlung²⁰⁾, d. h. die je nach β -Energie unterschiedliche Schwächung der Strahlung durch Aluminium-Absorber, ist prinzipiell möglich, doch ergeben sich ähnliche Schwierigkeiten wie bei der Anwendung der Zerfallsmessung; auch dieses Verfahren ist daher auf einfache Gemische von Radio-Isotopen beschränkt.

c) α - und γ -Spektren

α - und γ -Spektren sind Linienspektren (Abb. 1 C). Ihre Analyse ist daher einfach und auch bei komplexen Gemischen möglich, zumal die Spektren der einzelnen Isotope meist nur eine oder höchstens wenige Linien besitzen. Von diesen Möglichkeiten ist die Messung von α -Spektren nur unter besonderen Bedingungen und mit speziellen Einrichtungen anwendbar; da aber die Überwachung von α -Strahlern nur in Spezialfällen nötig ist, soll auf Einzelheiten dieser α -Energie-Bestimmung nicht eingegangen werden²⁰⁾. Als einzige Alternative zur radiochemischen Analyse von Isotopen gemischt verbleibt damit die Messung der γ -Spektren.

Vor einer Besprechung dieser Methode soll auf ein Faktum hingewiesen werden, das die Messung von α - und β -Strahlen ohne chemische Aufarbeitung des Materials stark einschränkt. Ein Zahlenbeispiel diene zur Erläuterung. Die zulässige Konzentration

der geringen Reichweite dieser Strahlen nur nach einer starken Konzentrierung der Probe auf höchstens einige hundert mg Substanz, bei α -Strahlern noch weniger, möglich. Die Konzentrierung wird (in vielen Fällen) einer weitgehenden chemischen Aufarbeitung gleichkommen, die so zeitraubend ist, daß eine Weiterführung bis zur regelrechten radiochemischen Analyse einen nur unerheblichen zusätzlichen Aufwand bedingt. Nur γ -Strahlung kann als durchdringende Strahlung in großen Probemengen direkt gemessen werden.

Die Vorteile der Analyse von Isotopen gemischt durch Messung der γ -Spektren („ γ -Spektrometrie“) liegen demnach darin, daß einzelne Isotope in großen Probemengen selektiv gemessen werden können. Das Prinzip eines γ -Spektrometers ist in Abb. 2 erläutert.

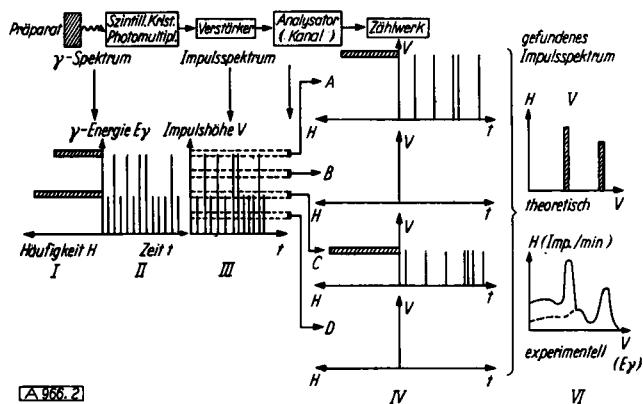


Abb. 2. Arbeitsweise eines γ -Spektrometers; Schema der Analyse zweier γ -Strahler

Die γ -Strahlung des Präparates, das zwei γ -Strahlen verschiedener Energie aussenden möge, trifft auf einen mit Tl aktivierte NaJ-Einkristall. In II ist schematisch dargestellt, wie die beiden Strahlungen in unregelmäßiger Reihenfolge im betrachteten Zeitabschnitt auftreffen, I ist das entsprechende Energie-Häufigkeitsdiagramm. Im Detektor erzeugen die γ -Strahlen Lichtblitze, die durch einen Photo-Multiplier in elektrische Impulse umgewandelt werden. Diese werden linear verstärkt, am Ausgang des Verstärkers treten Impulse auf, deren Höhe V (in Volt) proportional der γ -Energie ist (III). Die Analyse der Impulshöhenverteilung erfolgt mit einem „Kanal“, der nur diejenigen Impulse an ein Zählwerk weitergibt, deren Höhe zwischen zwei durch den Kanal

²⁰⁾ Näheres in den Lehrbüchern, z. B. bei K. Schmeiser: Radioaktive Isotope. Berlin 1957. G. Friedlander u. J. W. Kennedy: Nuclear and Radiochemistry. New York 1955. G. B. Cook u. J. F. Duncan: Modern Radiochemical Practice. Oxford 1952.

vorgegebenen Grenzen liegt; in IV ist die zeitliche Aufeinanderfolge der vom Kanal durchgelassenen Impulse und das Häufigkeitsdiagramm der Impulshöhen für vier Einstellungen dargestellt. Bei Einstellung A werden nur die großen, bei Einstellung C nur die kleinen Impulse gezählt, während bei B und D keine Impulse auftreten. Durch Abtasten des ganzen Bereichs von Impulshöhe Null bis zur maximalen Höhe erhält man eine Häufigkeitsverteilung der Impulshöhen V, die genau der Häufigkeitsverteilung der γ -Energien I entspricht. Zur Auswertung muß man die Anordnung mit γ -Strahlern bekannter Energie eichen. Die praktisch gefundene Impulshöhenverteilung VI weicht allerdings von der schematischen Verteilung V ab; es treten keine scharfen Linien auf, sondern für jeden der beiden γ -Strahler ein breites Maximum, das nach niedrigen Energien in ein Kontinuum charakteristischer Form ausläuft²⁰⁾. In der hier geschilderten Form – aufeinanderfolgendes Abtasten der Impulshöhen mit einem Kanal („Einkanalspektrometer“) – ist die Analyse bei schwachen Präparaten zeitraubend; infolgedessen wurden Geräte entwickelt, mit denen man alle erforderlichen Kanaleinstellungen gleichzeitig messen kann („Vielkanalspektrometer“).

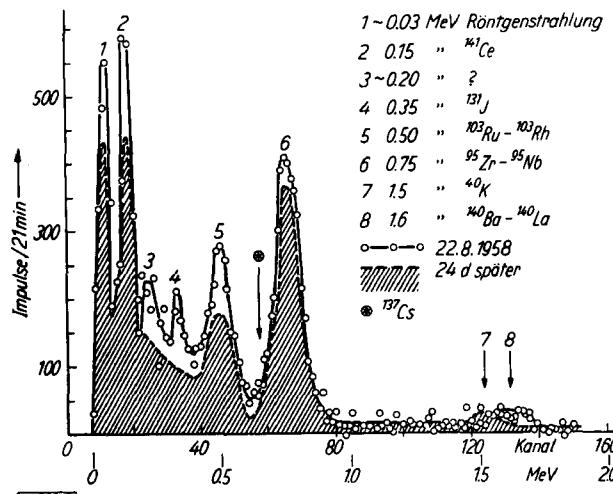


Abb. 3. γ -Spektrum von 150 g Gras, ohne Verarbeitung gemessen. Vielkanal-Analysator mit 13×13 cm NaJ-Kristall, Dauer der Messung 21 min, Nulleffekt abgezogen

Abb. 3 zeigt die Leistungsfähigkeit einer derartigen Anlage. 150 g Gras wurden ohne jede Verarbeitung mit einem 13×13 cm NaJ-Kristall und einem Vielkanalspektrometer gemessen. Man erkennt eine Reihe von γ -Linien von Spaltprodukten und die γ -Strahlung des natürlichen ^{40}K . Durch Wiederholung der Messung nach etwa drei Wochen kann festgestellt werden, welche Linien von kurzlebigen Radioisotopen herrührten, hier lagen ^{131}I ($T_{1/2} = 8$ Tage) und $^{140}\text{Ba}-^{140}\text{La}$ ($T_{1/2} = 13$ Tage) vor. Die Aufnahme dauerte nur 21 min; zum automatischen Abzug des Nulleffektes wurde nach Entfernung der Probe weitere 21 min gemessen. Für die Auswertung benötigt man etwa eine Stunde. Durch Eichung mit Präparaten bekannter Aktivität kann aus der Höhe der Maxima die Aktivität der Strahler genau ermittelt werden. Mit einem Einkanalgerät wären für dieselbe Aufnahme etwa $1\frac{1}{2}$ Tage erforderlich gewesen^{20a)}.

Ein wesentlicher Mangel des Verfahrens liegt darin, daß nur γ -Strahler bestimmt werden können; einige der am häufigsten zu bestimmenden Isotope, wie z. B. ^{88}Sr und ^{90}Sr , sind aber reine β -Strahler. Ferner können wegen der Breite der Maxima geringe Mengen von γ -Strahlern oftmals nicht erfaßt werden. So wäre in der untersuchten Probe (Abb. 3) die Bestimmung des langlebigen ^{137}Cs wichtiger als die der erfaßten Isotope. ^{137}Cs , das in der Probe zweifellos in geringer Konzentration vorliegt, hat eine γ -Linie an der bezeichneten Stelle, die durch die starke Linie des ^{95}Zr und ^{95}Nb verdeckt wird. Durch eine chemische Aufarbeitung der Probe könnte diese Schwierigkeit behoben werden, ohne daß das reine ^{137}Cs isoliert werden müßte. Derartige Kombinationen von γ -Spektrometrie und vereinfachter chemischer Analyse, die sich z. B. auf Gruppentrennungen beschränkt, können sehr wertvoll sein. Das

^{20a)} Weitere Beispiele vgl. R. W. Perkins, Proc. 2nd Conf. Peaceful Uses Atom. Energy, Genf, 28, 445 [1958].

Beispiel des ^{137}Cs zeigt aber noch einen weiteren Nachteil der Anwendung von γ -Messungen: Meßanordnungen für γ -Strahlungen sind in der Regel nicht so empfindlich wie Meßanordnungen für β -Strahlungen; geringste Aktivitäten von ^{137}Cs werden deshalb häufig durch Zählung ihrer β -Strahlung gemessen.

