

# Zwei Anwendungen von Thorium

Die weite Verbreitung von  $Z = 90$ , Thorium, in Legierungen sowie in Oxidform führt über verschiedene Expositionspfade zu einer messbaren strahlenhygienischen Belastung bei Produktion und Umgang. Wegen der ausgeprägten Radiotoxizität von Alphastrahlern kommt deshalb einer näheren Betrachtung dieser anthropogen erhöhten natürlichen Strahlenexposition Bedeutung zu.

## 1 $[^{232}\text{Th}]$ Thorium und seine Folgeprodukte

Die Ionisationswirkung von  $Z = 90$ , Thorium, und seinen Verbindungen wurde gleichzeitig und unabhängig voneinander durch G. C. SCHMIDT (Publikation vom 1. 4. 1898) und M. CURIE (vom 12. 4. 1898) entdeckt [1]. Da die dokumentierten Eigenschaften der Thorium- und Uranstrahlen vorerst ähnlich erschienen, schlug M. CURIE die Bezeichnung »radioaktive Elemente« für Uran, Thorium ... vor.

Die zunächst unter Anleitung von Sir W. RAMSAY ausgeführte qualitative und quantitative Analyse ceylonesischen Thorianits durch den Postdoktoranden O. HAHN führte 1905 bzw. 1907 zur Entdeckung von zwei neuen Alphastrahlern hoher spezifischer Aktivität, welche sich als wohlfeile, leichter zu gewinnende Radiumersatzstoffe aus der  $(4n)$ -Zerfallsreihe erwiesen: Mesothor (1) ( $[^{228}\text{Ra}]$ Radium,  $T_{1/2} = 5,8$  a) und Radiothor ( $[^{228}\text{Th}]$ Thorium,  $T_{1/2} = 1,9$  a) [2].

Bei radiometrischen Untersuchungen von thoriumhaltigen Proben ist deren Abtrennzeit und -vorgeschichte von Bedeutung, da es dabei aus der Sicht des klassischen Trennungsgangs um die simultane Abtrennung aller Thoriumisotope geht. Danach wächst die Thoriumzerfallsreihe folglich von zwei (!) Stellen aus nach, woraus ein transientes, ein Übergangsverhalten resultiert, d. h. erst nach rd. 60 Jahren stellt sich ein radiogenetisches Gleichgewicht in dem betreffenden Präparat ein. Bis zu diesem Zeitpunkt ermöglicht nuklidspezifische Analyse (z. B. hochauflösende Gamma-spektrometrie) prinzipiell durch Auswertung der unterschiedlichen Nuklidvektoren die Ermittlung des sog. Abtrennalters [3].

Eine weitere Störung des radiogenetischen Gleichgewichts einer Probe kann sich zudem durch innere (Festkörperstruktur) und äußere physikochemische Bedingungen (Druck, Temperatur, Luftfeuchte usw.) einstellen: Das Zerfallsglied  $Z = 86$ ,  $[^{220}\text{Rn}]$ Radon, welches als atomar disperses Edelgas relativ hohe Mobilität aufweist, kann deshalb zumindest teilweise aus der Quelle austreten (Exhalation).

## 2 Umgang mit thoriumhaltigen Produkten

Produktion und Verwendung von thoriumhaltigen Produkten z. B. in der Optik, in der Lampen- und Rundfunkröhrentechnologie, in Metallurgie und der petrochemischen Katalyse bringen die Problematik des Umgangs mit offenen radioaktiven Stoffen, insbesondere langlebigen Alphastrahlern, ebenso mit sich wie entsprechende Entsorgungsfragen bei den Produkten [4].

Da es sich bei der Alphastrahlung und bei den zugleich gebildeten Rückstoßkernen im Fall der Inkorporation um eine Belastung mit hoher Wechselwirkungsdichte (Erzeugung vieler Radikal- und Ionenpaare entlang des Weges im Gewebe) handelt, ist eine Analyse der Expositionssituationen und -pfade angezeigt [5]. Der Inhalationspfad mit lungengängigen thoriumhaltigen Aerosolen führt so insbesondere bei schwerlöslichen Verbindungen (z. B. Thoriumdioxid) zu einer ausgeprägten Organbelastung. In Form von mobilen Alphastrahlern wie etwa dem radiogenetischen Thoriumfolgeprodukt  $[^{220}\text{Rn}]$ Radon (»Thoron«) sind es dessen aerosolgetragene Folgeprodukte, die an den inneren Oberflächen des Organsystems ihre Radiolysewirkung entfalten können. Die Hauptexpositionspfade bei typischem Umgang sind also Inhalation, gefolgt von Bestrahlung mit Beta-, Gamma- und Röntgenemission [4] thoriumhaltiger Industrieprodukte. Im Zuge der Vorlage von Grundnormen für den Schutz der Gesundheit der Arbeitskräfte und der Bevölkerung gegen die Gefahren durch ionisierende Strahlung auf der Ebenen der Europäischen Gemeinschaft wird hier besonders die erheblich erhöhte Exposition durch natürliche Strahlenquellen »gewürdigt« [6]. Dies ist auch in nationales Recht umzusetzen, so dass im Zuge der entsprechend anstehenden Novellierung der Strahlenschutzverordnung z. B. der Umgang mit thoriumhaltigen Produkten am Arbeitsplatz künftig noch restriktiver geregelt werden wird.

## 3 Zur Radiometrie in der Thoriumzerfallsreihe

Unterzieht man die Nukleardaten der  $(4n)$ -Zerfallsreihe (Abb. 1) einer näheren Untersuchung, so erkennt man, dass sich  $[^{228}\text{Ac}]$ Actinium mit intensiven Gammaemissionen (338 bis 911 keV) im säkularen Gleichgewicht mit dem primordialen Mutternuklid  $[^{232}\text{Th}]$ Thorium befindet und somit als radiogenetischer Thoriumrepräsentant ohne Selbstabsorptionseffekte (also weitgehend matrixunabhängig) radiometrisch



Abb. 1. Thoriumzerfallsreihe ( $A = 4n$ ;  $n \in \mathbb{N}$ ); Nukleardaten aus [2]. Durch die gemeinsame Abtrennung der Thoriumnuklide bei der Erzaufbereitung wächst die Zerfallsreihe dann unabhängig von zwei Stellen aus nach, von  $[^{232}\text{Th}]$ Thorium und von  $[^{228}\text{Th}]$ -Thorium. (Fett gedruckte Nuklide sind gut durch HPGe-Gammaspektroskopie erfassbar.)

einfach zugänglich ist. Die Alphaemissionsenergien innerhalb der Glieder der Thoriumzerfallsreihe variieren zwischen 3,9 und 8,8 MeV, die Maximalenergien der freigesetzten Betastrahlung liegen zwischen 15 keV und 2,2 MeV [2].

Mit Hilfe von Filmemulsionen können von thoriumhaltigen Mineralien (z. B. Thorianit) und Sanden (z. B. australischer Monazitsand) bzw. von Industrieprodukten klare Alpha- und, nach mechanischer Diskriminierung mit Flächenabsorbieren, etwas unschärfere Betaautoradiogramme aufgezeichnet werden. Um derartige Aufzeichnungen direkt und nicht erst auf dem Umweg über Photometrie entwickelter photographischer Filme zu erhalten, wird heute das in biochemischen, medizintechnischen und forensischen Laboratorien eingesetzte bildgebende Verfahren der digitalen Autoradiographie angewendet. Im vorliegenden Fall ist es ein Instant-Imaging-System von Packard Instruments, das laterale Auflösung unter Vermeidung von Rasterabtastung der Probe zulässt und mit einer empfindlichen Detektorfläche von 20 cm · 24 cm zum Einsatz kommt. Hierbei handelt es