Radiochemische Analyse

Wir haben gesehen, daß die Analyse eines Isotopengemisches mit physikalischen Methoden häufig versagt. In diesen Fällen muß man das Gemisch chemisch in seine Komponenten zerlegen, deren Aktivitäten einzeln gemessen werden. Durch eine solche radiochemische Analyse kann prinzipiell jedes noch so komplexe Gemisch zerlegt und geringste Aktivitätsanteile erfaßt werden.

Die Menge der radioaktiven Bestandteile ist außerordentlich klein, meist beträgt sie 10^{-12} bis 10^{-14} g. Daneben enthalten die Proben dieselben Elemente auch in inaktiver Form, und zwar gewöhnlich in einem Überschuß von vielen Größenordnungen. Deshalb versagen hier alle chemischen und auch fast alle physikalischen Bestimmungsverfahren außer der Aktivitätsmessung: sie sind weder ausreichend empfindlich, noch können die radioaktiven Isotope ohne die zwangsläufige Erfassung der nicht interessierenden inaktiven Isotope derselben Elemente bestimmt werden.

Die chemische Abtrennung des interessierenden Bestandteils vor der Aktivitätsmessung ist aus zwei schon in den vorangehenden Abschnitten erwähnten Gründen notwendig: einmal soll die Trennung die Analyse von Isotopengemischen dadurch ermöglichen, daß störende radioaktive Begleiter abgetrennt werden. Zum andern soll erreicht werden, daß die Messung behindernde große Mengen inaktiver Bestandteile entfernt werden. Der Zeitaufwand für eine solche Trennung hängt z. B. von der Zusammensetzung der Probe, dem Beitrag der interessierenden Komponente zur Gesamtaktivität, der zu verarbeitenden Substanzmenge, den Eigenschaften der interessierenden und störenden Isotope, der Möglichkeit einer Kombination mit physikalischen Verfahren und den verfügbaren Meßanordnungen ab. Durch eine geschickte Auswahl des Probematerials kann u. U. eine erhebliche Verringerung des Aufwands erreicht werden. So wird z. B. ^{131}I in der Schilddrüse von Tieren stark angereichert und liegt dort praktisch rein vor; eine Überwachung von ^{131}I ist daher durch γ -spektrometrische Messung von Schilddrüsen ohne chemische Aufarbeitung möglich²¹⁾.

Trotz der großen Empfindlichkeit radioaktiver Meßmethoden müssen oft beachtliche Probemengen verarbeitet werden, um für eine einwandfreie Bestimmung ausreichende Aktivitäten zu erhalten. Die ^{90}Sr -Bestimmung erfordert z. B. die Aufarbeitung von 25 l Regenwasser, mindestens 100 l Trinkwasser, 200 g Boden oder 4 l Milch. Dadurch wird die Trennung langwierig, zumal die Proben oft große Mengen inaktiver Elemente enthalten, die chemisch dem zu bestimmenden Isotop ähnlich sind. Bei der ^{90}Sr -Bestimmung in Bodenproben sind z. B. Strontium-Mengen der Größenordnung 10^{-3} g oder weniger von Calcium-Mengen der Größenordnung 10 g abzutrennen. Die meisten analytisch-chemischen Arbeitsvorschriften sind für derartige Mengenverhältnisse nicht erprobt, da der Analytiker normalerweise durch Verwendung einer empfindlicheren Nachweismethode die Probemenge herabsetzen wird.

Zeitraubend wirkt sich ferner die Tatsache aus, daß häufig ein hoher Überschuß an radioaktiven Isotopen vorliegt, die, etwa im Falle der Spaltprodukte, teilweise „ungewöhnlichen“ Elementen zuzuordnen sind (Seltene Er-

²¹⁾ C. L. Comar, B. F. Trum, U. S. G. Kuhn III, R. H. Wasserman, M. M. Nold u. J. C. Schooley, Science [Washington] 126, 16 [1957].

den, Zr, Nb, Ru, Te u. ä.). Inaktive Isotope dieser Elemente kommen in den Proben vielfach nur in geringsten Mengen vor, d. h. die Radio-Isotope liegen praktisch „trägerfrei“ vor. Das Vorhandensein trägerfreier Radioisotope von Elementen, die bei den Trennungsgängen gewöhnlich nicht berücksichtigt werden, hier aber hinsichtlich der Aktivität Hauptbestandteile sind, führt zu Störungen und zwingt oft zu weitgehenden Modifikationen chemischer Analysen-Verfahren.

Auf den ersten Blick erscheint die Aufgabe, bei Reihenuntersuchungen die hier nur angedeuteten Schwierigkeiten zu überwinden, schwer lösbar. Durch einige Kunstgriffe kann man sich diese Aufgabe aber wesentlich erleichtern:

1. Da die Radio-Isotope durch Aktivitätsmessung bestimmt werden, kann man passende inaktive Mengen des Elementes als „Träger“ zusetzen. Damit werden einerseits die Mengenverhältnisse günstiger; andererseits ist die Bestimmung auch ohne quantitative Isolierung des Elements möglich. Die in der Probe vorliegende Gewichtsmenge des betreffenden Elements ist durch den Trägerzusatz gegeben und damit bekannt. Nach der Trennung wird im gleichen Präparat eine quantitative Bestimmung des Elements vorgenommen. Sie gibt an, welchen Bruchteil man erfaßt hat. Denselben Bruchteil der vorliegenden Aktivität hat man gemessen.

Dieses Verfahren ist an zwei Voraussetzungen geknüpft: Einmal muß die in der Probe vorhandene Menge des Elements gegenüber der Träger-Menge vernachlässigbar sein. Diese Voraussetzung trifft z. B. bei der ^{90}Sr -Bestimmung in Bodenproben nicht immer zu. Durch Erhöhung der Trägermenge oder Berücksichtigung des natürlichen Strontium-Gehaltes kann diese Schwierigkeit umgangen werden. Oder man setzt der Probe eine bekannte Aktivität eines Isotops zu, das die Bestimmung des interessierenden Isotops nicht stört; im Falle der ^{90}Sr -Bestimmung kann der reine γ -Strahler ^{88}Sr benutzt werden. Die chemische Ausbeute erhält man aus der γ -Aktivität des isolierten Präparates. Die zweite Voraussetzung für eine Anwendung des Träger-Prinzips ist die, daß sich Aktivität und Träger chemisch gleich verhalten. Auch diese Voraussetzung ist nicht immer gegeben, so bei Elementen, die in mehreren Wertigkeitsstufen vorliegen können. Beispielsweise verwendet man bei der ^{131}I -Bestimmung Jodid als Träger und trennt mit einer speziell auf Jodid abgestellten Methode, die nur den als Jodid, nicht aber den als Jodat vorliegenden Anteil des ^{131}I erfassen würde. Bei den leicht hydrolysierenden Verbindungen von Elementen wie Zirkon oder Niob liegt der aktive Bestandteil häufig als „Radiokolloid“ vor und verhält sich anders als ein Träger in ionisierter Form. Durch geeignete Maßnahmen wie Reduktions-Oxidations-Cyclen, Zusatz von Komplexbildnern u. ä. müssen Radio-Isotop und Träger vor Beginn der Trennung in den gleichen chemischen Zustand gebracht werden²²⁾.

2. Bei β -Messungen darf die Träger-Menge in der Regel 50 bis 100 mg nicht überschreiten, da sonst die Genauigkeit der Messung infolge der Strahlungs-Absorption im Präparat (s. u.) herabgesetzt wird. Oft reicht diese Trägermenge jedoch bei den ersten Tren-

nungs-Stufen nicht aus. In diesem Fall benutzt man zunächst chemisch ähnliche, häufig in der Probe schon in größeren Mengen vorhandene Elemente als Träger („nichtisotoper Träger“) – z. B. Ca für Sr – um durch gemeinsame Fällung von anderen Hauptbestandteilen abzutrennen. In der zweiten Phase folgt die Abtrennung des zu bestimmenden Elements vom Hilfsträger. Nicht-isotoper Träger werden häufig auch verwendet, um durch Gruppenfällung mehrere störende Radio-Isotope gleichzeitig zu entfernen. Z. B. wird durch eine $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung eine ganze Reihe von anderen Elementen mitgerissen.

3. Radioaktive Isotope, die nicht bestimmt werden sollen und für die deshalb kein Träger zugesetzt wird, können ein überraschendes chemisches Verhalten zeigen²²⁾. So reißen häufig oberflächenreiche Niederschläge beträchtliche Mengen trägerfreier Isotope mit, obwohl die betreffenden Elemente unter diesen Bedingungen nicht in wägbarer Menge gefällt werden. Nach Zusatz von Träger geht die Mitfällung demzufolge stark zurück.

Meßtechnik

Zur Bewertung der Strahlungsbelastung muß die absolute Aktivität der Radio-Isotope bestimmt werden, d. h. die Intensität der pro Zeiteinheit nach allen Richtungen ausgesandten Strahlen. Die bei Aktivitätsmessungen registrierte Aktivität ist jedoch im allgem. nicht die absolute

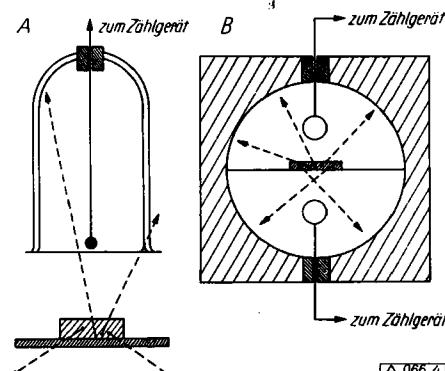


Abb. 4. Relativ- und Absolutmessung von β -Strahlern.
A = Endfensterzählrohr; B = 4π -Zählrohr