sich um einen laminierten, gasgespülten ( $\phi$ (Isobutan) = 1,0%,  $\phi$ (Kohlenstoffdioxid) = 2,5%,  $\phi$ (Argon) = 96,5%) Zählkanaldetektor mit vielen tausend Zählkanälen, die gleichmäßig über die Detektionsfläche verteilt sind. Bei der Detektion erfolgt Primärisation des Zählgases und nachfolgende Gasverstärkung in den Zählkanälen. Eine Zählkanalanordnung wird somit mehr oder weniger häufig von der Emission der flächenhaften Probe angesprochen und damit ein lateral aufgelöstes Bild der Aktivitätsverteilung erhalten (vgl. Abb. 3b–3d). Die laterale Positionierung von Signalen des Microchannel-Array Detectors (MICAD) basiert auf einem integrierten Multi-Wire-Proportional Counter (MWPC), für dessen Entwicklung GEORGES CHARPAK 1992 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde.

Diese neuartige Instrument der bildgebenden Radioanalytik wird derzeit von uns bzgl. seiner Einsatzfähigkeit bei der qualitativen Analyse von lateralen Verteilungen natürlicher Radionuklide, insbesondere von Alphastrahlern, im Hinblick auf quantitative Bestimmung von Oberflächenaktivitäten (Abb. 5) weiterentwickelt.

Mit Hilfe einfacher Beta- und Gammastrahlennachweisgeräte (z. B. Minimonitor der Fa. Genitron, FFM) lassen sich so im Freigrenzenbereich der Strahlenschutzverordnung sowohl bei Proben geologischer Provenienz als auch bei Industrieprodukten interessante »radiometrische Entdeckungen« (z. B. thorierte optische Linsen in der Photographie [4]) machen. Für weitergehende Ansprüche einer hochauflösenden energiedispersiven Gammaanalyse können neben den angebotenen Produkten der Lehrmittelindustrie auch gammaspektrometrische Messplätze genutzt werden. In der vorliegenden Untersuchung wurde so u. a. ein HPGe-Gammaspektrometer eingesetzt (> 35% Effektivität bezogen auf 3 · 3 Zoll NaI-Detektor; Energieauflösung (FWHM) bei 1,332 MeV ≤ 1,9 keV; Peak/Compton-Verhältnis: > 60; Abschirmung: Blei (100 mm), Kupfer (2 mm), Plexiglas (4 mm)).

#### 4 Thoriumhaltige Auerstrümpfe

Eine der ersten industriellen Anwendungen von Thoriumverbindungen geht auf den österreichischen Chemiker CARL AUER VON WELSBACH (1858–1929) zurück, dessen wissenschaftliches Interesse der Trennung, Charakterisierung und Verwendung der Seltenen Erden galt. AUER war im Zuge seiner Studien aufgefallen, dass Baumwollgewebe, welche mit Lanthansalzlösung getränkt waren, nach dem Abfackeln hell leuchteten. Hierbei bewirkt die Form des später als »Auerstrumpf« bezeichneten Mantels ein gleichmäßiges Temperaturfeld (vgl. Abb. 2, 3).

Am 18. 9. 1885 ließ sich AUER seinen ersten Glühkörper unter der Bezeichnung »Aktinophor« mit der Zusammensetzung Magnesia usta ( $w = 60\%$ ), Lanthanoxid ( $w = 20\%$ ), Yttriumoxid ( $w = 20\%$ ) patentieren und legte damit den Grundstein für eine weltweite Gasglühlichtindustrie [7–9].

Der entscheidende Durchbruch kam aber durch die Verwendung von Thoriumsalzen, wobei es sich zeigte,

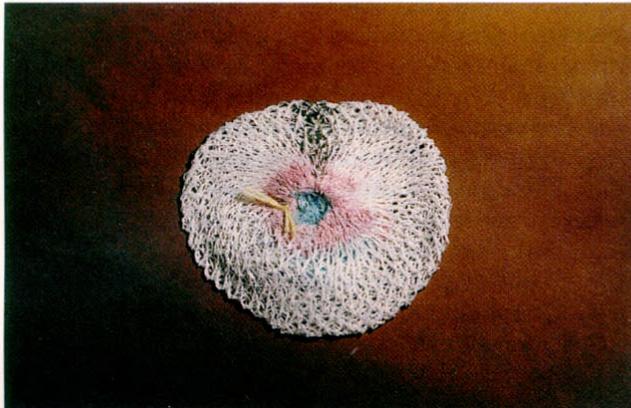


Abb. 2. Handelsübliche  $^{232}\text{Th}$ Thorium enthaltende Auerstrümpfe. (Foto: P. Schöffl)