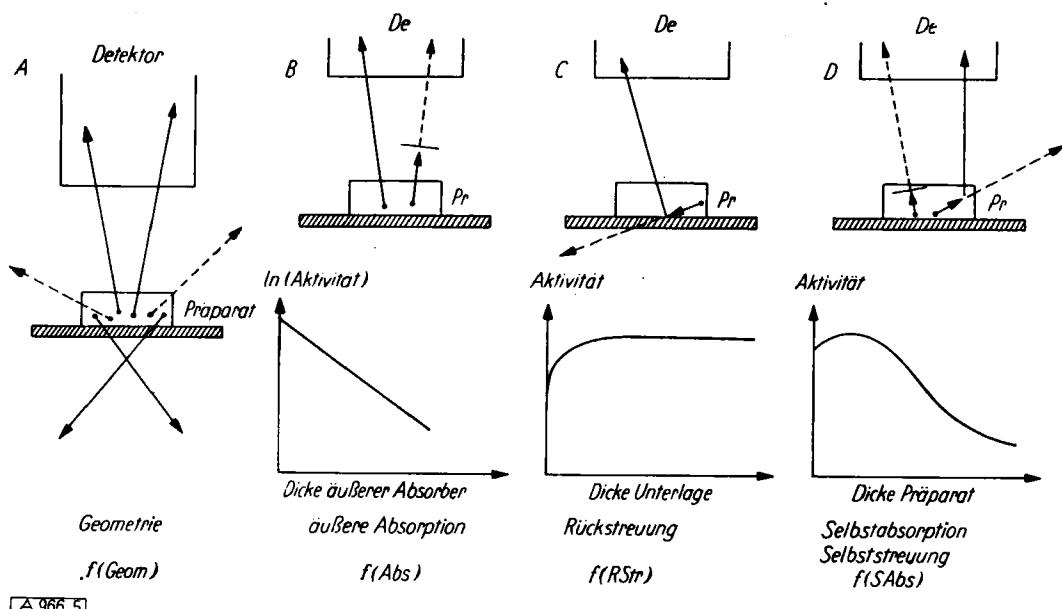


Abb. 5. Veränderung der gemessenen Aktivität A_{exp} eines β -Strahlers durch die Meß-Bedingungen. Gestrichelt: nicht gemessene Strahlung, ausgezogen: gemessene Strahlung. Durch Bestimmung der einzelnen Einflüsse, d. h. von f_{Geom} , f_{Abs} , f_{RStr} und f_{SABs} oder von F , kann aus A_{exp} die absolute Aktivität A_{abs} erhalten werden: $A_{\text{exp}} = F \cdot A_{\text{abs}}$, $F \ll 1$; $F = f_{\text{Geom}} \cdot f_{\text{Abs}} \cdot f_{\text{RStr}} \cdot f_{\text{SABs}}$

²²⁾ Vgl. A. C. Wahl u. N. A. Bonner (Herausg.): Radioactivity Applied to Chemistry. New York 1951.

Aktivität; normalerweise liegt das Präparat unter einem zylindrischen Detektor, der aus geometrischen Gründen nur einen Teil der Strahlung (in der Regel 5 bis 30%) erfassen kann (Abb. 4 A). Mit speziellen Zählrohren (Abb. 4 B) sind zwar Absolutmessungen radioaktiver Präparate möglich, doch können derartige Zählrohre hier nicht verwendet werden²⁰⁾.

Welcher Bruchteil der absoluten Aktivität gemessen wird, hängt von mehreren Faktoren ab. Ein Teil der Strahlung wird in der Luftsicht zwischen Präparat und Zählrohr und im Zählrohrfenster absorbiert (äußere Absorption, Abb. 5 B) und damit nicht gemessen; ein Teil der ursprünglich nicht ins Zählrohr gerichteten Strahlung wird von der Unterlage des Präparates ins Zählrohr gestreut und zusätzlich gemessen (Rückstreuung, Abb. 5 C); schließlich wird auch ein Teil der Strahlung im Präparat selbst absorbiert und gestreut (Selbstabsorption, Selbststreuung), wodurch je nach Präparatdicke eine Erhöhung wie eine Erniedrigung der gemessenen Aktivität eintreten kann (Abb. 5 D). Zur Bestimmung absoluter Aktivitäten muß man die Anordnung unter sorgfältiger Einhaltung aller Bedingungen für jedes einzelne Isotop mit Präparaten bekannter absoluter Aktivität eichen, d. h. den Faktor F in der Beziehung zwischen gemessener Aktivität A_{exp} und absoluter Aktivität A_{abs} bestimmen. Die Eichung ist für verschiedene Präparatdicken notwendig (standardisierte Lösungen der wichtigsten Isotope sind z. B. beim Isotopenlaboratorium der Kernreaktor Bau- und Betriebsgesellschaft Karlsruhe erhältlich).

Bei γ -Messungen sind Absorptions- und Rückstreu-Effekte zu vernachlässigen; in den sog. Bohrloch-Kristallen stehen Detektoren besonders günstiger Geometrie zur Verfügung. Dafür hängt die gesamte registrierte Aktivität wie auch die in der Spalte eines γ -Spektrums gemessene Aktivität von der Größe des Detektors und der Energie der γ -Strahlung ab²⁰⁾, so daß auch hier Eichmessungen nötig sind.

Jede Meßanordnung zeigt einen Nulleffekt, der von der kosmischen Strahlung und von radioaktiven Stoffen aus der Umgebung der Anordnung herrührt. Durch Abschirmung der Detektoren mit Blei- oder Stahlziegeln läßt sich der Nulleffekt verkleinern. Der Nulleffekt schwankt, wie alle Messungen radioaktiver Präparate, nach statistischen Gesetzen innerhalb gewisser Grenzen. Die Abweichung (in %) ist gegeben durch $\frac{100}{\sqrt{I \cdot t}}$ ²⁰⁾ (I = Aktivität in Imp/min; t = Meßdauer). Eine Verlängerung der Messung erhöht deren Genauigkeit in gewissen Grenzen. Die üblichen β -Meßanordnungen haben einen Nulleffekt von 20 bis 40 Imp/min und gestatten sichere Messungen nur dann, wenn die Aktivität mindestens 10 bis 20 Imp/min beträgt. Mit speziellen Anordnungen — sog. Antikoinzidenz-Anordnungen — kann der Nulleffekt auf etwa 0,5 bis 1 Imp/min vermindert und eine Steigerung der Empfindlichkeit um eine Größenordnung erreicht werden.

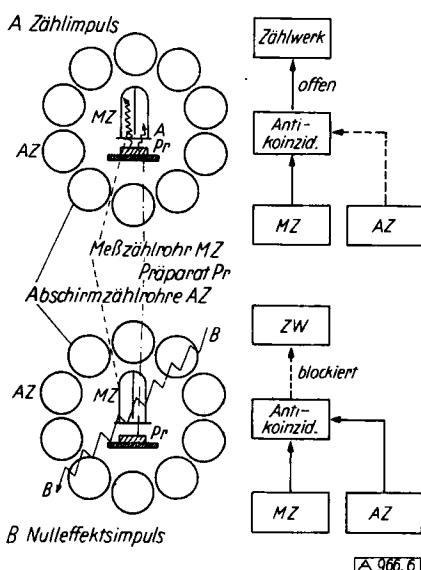


Abb. 6. Schema einer Zählanordnung für β -Strahlung mit Antikoinzidenzabschirmung

Die Wirkungsweise einer solchen Anordnung zeigt Abb. 6. Das Zählrohr ist von einem Ring von Abschirmzählrohren umgeben, um den eine (nicht gezeichnete) dicke Stahlabschirmung gelegt ist. Ein β -Teilchen aus dem Präparat wird nur im Meßzählohr, nicht aber in den Abschirmzählrohren registriert („Antikoinzidenz“), in diesem Falle spricht das Zählwerk an (Abb. 6 A). Von außen kommende Strahlung muß dagegen den Ring der Abschirmzählrohre passieren. Sie wird daher im Meßzählohr und in den Abschirmzählrohren gleichzeitig registriert („Koinzidenz“), in diesem Fall spricht das Zählwerk nicht an (Abb. 6 B).

Bei der Messung schwach radioaktiver Präparate aus Proben, die einen hohen Überschuß an Fremdaktivitäten enthalten, muß man sich davon überzeugen, daß das gemessene Isotop mit dem erwarteten identisch und daß es frei von radioaktiven Verunreinigungen ist. Dies gelingt mit physikalischen Methoden, etwa durch Bestimmung der Halbwertszeit oder der β - oder γ -Energie. Geringe Verunreinigungen können oft auf Grund derartiger Messungen bei der Auswertung berücksichtigt werden, andernfalls muß man das Präparat erneut reinigen. Die physikalische Analyse ist auch dann erforderlich, wenn neben dem zu bestimmenden Isotop ein weiteres Radio-Isotop desselben Elementes vorliegt. Bei der ^{90}Sr -Bestimmung ist z. B. stets ^{89}Sr (Halbwertszeit 51 Tage) gegenwärtig; der Anteil beider Isotope an der gemessenen Aktivität muß physikalisch bestimmt werden.

Auswahl der Materialien

Es liegt nahe, in erster Linie die wichtigsten Nahrungsmittel, Trinkwasser und Atemluft auf Radio-Isotope zu untersuchen. Eine gewisse Auswahl ist möglich, wenn die Erfahrung zeigt, durch welche Nahrungsmittel bestimmte Isotope bevorzugt aufgenommen werden. Weiter wird man die Quellen dieser Isotope überwachen. Bei den Folgeprodukten der Kernwaffenversuche sind vor allem Regenwasser und Schnee, bei kerntechnischen Anlagen oder Instituten, Kliniken und Betrieben, in denen mit Isotopen gearbeitet wird, Abwasser und Abluft zu kontrollieren. Für eine fundierte Aussage über eine tatsächliche Belastung der Bevölkerung z. B. durch ^{90}Sr sind direkte Bestimmungen dieses Isotops im Menschen wichtig²¹⁾. Für Voraussagen der künftigen Entwicklung der Belastung durch dieses Isotop ist es weiter wichtig, das Verhalten des Strontiums im Nahrungsmittelkreislauf zu untersuchen, so daß die Überwachung von Boden, Vegetation, tierischen Knochen u. a. ebenso erforderlich ist.

Die Probenahme und -vorbereitung hat spezielle Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Für das Problem der Strahlenbelastung ist es z. B. wichtig, zwischen im Boden „beweglichem“, für die Pflanze verfügbarem und dauerhaft fixiertem Sr zu unterscheiden. Die Frage, ob die ^{90}Sr -Bestimmung nach einem Schmelzaufschluß, einem Auslaugen mit halbkonzentrierter Salzsäure oder mit schwach saurer Ammoniumacetat-Lösung geschehen soll, hat deshalb einige Diskussion verursacht.

Auswahl der Isotope

Spaltprodukte

Die Frage, welche Isotope bei einer Überwachung in erster Linie zu berücksichtigen sind, soll zunächst für die Spaltprodukte der Kernwaffenversuche erörtert werden. In kerntechnischen Anlagen entstehen dieselben Isotope in ähnlichen Mischungsverhältnissen, so daß sich eine gesonderte Behandlung erübrigt.

In Tabelle 3 sind die wichtigsten Spaltprodukte der Spaltung von ^{235}U durch langsame Neutronen aufgeführt.

²⁰⁾ J. L. Kulp, W. R. Eckelmann u. A. R. Schulert, Science [Washington] 125, 219 [1957]; ebenda 127, 266 [1958]; J. L. Kulp, A. R. Schulert u. E. J. Hodges, ebenda 129, 1249 [1959].

Isotop ^{a)}	Halbwertszeit ^{b)}	MZK _W ^{c)} (10 ⁻⁸ μC/ml)	% der Gesamtaktivität ^{d)} nach			γ-Strahlung ^{e)}
			10d	100d	4a	
⁸⁵ Kr	11 a				1,9	—
⁸⁹ Sr	51 d	700 ++	0,3	1,4		—
⁹⁰ Sr — ⁹⁰ Y	28 a	8 +++	0,05	0,6	26	—
⁹¹ Y	58 d	3000 +	3,1	13		—
⁹² Zr	65 d	6000 +	3,2	15		+
⁹³ Nb	35 d	20000	0,6	19		+
⁹⁶ Mo	3 d	30000	6,8			+
¹⁰² Ru — ¹⁰³ Rh	40 d	~10000	5,5	14		+
¹⁰⁵ Ru — ¹⁰⁶ Rh	1,0 a	~1000 +		1,0	4,2	+
¹³¹ J	8 d	600 ++	6,4			+
¹³² Te — ¹³² J	3 d	~1000 +	11			+
¹³⁸ Xe	5 d		15			—
¹³⁷ Cs — ¹³⁷ Ba	30 a	20000 +		0,4	17	+
¹⁴⁰ Ba — ¹⁴⁰ La	13 d	3000 +	21	2,3		+
¹⁴¹ Ce	32 d	4000 +	5,5	11		+
¹⁴⁴ Ce — ¹⁴⁴ Pr	0,8 a	~1000 ++	1,3	12	27	+
¹⁴⁸ Pr	14 d	5000 +	10	1,5		—
¹⁴⁷ Nd	11 d	3000 +	5	0,3		+
¹⁴⁷ Pm	3 a	20000		1,0	23	—
¹⁵¹ Sm	80 a	80000		0,4		—

a) Die Angabe ⁸⁹Sr — ⁹⁰Y bedeutet, daß ⁸⁹Sr im Gleichgewicht mit einer kurzlebigen Tochtersubstanz ⁹⁰Y auftritt; die angegebene Halbwertszeit ist die der Muttersubstanz.

b) Vgl. ²⁴).

c) maximal zulässige Konzentrationen in Trinkwasser bei Daueraufzehr, Werte aus ^{7,8}), auf 1/10 erniedrigt. Falls nur Größenordnungen der MZK bekannt sind, ist dies durch ~ vermerkt. +++ bedeutet, daß im Regen 10 %, ++ 1 %, + 0,1 % der MZK überschritten werden können.

d) Nach ²⁵); falls der Anteil an der Gesamtaktivität nicht angegeben ist, liegt er unter 0,1 %.

e) + bedeutet, daß eine Messung durch γ-Spektrometrie möglich ist, nähere Angaben vgl. ²⁴).

Tabelle 3. Zusammensetzung des bei der Spaltung von ²³⁸U mit langsamem Neutronen entstehenden Isotopengemisches. Bei einer Kernwaffenexplosion stammen die Spaltprodukte heute vorwiegend aus der Spaltung von ²³⁸U durch schnelle Neutronen; die Anteile der in Tabelle 3 erfaßten Produkte ändern sich jedoch höchstens um den Faktor 2.

Es sind nur diejenigen Spaltprodukte berücksichtigt, die zu irgendeinem Zeitpunkt zwischen 10 Tagen und 4 Jahren nach der Explosion mehr als 0,1 % der Gesamtaktivität stellen (in diesem Zeitraum treten die Isotope in Europa auf). Beim Spaltvorgang entstehen wesentlich mehr Isotope (etwa 200 sind zur Zeit nachgewiesen), die meisten sind jedoch sehr kurzlebig oder nur in geringer Menge vorhanden. Spalte 1 zeigt, daß mit Isotopen von 17 meist „seltenen“ Elementen zu rechnen ist, Spalte 2 gibt die Halbwertszeiten, Isotope mit $T_{1/2} < 3$ Tage wurden nicht berücksichtigt. Die Beteiligung an der Gesamtaktivität (Spalte 4 bis 6) schwankt; mit zunehmendem Alter der Mischung treten die kurzlebigen Isotope zugunsten der langlebigen zurück. Aus dem Anteil an der Gesamtaktivität und aus der sehr unterschiedlichen strahlenbiologischen Wirkung, die aus den zulässigen Konzentrationen in Trinkwasser ersichtlich ist (Spalte 3), ergibt sich, welche Isotope bei einer Überwachung zu berücksichtigen sind. Danach ist in erster Linie ⁹⁰Sr, in zweiter Linie ⁸⁹Sr, ¹⁴⁴Ce und ¹³¹J zu erfassen. ¹³¹J kann nur in relativ jungen Mischungen auftreten, die in der Regel schon durch eine ungewöhnlich hohe Gesamtaktivität auffallen. Bei Reaktor-Unfällen ist vorzugsweise das Entweichen von ¹³¹J zu befürchten und tatsächlich auch eingetreten ^{26,27}). Von den zunächst relativ harmlos erscheinenden Isotopen wird ¹³⁷Cs häufig bestimmt, da es als langlebigster γ-Strahler der Spaltprodukt-Mischung die Hauptursache der genetischen Belastung durch alte Spaltprodukt-Gemische darstellt.

Die Zusammensetzung der Mischung (Spalte 4 bis 6) wird im Boden, Pflanze, Tier, Mensch usw. mehr oder we-

²⁴) D. Strominger, J. M. Hollander u. G. T. Seaborg, Rev. mod. Physics 30, 585 [1958].

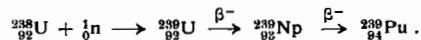
²⁵) R. C. Bolles u. N. E. Ballou, U. S. Naval Radiological Defense Laboratory, San Francisco, Bericht USNRDL-456 (1956); H. F. Hunter u. N. E. Ballou, Nucleonics 9, C-2 [1951].

²⁶) N. G. Stewart u. R. N. Crooks, Nature [London] 182, 627 [1958].

²⁷) A. C. Chamberlain u. H. J. Dunster, ebenda 182, 629 [1958].

niger stark verschoben. Diese Verschiebung ist qualitativ in Spalte 3 berücksichtigt; die im Nahrungskreislauf des Menschen angereicherten Isotope haben eine niedrige MZK_W (z. B. ⁸⁹Sr, ⁹⁰Sr). Die Auswahl der Isotope kann andererseits nicht allein nach ihrer MZK_W erfolgen; es ist zu berücksichtigen, in welchem Umfang sie erzeugt werden (Spalten 4 bis 6).

Neben den in Tab. 3 aufgeführten Spaltprodukten entstehen bei Kernwaffenversuchen und besonders in kerntechnischen Anlagen weitere Radio-Isotope, von denen einige als Bombenmaterial oder als Kernbrennstoffe verwendet werden. Zu dieser Gruppe gehören ²³⁹Pu und ³H (Tritium). Plutonium ist verhältnismäßig bedenklich, Tritium dagegen unbedenklich (Tab. 1). ²³⁹Pu entsteht auch in plutonium-freien Kernwaffen durch Umwandlung von ²³⁸U mit Neutronen gemäß



Die Gefährdung durch ²³⁹Pu wird zur Zeit als geringfügig angesehen ^{6,10}). Wegen seiner zunehmenden Bedeutung als Kernbrennstoff sollte eine Überwachung jedoch zumindest methodisch vorbereitet werden. Ähnliche Neutronen-Reaktionen führen zur Bildung weiterer Radio-Isotope. Die Erhöhung des Gehaltes an natürlichem Radio-Kohlenstoff als Folge der Kernwaffenversuche ist verschiedentlich beobachtet worden ^{14,27a}); Kohlenstoff-14 entsteht hierbei — ebenso wie bei der natürlichen Bildung — aus dem ¹⁴N der Luft. Andere Nichtspaltprodukte wie ⁵⁴Mn ^{28,28a}) und verschiedene Co-Isotope ^{28b,29}) wurden im Fallout nachgewiesen, sie entstehen aus Mn und Fe bzw. Co und Ni durch Neutronen-Einwirkung. In der Nähe der Explosionsorte ließen sich neben Mn- und Co-Isotopen auch ⁵⁵Fe und ⁶⁵Zn nachweisen ^{28b}). Die Ausdehnung der Überwachung auf derartige „induzierte Aktivitäten“ erscheint vorerst nicht notwendig, die Beispiele zeigen aber, daß mit dem Auftreten unerwarteter Isotope in den Proben gerechnet werden muß.