dass mit zunehmender Reinheit der Präparate die Lichtausbeute des nach dem Abflammen des Baumwollgewebes verbleibenden Thoriumdioxidskeletts abnahm. Unter Mitwirkung von L. HAITINGER konnte die bereits erreichte hohe Lichtausbeute durch Zusatz von Cersalzen noch weiter gesteigert werden. Seinen Siegeszug trat AUERS neues Licht, das zeitweilig in den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts dem aufkommenden elektrischen Licht den Rang abzulaufen drohte, mit dem 1891 patentierten Oxidgemisch (Thoriumdioxid,  $w = 99\%$ , und Cerdioxid,  $w = 1\%$ ) an. Über die Homogenität der Thoriumverteilung informieren die Autoradiogramme eines abgeflamten (Abb. 3a) und eines unabgeflamten Glühstrumpfs (Abb. 2, 3b).

Die Oxide der Seltenen Erden unterscheiden sich bezüglich ihres Emissionsverhaltens deutlich von dem des schwarzen Körpers: Sie zeigen eine erhöhte Abstrahlung vorzugsweise im visuellen Bereich des Spektrums. Ein solcher »Selektivstrahler« wird in seiner Eigenschaft durch den im visuellen Bereich absorbierenden Cersatz verstärkt, der nach dem Kirchhoffschen Gesetz dort auch die Abstrahlungsintensität erhöht. Nach N. RIEHL gehen neben diesen mikroskopischen Eigenschaften die gewählte Form des Glühkörpers sowie möglicherweise besondere heterogenkatalytische Eigenschaften hinsichtlich der Verbrennungsvorgänge an der Oberfläche des Oxidgerüsts in die Gesamteigenschaften ein [9].

Das zwischen begeisterten Lobreden und skeptischen Betrachtungen in allgemeinen Gebrauch drängende Licht hat aber auch mit Problemen zu kämpfen: Die geringe mechanische Stabilität des Oxidgerüsts nach dem Abflammen des Baumwollgewebes führt zu Schwierigkeiten. So kam es nicht von ungefähr, dass die bis heute beliebte Straßenbeleuchtung mit Glühstrümpfen nicht in Europa, sondern zuerst in Mumbai (Bombay) eingerichtet wurde.

»Die Berliner Auergesellschaft, die bald auch die Wiener Gesellschaft weit überflügelte, hat sich daraus zu einem Weltunternehmen entwickelt. Die Frage war jetzt nur noch, ob die Strümpfe lang genug halten würden. Als sie zum ersten Male in der Wiener Hofburg ihr Licht ausstrahlten, war das auch die Sorge des alten österreichischen Kaisers Franz Josef. Er fürchtete, daß sie dem Einmarsch der Regimentsmusik nicht gewachsen seien, und behielt recht. Denn einige Glühkörper zerfielen in Staub, als der Tritt der Soldaten und die Schallwellen der Trompeten und Pauken rhythmisch die Luft erschütterten« [7].

Für das Jahr 1913 wird ein jährlicher Weltkonsum an Glühkörpern von 300 Millionen Stück berichtet, von welchen jeder rd. 500 mg Thoriumdioxid enthielt (entsprechend rd. 1000 mg Thoriumnitrat im unabgeflamtem Baumwollgewebe). Um diese Oxidmenge zu garantieren, war eine jährliche Thoriumnitratproduktion von über 300 t bzw. die Aufarbeitung von

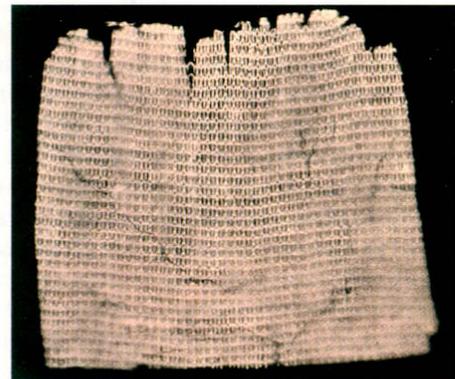


Abb. 3a. Autoradiographie eines Ausschnitts eines aufgespannten, nicht abgeflamten Glühstrumpfs (aufgepresst auf die Filmschicht)

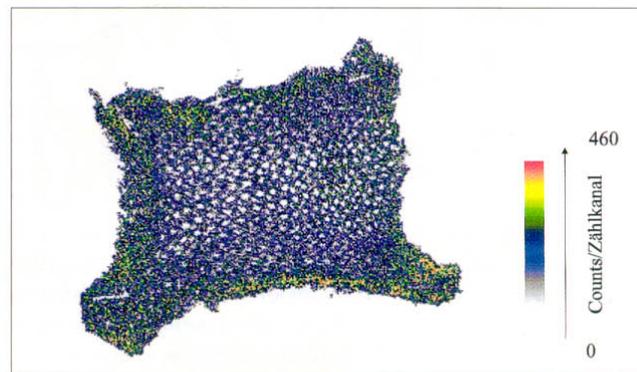


Abb. 3b. Digitales Alphaautoradiogramm eines aufgespannten, nicht abgeflamten Auerstrumpfs (Baumwollgewebe, Messzeit: 66 h). Abgesehen von den Randwülsten zeigt sich eine weitgehend homogene Aktivitätsverteilung im Gewebe.

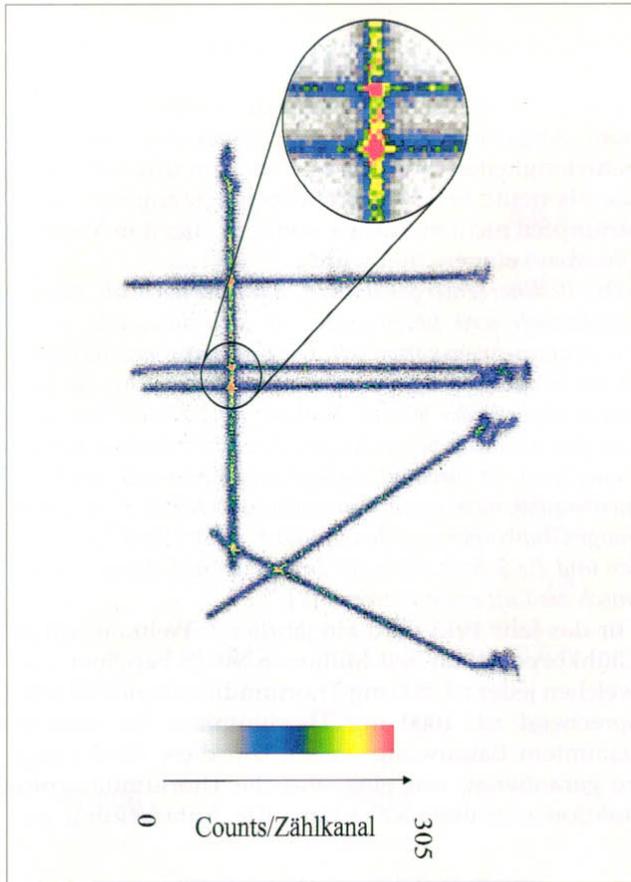


Abb. 3c. Digitales Beta-Autoradiogramm einzelner Fäden eines nicht abgeflamten Auerstrumpfs (Baumwollgewebe, Messzeit: 72 h). Die Empfindlichkeit des Verfahrens zeigt sich durch die Wiedergabe der erhöhten Aktivität an Stellen, an denen sich die Fäden kreuzen. Zwei parallel zur x-Achse liegende sich berührende Fäden wirken als Linienstrahler erhöhter Aktivität und dokumentieren die Auflösungs-grenze des Systems.