Natürliche Radio-Isotope

Für ²²⁶Ra ist die zulässige Konzentration im Trinkwasser und die zulässige Menge im menschlichen Körper um eine Größenordnung kleiner als für ⁹⁰Sr (Tab. 1), zudem ist etwa 1/3 der natürlichen Belastung auf im menschlichen Körper vorhandenes Ra zurückzuführen ³⁰). Die Belastung durch dieses Isotop ist deshalb wesentlich größer als die gegenwärtige Belastung durch Spaltprodukte; andererseits liegen über die Verbreitung und das Verhalten des Radiums im Nahrungsmittelkreislauf ³¹) weit weniger Daten vor als für ⁹⁰Sr. Untersuchungen über die Verbreitung von ²²⁶Ra sollten daher nicht unterbleiben. Sie würden u. a. wertvolle Beiträge zur Beurteilung der Gefährdung durch Spaltprodukte liefern. Untersuchungen über den ⁹⁰Sr-Gehalt menschlicher Knochen haben eine verhältnismäßig breite Häufigkeitsverteilung der Werte mit einem nicht unbeträchtlichen Anteil hoher Werte ergeben ²³). Diese breite Verteilung der ⁹⁰Sr-Gehalte soll vorwiegend darauf beruhen ^{18,23}), daß die Verseuchung verhältnismäßig kurzzeitig ist und das Gleichgewicht des Sr-Austauschs

^{27a)} K. O. Münnich u. J. C. Vogel, Naturwissenschaften 45, 327 [1958].

²⁸) W. H. Shipman, P. Simone u. H. V. Weiss, Science [Washington] 126, 971 [1957].

^{28a)} L. Marquez, N. L. Costa u. J. G. Almeida, Proc. 2nd Conf. Peaceful Uses Atom. Energy, Genf, Bericht 2285 [1958].

^{28b)} R. F. Palumbo, F. G. Lowman u. A. D. Welander, Univ. of Washington Fishery Labor. Berichte UWFL 751, 54, 55, 56.

²⁹) P. O. Strom, J. L. Mackin, D. Macdonald u. P. E. Zigman, ebenda 128, 417 [1958].

³⁰) Vgl. ¹), S. 58.

³¹) Vgl. z. B. B. Rajewski, H. Muth, H. J. Hantke u. K. Aurand, Strahlentherapie 104, 157 [1957].

zwischen menschlichen Knochen und Nahrung je nach Alter in verschiedenem Umfang erreicht ist. Bei einer langfristigen Verseuchung sollte die Werteverteilung demzufolge regelmäßiger und schmäler werden^{13, 23}). Diese Gleichgewichtsbedingungen liegen beim Radium vor; bisherige Daten²³) sprechen für eine schmalere Verteilung.

Häufig verwendete Radio-Isotope

Einige Isotope werden in Technik, Forschung und Medizin, vielfach in starken Intensitäten, benutzt (Tab. 4).

Isotop	Ein-fuhr ^{a)} Curie	Halbwertszeit	MZK _W ^{b)} (10 ⁻⁸ μC/ml)	γ-Strah-lung ^{c)}
²²⁶ Ra		1600 a	0,4	+
⁹⁰ Sr	22	28 a	8	-
⁶⁰ Co ^{d)}	280	6 a	4000	+
¹⁹² I ^r	1200	75 d	5000	+
¹³¹ I ^r	190		600	+
¹⁹⁸ Au	180		3 d	+
³² P	80		14 d	-
¹⁷⁰ Tm	17		5000	-
¹³³ Xe	60		40 ^{e)}	-
¹³⁷ Cs	70	30 a	20000	+
³ H	330	12 a	2000000 (100 ^{e)}	-
³⁵ S	10	90 d	50000	-
⁶⁴ Cu	8		50000	-
²⁰⁴ Tl	7	4 a	80000	-
¹⁴ C	1,2	5600 a	30000 (100 ^{e)}	-

a) Einfuhr in die Bundesrepublik 1951–1957²³)

b) maximal zulässige Konzentration für Trinkwasser bei Dauerzufuhr^{7, 8}).

c) Messung durch γ-Spektrometrie möglich.

d) ohne Kilocurie-Quellen (7 Quellen zu je 1 bis 2 kC).

e) maximal zulässige Konzentration in Luft bei Dauerzufuhr^{7, 8}.

Tabelle 4. Häufig verwendete Radio-Isotope

Von diesen werden z. B. ⁹⁰Sr und ¹³¹I durch die Fallouts Untersuchungen erfaßt; daneben wäre in erster Linie noch an die Bestimmung der γ-Strahler ⁶⁰Co^{33a}), ¹⁹²I^r und ¹⁹⁸Au zu denken, doch dürfte eine Routineüberwachung dieser und anderer Isotope der Tabelle 4 vorerst nicht nötig sein.

Im Gegensatz zu den Folgeprodukten von Kernwaffenversuchen treten die hierher gehörenden Isotope nur an bestimmten Stellen auf, die durch die gesetzliche Meldepflicht bekannt sind. Da sie zudem praktisch rein vorliegen, können sie mit einfachen physikalischen und chemischen Methoden erkannt und bestimmt werden.

Fallout-Mechanismus

Die folgenden Beispiele zeigen, daß auch die Erfassung unbedenklicher Isotope wertvolle Resultate liefern kann. Für die ⁹⁰Sr-Abscheidung wurde eine Abhängigkeit von Breite und Jahreszeit gefunden^{10–16}); die Abscheidung erfolgt bevorzugt um den 40. Grad nördlicher Breite (Abb. 7) und ist im Frühjahr am stärksten, im Herbst am schwächsten (Abb. 8). In früheren Theorien wurde angenommen, der Effekt sei auf „frisches“, troposphärisches ⁹⁰Sr (aus in diesen Breiten und Jahreszeiten durchgeföhrten Versuchen stammend) zurückzuführen, während das „alte“, in der Stratosphäre jahrelang gespeicherte ⁹⁰Sr sich gleichmäßig über die Erdoberfläche verteile^{11–14}). Durch Bestimmung des Gehalts an kurzlebigem ⁸⁹Sr ($T_{1/2} = 51$ Tage) wurde jedoch gefunden¹⁰), daß die Breiten- und Jahreszeit-Abhängigkeit der ⁹⁰Sr-Abscheidung vorwiegend auf eine ungleichmäßige Zufuhr von altem ⁹⁰Sr aus der Strato-

^{33a)} Nach freundlicher Mitteilung des Bundesministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, vgl. auch K. Hogreve, Atommwirtschaft 3, 311 [1958].

^{33b)} R. F. Palmer u. F. B. Queen, Hanford Atomic Energy Works, Bericht HW-31242 [1956], nach¹³.

^{33c)} B. Kahn, Oak Ridge National Labor. Bericht ORNL-1951 [1955].

sphäre in die Troposphäre zurückgeht. Ein meteorologisches Modell stützt diese Auffassung^{10, 15, 16}).

Gegen die Versuche wurde eingewendet, daß die Bestimmung des Verhältnisses ⁸⁹Sr/⁹⁰Sr mit erheblichen Fehlern behaftet und die Halbwertszeit des ⁸⁹Sr für eine sichere

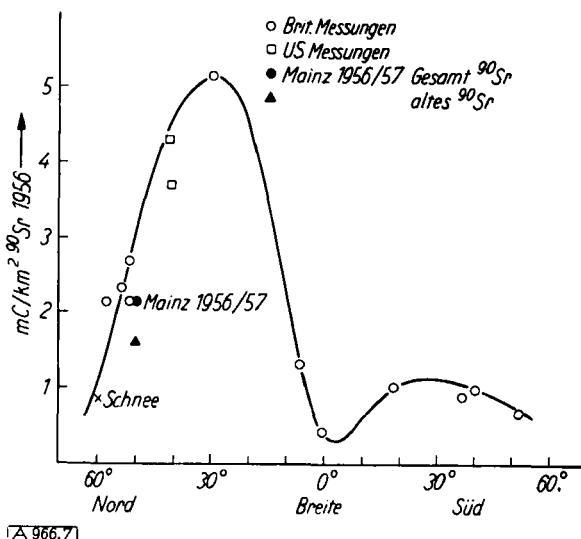


Abb. 7. Breiteneffekt in der Abscheidung von Strontium-90, nach^{10, 17, 18})

Unterscheidung der Herkunft des Materials schon zu groß ist. Bessere Resultate sind durch Bestimmung des Verhältnisses ¹⁴⁰Ba/⁹⁰Sr¹⁴) (¹⁴⁰Ba: $T_{1/2} = 12,8$ d) zu erwarten. Messungen von ¹⁴⁰Ba, ⁸⁹Sr und ⁹⁰Sr in Regenwasser¹⁹) haben gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden ergeben und gezeigt, daß im Zeitraum Juli 1956–Juli 1957 85% des niedergegangenen ⁹⁰Sr aus der Stratosphäre

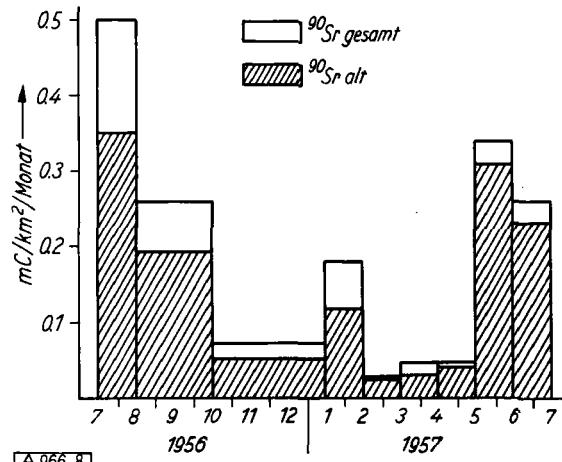


Abb. 8. Jahreszeitabhängigkeit der Abscheidung von Strontium-90, nach¹⁰)

stammten. Der Jahreszeit-Effekt ist auch für dieses alte ⁹⁰Sr eindeutig sichtbar (Abb. 8), das Maximum der Abscheidung liegt um 2–3 Monate später als in Milford Haven¹⁰) und New York¹⁵). Der Anteil an „altem“ ⁹⁰Sr ist so hoch, daß wohl auch der Breiteneffekt vorwiegend auf stratosphärisches ⁹⁰Sr zurückzuführen ist (Abb. 7). Kuroda^{33b)} hat kürzlich ¹⁴⁰Ba/⁹⁰Sr- und ⁸⁹Sr/⁹⁰Sr-Messungen durchgeführt und in derselben Weise gedeutet.

Eine andere Auffassung über den Breiten- und Jahreszeit-Effekt vertritt Martell^{33c)}). Danach werden die Produkte der am Äquator durchgeföhrten (d. h. der amerika-

^{33b)} P. K. Kuroda, Argonne National Labor., Bericht ANL 5920 [1958].

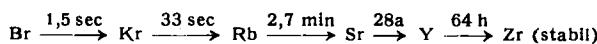
^{33c)} E. A. Martell, Science [Washington] 129, 1197 [1959].

nischen und britischen) Versuche im Mittel 10 Jahre in der Stratosphäre gespeichert und gleichmäßig über die Erdoberfläche verteilt. Bei Versuchen in der Nähe des 40. Grades nördl. Breite (d. h. den russischen Versuchen) gelangen die Produkte zwar ebenfalls in die Stratosphäre. Sie werden jedoch innerhalb einer wesentlich kürzeren Zeit wieder abgeschieden und verursachen den Breiten- und Jahreszeiteffekt.

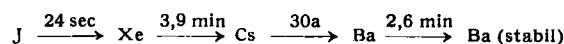
Durch ähnliche radiochemische Analysen könnte aus dem Vergleich der Abscheidung geeigneter Spaltprodukte eine zweite, wichtige Größe bestimmt werden: die Verweilzeit der langlebigen Spaltprodukte in der Stratosphäre. Bisherige Abschätzungen dieser Größe liegen bei 10 ± 5 Jahren¹¹⁾ bzw. 5 Jahren oder weniger¹⁵⁾. Durch Vergleich der Abscheidung der langlebigsten Spaltprodukte ^{144}Ce ($T_{1/2} = 280$ d), ^{106}Ru (1,0 a), ^{147}Pm (2,6 a), ^{90}Sr (28 a) und ^{137}Cs (30 a) sollten Aussagen hierüber möglich sein, da das Verhältnis dieser Isotope von der mittleren Speicherungszeit abhängt. Auf diese Weise wäre eine Bestimmung dieser Größe unabhängig vom bisher üblichen Weg^{11, 14, 15)} möglich.

Allerdings ist dafür eine Voraussetzung nötig, über deren Erfüllung zur Zeit keine eindeutige Entscheidung möglich ist. Beim Vergleich der Intensität von Isotopen muß vorausgesetzt werden, daß keine Fraktionierung durch chemische Vorgänge eingetreten ist. Eine Fraktionierung der Isotope chemisch verschiedener Elemente wäre aber nicht überraschend. Die Spaltprodukte entstehen bei der Explosion zunächst dampfförmig; der Dampf kondensiert jedoch nicht in dem üblichen Sinne, da die Konzentrationen sehr niedrig sind, sondern es folgt eine Abscheidung auf in die Explosionswolke eindringende Staubteilchen. Je nach Art der Explosion können Größe, Form und chemische Natur der Staubteilchen verschieden sein. Neben unveränderten Bodenteilchen treten solche auf, bei denen eine chemische Umwandlung (z. B. von Calciumcarbonat in Calciumoxyd) stattgefunden hat; die Teilchen werden teilweise geschmolzen oder sogar verdampft und wieder kondensiert³⁴⁾. Gleichzeitig ändert sich die chemische Zusammensetzung des Spaltprodukt-Gemisches sehr schnell. Die für den stratosphärischen Fallout besonders wichtigen langlebigen Spaltprodukte ^{90}Sr und ^{137}Cs treten erst einige Minuten nach der Explosion auf, weil sie nicht durch den Spaltvorgang selbst, sondern durch den β -Zerfall kurzziebiger primärer Spaltprodukte entstehen (ähnliches gilt auch für andere langlebige Spaltprodukte³⁵⁾):

Spaltkette Masse 90 (auf den Pfeilen sind die Halbwertszeiten angegeben):



Spaltkette Masse 137:



Alle diese Vorgänge bewirken die Fraktionierung von Spaltprodukten; die einzelnen Produkte schlagen sich bevorzugt auf bestimmten Arten von Staubteilchen nieder³⁴⁾. Ob derartige Fraktionierungen auch noch beim troposphärischen und stratosphärischen Fallout eine Rolle spielen, ist unbekannt. Ferner könnten je nach den chemischen Eigenschaften der Produkte und der Art der Trägerteilchen Unterschiede bei der Speicherung und Abscheidung auftreten. Beim Windscale-Unfall wurde z. B. beobachtet, daß ^{131}I schneller abgeschieden wird als andere Spaltprodukte³⁶⁾. Auch der chemische Zustand der entstehenden Produkte ist weitgehend unbekannt; über derartige Fragen wurden bisher nur einige Überlegungen³⁶⁾ und Modellversuche³⁷⁾ für den lokalen Fallout bekannt. Im übrigen beschränken sich die bisherigen Untersuchungen auf die Feststellung, daß die Strontium-Isotope in löslicher Form niedergeschlagen werden^{38, 38a)}.

In der letzten Zeit sind stark radioaktive Partikelchen, sog. „heiße Teilchen“, auch in großen Entfernung von den Explor-

³⁴⁾ C. E. Adams, N. H. Farlow u. W. R. Schell, U.S. Naval Radiological Defense Laboratory, San Francisco, Bericht USNRDL-TR-209 [1958].

³⁵⁾ Vgl. z. B. S. Katcoff, Nucleonics 16, No. 4, 78 [1958].

³⁶⁾ L. R. Bunney u. N. E. Ballou, U.S. Naval Radiological Defense Laboratory, San Francisco, Bericht USNRDL-435 [1954].

³⁷⁾ A. F. Greendale u. N. E. Ballou, ebenda, Bericht URNRDL-436 [1954].

³⁸⁾ Vgl. ⁵⁾, S. 136.

^{38a)} Vgl. aber E. R. Graham, Science [Washington] 129, 1276 [1959].

sionsorten beobachtet worden^{38b, 38c)}. Es liegen Hinweise für eine Anreicherung gewisser Spaltprodukte in diesen Partikelchen vor^{38c, 38d)}. Welche Folgerungen sich für die Beurteilung des Fallouts ergeben, läßt sich zur Zeit noch schwer übersehen, da das Material noch zu unvollständig ist.

Durch Ausdehnung der Analysen auf schwerste Elemente können Hinweise auf die Art der Bomben erhalten werden. So wurde z. B. aus dem Auftreten von ^{237}U im Fallout gefolgt³⁹⁾, daß die als „Wasserstoff-Bomben“ bezeichneten Megatonnenwaffen keine reinen thermonuklearen, d. h. auf Kernverschmelzung leichter Atomkerne wie Deuterium und Tritium beruhende Waffen, sondern überwiegend aus ^{238}U bestehende Spaltungsbomben sind, bei denen ein thermonuklearer Zünder benutzt wird. Im Gegensatz zu den teuren Isotopen ^{235}U und ^{239}Pu ist das billige ^{238}U nur durch schnelle Neutronen spaltbar, die durch die thermonukleare Reaktion geliefert werden. Dabei entsteht in einer Nebenreaktion ^{237}U , das aus ^{238}U ebenfalls nur durch schnelle Neutronen gebildet werden kann. Auch die Entdeckung der bis dahin unbekannten chemischen Elemente 99 (Es, Einsteinium) und 100 (Fm, Fermium) im Fallout einer Megatonnenwaffe⁴⁰⁾ weist auf einen solchen Mechanismus hin.

Spezielle chemische Methoden⁴¹⁾

Strontium-89 und 90

Schwierigkeit bereitet der hohe Calcium-Gehalt vieler Proben; weiter ist die Aktivität des ^{90}Sr in der Regel so gering, daß große Mengen Material verarbeitet werden müssen. Man verwendet fast ausschließlich die Nitrat-Methode^{41-44a)}. Sr wird durch rauchende Salpetersäure als in starker Salpetersäure unlösliches Nitrat gefällt; Ca ist unter diesen Umständen verhältnismäßig gut löslich. Eine saubere Trennung wird nur bei sorgfältiger Einhaltung der Fällungsbedingungen erhalten; auch dann ist eine mehrfache Umfällung nicht zu umgehen. Die Sr-Ausbeute beträgt meist etwa 70%, in Gegenwart von viel Ca kann sie durch die häufige Umfällung auf 30% absinken. Da der Niederschlag in grob-kristalliner Form entsteht, werden andere radioaktive Bestandteile der Probe schnell entfernt^{45, 46)}. Barium, Blei und Radium fallen mit und müssen durch Chromat-Fällung in essigsaurer Lösung von Sr getrennt werden.

^{38b)} B. Gross, A. Aron, E. Meyer, F. X. Roser, S. Costa Ribeiro u. A. C. Olinto, Acta physica austriaca 12, 187 [1958]. A. Aron u. B. Gross, Z. Naturforsch. 12a, 944 [1957]. J. Bosch u. G. Ulzenheimer, Nukleonik 1, 157 [1959]. J. A. Schedling u. W. A. Müller, Atomkernenergie 4, 72 [1959].

^{38c)} Kolloquium über das Partikel-Problem, Bad Schwalbach 1959; veranstaltet durch den Sonderausschuß Radioaktivität. Erscheint in der Schriftenreihe des Bundesministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft.

^{38d)} A. Sittkus, Naturwissenschaften 46, 399 [1959].

³⁹⁾ Y. Nishiwaki, Atomic Scientists Journal 4, 279 [1955].

⁴⁰⁾ A. Ghiorso, S. G. Thompson, G. H. Higgins, G. T. Seaborg, M. H. Studier, P. R. Fields, S. M. Fried, H. Diamond, J. F. Mech, G. L. Pyle, J. R. Huizinga, A. Hirsch, W. M. Manning, C. I. Browne, H. L. Smith u. R. W. Spence, Physic. Rev. 99, 1048 [1955].

⁴¹⁾ Radiochemische Methoden zur Bestimmung von Radionukliden (Arbeitsanleitungen), Teil 1: Strontium-89 und 90, Herausg. G. Herrmann u. G. Erdelen; erscheint in der Schriftenreihe des Bundesministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft. Weitere Vorschriften sollen folgen.

⁴²⁾ J. H. Harley u. I. B. Whitney (Herausg.), U. S. Atomic Energy Commission, Health and Safety Laboratory New York, Bericht NYO-4700 [1957].

⁴³⁾ F. J. Bryant, A. C. Chamberlain, A. Morgan u. G. S. Spicer, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Bericht AERE-HP-R 2056 [1957].

⁴⁴⁾ E. A. Martell, Enrico Fermi Institute for Nuclear Studies, Chicago, Bericht AECU-3262 [1956].

^{45a)} R. B. Hahn u. C. P. Straub, J. Amer. Water Works Assoc. 47, 335 [1955]; P. Cohen, G. Pardo u. G. Wormser, Energie nucléaire 1, 89 [1957].

^{45b)} O. Hahn, F. Straßmann u. W. Seelmann-Eggebert, Z. Naturforsch. 1, 545 [1946].

⁴⁶⁾ L. E. Glendenin, The Fission Products, in: C. D. Coryell u. N. Sugarman (Herausg.), Radiochemical Studies, S. 1460. New York 1951.

Die Nitrat-Methode ist zeitraubend und unbequem. Versuche einer Ionenaustauscher-Trennung⁴⁷⁾ waren bei Proben mit niedrigem Ca-Gehalt erfolgreich. Ca und Sr werden an einem Kationenaustauscher adsorbiert, Ca mit einer Ammoniumlactat-Lösung und anschließend Sr mit 6 n HCl eluiert. Da das gesamte Ca zunächst adsorbiert wird, sind relativ große Säulen und Elutionsvolumina notwendig. Neuerdings wurde vorgeschlagen^{47a)}, diesen Nachteil durch Adsorption aus einer Äthylendiamin-tetraessigsäure (ÄDTA) enthaltenden Lösung zu vermeiden. Der Ca-Komplex der ÄDTA ist stabiler als der Sr-Komplex. Unter geeigneten Bedingungen liegt daher Sr noch als Kation vor und wird am Austauscher adsorbiert, während der anionische Ca-ÄDTA-Komplex die Säule passiert. Auch bei der Fällung von SrCO_3 durch Na_2CO_3 kann die Mitfällung des Ca durch ÄDTA weitgehend zurückgedrängt werden^{47b)}. Auf diesem Wege wurde ^{90}Sr aus 100 l Seewasser, d. h. neben etwa 40 g Ca, isoliert^{47b)}. Auch die Fällung des Sr durch Rhodizonsäure soll bei Gegenwart von Gramm-Mengen Ca brauchbare Resultate ergeben^{47c)}. Schließlich sei auf die Isolierung kleiner Sr-Mengen aus Mineralien durch Mitfällung an BaSO_4 oder PbSO_4 ^{48–50)} hingewiesen. Die meisten dieser Verfahren sind bisher erst für spezielle Bedingungen erprobt und haben die Nitrat-Methode trotz ihrer Mängel nicht verdrängen können.

Neben ^{90}Sr tritt fast immer ^{89}Sr ($T_{1/2} = 51$ d) auf. Die Messung der Strontium-Präparate ergibt die Summe dreier Aktivitäten, nämlich ^{90}Sr , dessen kurzlebiges Folgeprodukt ^{90}Y ($T_{1/2} = 65$ h) und ^{89}Sr . Zur Analyse wartet man nach der Abtrennung des Strontiums die Einstellung des durch die Abtrennung gestörten radioaktiven Gleichgewichts zwischen ^{90}Sr und ^{90}Y ab (Abb. 9), was etwa 14 Tage beansprucht, und trennt das ^{90}Y durch Ammoniak-Fällung ab. Seine Aktivität ergibt, wegen der Gleichheit der Aktivität von Mutter- und Tochtersubstanz im Gleichgewicht, die Aktivität des ^{90}Sr , die des ^{89}Sr wird aus der Differenz berechnet. Falls eine Bestimmung von ^{89}Sr nicht notwen-

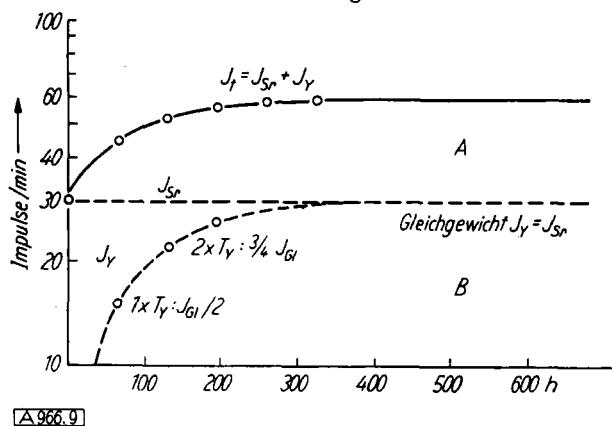


Abb. 9. Nachbildung von Yttrium-90 aus Strontium-90.

Die gemessene Aktivität I_t setzt sich aus der konstanten Aktivität des Strontiums-90, I_{Sr} , und der ansteigenden Aktivität des Yttriums-90, I_Y , zusammen: $I_t = I_{\text{Sr}} + I_Y(1 - e^{-\ln 2 \cdot t/T_Y})$, $I_{\text{Sr}} = \text{const.}$ Kurve A gibt I_t , Kurve B I_{Sr} und I_Y . Für den Verlauf der Nachbildungskurve I_Y ist allein die Halbwertszeit des Yttriums-90 (T_Y) maßgebend; nach einer Halbwertszeit sind 50 %, nach zwei Halbwertszeiten 75 %, nach drei Halbwertszeiten 87,5 % usw. des Gleichgewichtswertes I_{G} erreicht; im Gleichgewicht ist $I_Y = I_{\text{Sr}} = I_{\text{G}}$.

⁴⁷⁾ G. M. Milton u. W. E. Grummitt, Canad. J. Chem. 35, 541 [1957]; Atomic Energy of Canada Ltd., Chalk River, Bericht CRC-688 [1957].

^{47a)} L. B. Farabee, Arch. Industr. Health 17, 200 [1958]. P. S. Davis, Nature [London] 183, 674 [1959].

^{47b)} T. T. Sugihara, H. I. James, E. J. Troianello u. V. T. Bowen, Analytic. Chem. 31, 44 [1959].

^{47c)} H. V. Weiss u. W. H. Shipman, ebenda 29, 1764 [1957].

⁴⁸⁾ K. Fritze u. F. Straßmann, Z. Naturforsch. 11a, 277 [1956].

⁴⁹⁾ F. Straßmann u. E. Walling, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 B, 1 [1938].

⁵⁰⁾ L. Gerhardt, Naturwissenschaften 33, 56 [1946].

dig ist, sind Vereinfachungen der ^{90}Sr -Vorschrift möglich. So kann z. B. ^{90}Sr in Spaltproduktgemischen mit > 97 % Ausbeute bestimmt werden, wenn das Filtrat einer NH_3 -Fällung auf eine Kationenaustauscher-Säule gegeben wird. Reste der Seltenen Erden werden anschließend mit α -Hydroxy-isobuttersäure eluiert; auf dieselbe Weise wird später das nachgebildete ^{90}Y abgetrennt^{50a)}. Mehr als 10 mg Ca dürfen allerdings nicht vorhanden sein. Bemerkenswert ist die Beobachtung^{50b)}, daß ^{90}Y durch eine 50-proz. Lösung von Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure in Toluol aus 0,5 n HCl auch in Gegenwart von 200 mg/ml $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ quantitativ extrahiert werden kann.

Cäsium-137

Die Schwierigkeit der Cäsium-Bestimmung liegt in der Anwesenheit großer Mengen Kalium, das zudem das natürliche Radio-Isotop ^{40}K enthält. Zur Trennung verwendet man die Mitfällung des Cäsiums an Ammon-Alaun; der Alaun wird anschließend thermisch zersetzt und die Alkalimetalle als Hexachloro-platinat gefällt⁵²⁾. Jede dieser beiden Fällungen gibt einen Abreicherungsfaktor 16 gegenüber Kalium, 4 gegenüber Rubidium. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ, die radiochemische Reinheit ausreichend. Für Wasseranalysen wurden zur Anreicherung Mitfällung an Ammonium-phosphormolybdat bzw. Natrium-Kalium-hexanitro-cobaltato der Adsorption an Ionenaustauschern, zur Reinigung Fällung mit Silico-wolframsäure und Perchlorsäure verwendet⁵¹⁾. Sugihara^{47b)} gelang die Bestimmung von ^{137}Cs in Seewasser, d. h. neben ca. 40 g K, wobei neben den erwähnten Anreicherungs- und Reinigungsfällungen eine Säulentrennung mit HCl an einem Phenol-sulfosäure-Harz angewendet wurde. Mit Hilfe von Kationenaustauschern bei nachfolgender Elution mit LiOH-Lösung können Milligramm-Mengen Cäsium von Gramm-Mengen Kalium getrennt werden⁵³⁾. Ausgezeichnete Alkali-Trennungen wurden neuerdings an anorganischen Ionenaustauschern, z. B. Zirkonwolframat, erhalten⁵²⁾. ^{137}Cs kann durch seine γ -Strahlung bestimmt werden, häufig allerdings erst nach Anreicherung (vgl. Abb. 3). Ist die Anreicherung schon durch biologische Vorgänge erfolgt (z. B. im menschlichen Körper oder in gewissen Nahrungsmitteln), so kann ^{137}Cs und gleichzeitig auch das natürliche ^{40}K ohne jede Verarbeitung der Probe mit einem großen Szintillationsdetektor, der die Versuchsperson oder große Probemengen umschließt, bestimmt werden⁵³⁾.

Cer-144

Bestimmungen von ^{144}Ce wurden bisher nur gelegentlich in Wasserproben vorgenommen. Dabei wird Cer zusammen mit anderen Seltenen Erden als Fluorid gefällt und von diesen nach Oxydation als Cer(IV)-jodat abgetrennt^{47b), 54, 55)}.

Jod-131

^{131}J wurde bisher nur selten bestimmt; dabei wurden meist rein physikalische Methoden verwendet. Durch seine kurze Halbwertszeit und charakteristische γ -Strahlung ist ^{131}J in Mischungen gut zu erkennen und zu bestimmen, besonders dann, wenn zusätzlich die biologische Anreicherung in der Schilddrüse ausgenutzt wird²¹⁾ oder wenn die Proben vorwiegend ^{131}J enthielten wie beim Windscale-Unfall^{26, 27)}. In Grasproben (150–300 g) kann je nach De-

^{50a)} E. A. Bryant, J. E. Sattizahn u. B. Warren, Analytic. Chem. 31, 334 [1959].

^{50b)} D. P. Krause, Argonne National Labor. Bericht ANL 5919 [1958].

⁵¹⁾ B. Kahn, D. K. Smith u. C. P. Straub, Analytic. Chem. 29, 1210 [1957].

⁵²⁾ K. A. Kraus, H. O. Phillips, T. A. Carlson u. J. S. Johnson, Proc. 2nd Conf. Peaceful Uses Atom. Energy, Genf, 28, 3 [1958].

⁵³⁾ E. C. Anderson, R. L. Schuch, W. R. Fisher u. W. Langham, Science [Washington] 125, 1273 [1957].

tektorgroße eine Empfindlichkeit von 0,3–0,9 $\mu\mu\text{C}$ $^{131}\text{J}/\text{g}$ erreicht werden^{50a)}. Bei der Anwendung chemischer Methoden stört die Flüchtigkeit des Jods und das Auftreten mehrerer Wertigkeitsstufen. Zur ^{131}J -Bestimmung wurde Regenwasser¹⁹⁾ zunächst durch einen Kationenaustauscher, dann durch einen Anionenaustauscher geschickt; nach Eluieren des letzteren mit NH_4Cl -Lösung konnte ^{131}J in ausreichender Reinheit als AgJ gefällt werden. Schwierigkeiten durch das Auftreten verschiedener Wertigkeitsstufen wurden durch Zusatz von Träger für Jodid, Jodat und Perjodat und Reduktion mit Hydroxylaminhydrochlorid umgangen. Bei einer anderen Methode^{54a)} wird die Wasserprobe mit J_2 -Träger versetzt und in alkalischer Lösung durch NaClO zu JO_4^- oxydiert. Anschließend wird durch $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ zu J_2 reduziert und mit CCl_4 ausgeschüttelt.

Plutonium-239

Pu-Bestimmungen in tropo- und stratosphärischem Fall-out sind bisher nicht bekannt geworden. Abschätzungen zeigen, daß die Belastung unerheblich ist^{6, 10)}. Die Schwierigkeiten bei der chemischen Abtrennung sind beträchtlich, vor allem deshalb, weil kein wägbarer Träger zugesetzt werden kann. Die Trennungen müssen daher mit nicht-isotopen Trägern (Seltene Erden, Zirkon für vierwertiges, Uran für sechswertiges Plutonium) oderträgerfrei vorgenommen werden. Dabei muß entweder die Ausbeute quantitativ sein, oder man muß zur Bestimmung der chemischen Ausbeute bekannte Aktivitäten anderer Plutonium-Isotope zugeben, wodurch die Messung kompliziert wird. Hinzu kommen die unangenehmen chemischen Eigenschaften des Elements, vor allem der leichte Wechsel der Wertigkeit und die Tendenz seiner Verbindungen zur Hydrolyse^{55, 56)}, die das Arbeiten mit unwägbaren Mengen sehr erschweren. Für die in Plutonium-Werken wichtige Bestimmung des ^{239}Pu in Urin sind eine Reihe von Vorschriften ausgearbeitet worden. Die Anreicherung erfolgt meist durch Mitfällung von Pu(IV) an BiPO_4 in saurer Lösung nach Reduktion mit SO_2 . Vom BiPO_4 wird durch Mitfällung an LaF_3 getrennt, das direkt gemessen wird⁵⁷⁾ oder aus dem das Pu durch Extraktion mit Thenoyl-trifluoracetan (TTA) abgetrennt wird^{57a)}. Auch durch Extraktion mit Cupferron-Chloroform kann Pu vom BiPO_4 getrennt werden⁵⁸⁾. Kooi^{58a)} hat eines dieser Verfahren zur ^{239}Pu -Bestimmung in Wasser verwendet. Die höchste Empfindlichkeit wird erreicht, wenn das gereinigte ^{239}Pu aus KOH elektrolytisch an Elektroden von nur 4 mm Durchmesser abgeschieden wird und deren Aktivität mit Kernspuremulsionen bestimmt wird^{57a)}.

Radium-226

Radium wird beim Trennungsgang für Strontium mit erfaßt und erscheint zusammen mit Barium und Blei im Chromat-Niederschlag. Nach Entfernung des Bleis mit Schwefelwasserstoff kann es neben ^{140}Ba , das keine α -Strahlung emittiert, durch α -Messung bestimmt werden¹⁹⁾. Auch beim Radium steht kein Träger zur Verfügung; man kann

⁵⁴⁾ R. G. Osmond, A. G. Prachett u. J. B. Warricker, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Bericht AERE-C/R-2165 [1957].

^{54a)} B. Kahn u. A. S. Golden, J. Amer. Water Works Assoc. 49, 767 [1957].

⁵⁵⁾ R. E. Connick u. J. C. Hindman, in: G. T. Seaborg u. J. J. Katz: The Actinide Elements, S. 221, 301. New York 1954.

⁵⁶⁾ J. J. Katz u. G. T. Seaborg: The Chemistry of the Actinide Elements, S. 239. New York 1957.

⁵⁷⁾ J. Schubert, L. S. Myers u. J. A. Jackson, Argonne National Labor. Bericht ANL 4509 [1951].

^{57a)} S. M. Sanders, U.S. Atom. Energy Comm. Bericht WASH 736 [1956].

⁵⁸⁾ A. A. Smales, L. Airey, G. N. Walton u. R. O. R. Brooks, Atom. Energy Res. Establ. Harwell, Bericht AERE C/R 533 [1955].

^{58a)} J. Kooi, U. Hollstein u. M. Schlechter, Proc. 2nd Conf. Peaceful Uses Atom. Energy, Genf, 28, 565 [1958].

aber annehmen, daß die Ausbeute an Radium bei diesem Trennungsgang praktisch quantitativ ist¹⁹⁾. Falls in der Probe nur Radium bestimmt werden soll, ist seine chemische Abtrennung nicht erforderlich. Man bestimmt es in diesem Falle über seine gasförmige Tochtersubstanz Radon-222, die aus der Lösung ausgetrieben und in eine Ionisationskammer überführt wird. Mit einer speziellen Meßanordnung läßt sich eine ausgezeichnete Empfindlichkeit erreichen³¹⁾.

Mischungen

Ein Trennungsgang zur Bestimmung von Isotopen der Elemente Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ru, Ag, Cd, Cs, Ce, Ba, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, U, Np und Pu in 250 mg-Probenmengen ist von Crouch und Cook angegeben worden⁶⁰⁾. Geiger⁶¹⁾ beschreibt die Bestimmung von Ru, Sr, Seltenen Erden, Zr, Nb und Cs in Filteraschen. Andere Beispiele für Trennungsgänge sind die Bestimmung von Zr–Nb, Seltenen Erden und Erdalkalien in „Bikini-Aschen“⁶²⁾ und Pflanzenaschen⁶³⁾ und die Bestimmung von J, Ba, Sr, Ra und Pb in Regenwasser¹⁹⁾.

Schnellmethoden

Die beschriebenen radiochemischen Verfahren sind langwierig. Man versucht deshalb häufig, sie durch einfache, für eine Routineüberwachung besser geeignete Verfahren zu ersetzen. Auf die Vereinfachung durch Kombination mit der γ -Spektrometrie wurde schon eingegangen. In vielen Fällen kann diese Möglichkeit nicht ausgenutzt werden, weil die Intensität der Präparate zu schwach ist oder die erforderlichen Meßgeräte nicht verfügbar sind. In diesen Fällen und bei reinen β -Strahlern kann man zur Abkürzung der Verfahren entweder auf eine vollständige Be seitigung der inaktiven Begleitstoffe verzichten und lediglich radiochemische Reinheit anstreben, oder man verzichtet auf eine ausreichende radiochemische Reinheit. Im ersten Fall muß man, wie schon erwähnt wurde, eine geringere Empfindlichkeit in Kauf nehmen, die u. U. nur durch größere Proben ausgeglichen werden kann, womit vielfach nichts erreicht wäre. Gegen das zweite Verfahren ist grundsätzlich dasselbe Einwand vorzubringen wie gegen die Gesamtaktivitäts-Messung: nur durch eine Zuordnung der gemessenen Aktivität zu einzelnen Isotopen ist eine eindeutige strahlenbiologische Bewertung möglich. Dennoch wird man häufig abgekürzte Methoden verwenden können, wenn z. B. Erfahrungen über die Zusammensetzung der Mischung vorliegen und größere Schwankungen nicht zu befürchten sind, oder wenn ein gleichmäßiger Aktivitätspegel festgestellt wird, der sich bei eingehender Analyse als unbedenklich erweist, so daß nur auffallende Proben näher analysiert werden müssen. Man muß jedoch immer bedenken, daß eine Abkürzung der chemischen Trennung zugleich die Gefahr radioaktiver Verunreinigungen erhöht, insbesondere in Proben, bei denen stärkere Schwankungen in der Isotopenzusammensetzung zu erwarten sind. Abgekürzte Verfahren erfordern daher nicht weniger Sorgfalt in der Durchführung und Auswertung als die ausführliche Analyse. Insbesondere sollte ein derartiges Verfahren erst dann verwendet oder auch nur auf andere Materialien oder Bedingungen übertragen werden, wenn durch eingehende Untersuchungen die Eignung und auch die Schwächen klargelegt sind.

Eingegangen am 23. Dezember 1958
Ergänzungen bei der Korrektur am 15. Juli 1959 [A 966]

⁵⁹⁾ W. F. Merritt, Canad. J. Chem. 36, 425 [1958].

⁶⁰⁾ E. A. C. Crouch u. G. B. Cook, J. Inorg. nucl. Chem. 2, 223 [1956].

⁶¹⁾ E. L. Geiger, Analytic. Chem. 31, 806 [1959].

⁶²⁾ M. Ishibashi, S. Okada u. S. Shimizu, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto 1954, 44.

⁶³⁾ W. Herbst, H. Langendorff, K. Philipp u. K. Sommermeyer, Atomkernenergie 2, 357 [1957].