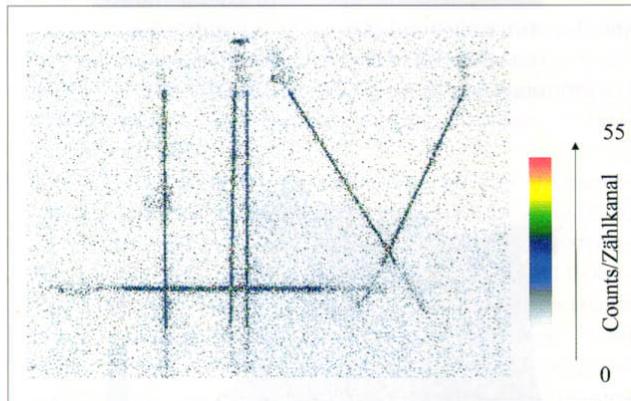


Abb. 3d. Digitales Alpha-Autoradiogramm einzelner Fäden eines nicht abgeflamten Auerstrumpfs (Baumwollgewebe, Messzeit: 72 h). Die Selbstabsorption der Alphastrahlung im Glühstrumpfgewebe macht sich deutlich bemerkbar. Gut erkennbar ist auch im Gegensatz zu Abb. 3c die jeweilige Endpunktfixierung der Fäden, die mit Alphastrahlen absorbierendem Tesafilm auf der Probenunterlage befestigt sind. (Aufn.: A. Bettermann, R. Laubinger, F. Vilser)

3000 t Monazitsand notwendig. Neuere Verbrauchszahlen sind für die USA bekannt, hier wird z. B. 1981 ein Jahresbedarf von 25 Millionen Stück mitgeteilt. Nach eigenen Recherchen lag der über den bayerischen Einzelhandel jährlich abgewickelte Bedarf noch Anfang der 90er Jahre in der Größenordnung von einer viertel Million Glühkörpern und Glühstrümpfen, wobei der Bedarf von Großkunden, also gewerblichen Nutzern wie Stadtwerken, Bahn usw. noch nicht eingeschlossen ist [11].

Die  $^{232}\text{Th}$ Thoriumaktivität bewegt sich bei handelsüblichen Glühstrümpfen im Bereich von 1 kBq (Abb. 4a). Die radiogenetische Gleichgewichtssituation ist im Hinblick auf Radonexhalation sowohl im intakten, nicht abgeflamten Glühstrumpf wie auch bei einer Probe, die nach einer Stunde Brenndauer untersucht wurde, weitgehend gegeben.

Aus strahlenhygienischer Sicht ist zum Umgang mit Auerstrümpfen anzumerken, dass dem Expositionspfad Bestrahlung eine untergeordnete, der Inkorporation luftgetragener Alphastrahler (besonders auch beim Abflammen und in der ersten Brennphase) dagegen eine besondere Bedeutung zukommt [11].

Als relativ immobil erwiesen sich dabei von den elf Radionukliden der Zerfallsreihe die Thoriumisotope  $^{232}\text{Th}$ Thorium und  $^{228}\text{Th}$ Thorium sowie  $^{228}\text{Ac}$ Actinium, wohingegen  $^{212}\text{Pb}$ Blei und  $^{212}\text{Bi}$ Bismut schon während einer Stunde bestimmungsgemäßen Gebrauchs in der Gasflamme in beträchtlichem Umfang (> 30%) in die Verbrennungsgase übergehen, wie durch Vergleich der Nuklidvektoren vor und nach dem Abbrand festgestellt werden kann. Eine Korrelation mit thermodynamischen Daten stützt die experimentellen Beobachtungen. Abbildung 4 zeigt entsprechende Resultate eines Abbrandversuchs.

Da es sich bei mechanisch zerstörten Glühkörpern um alphaaktivitätshaltige Produkte handelt, ist auf die mögliche Kontaminations- und Inkorporationsgefahr beim Umgang ebenso hinzuweisen wie auf die Problematik einer geordneten Entsorgung.

Mitunter können durch die weite Verbreitung solcher radioaktiver Materialien und dem dadurch gegebenen

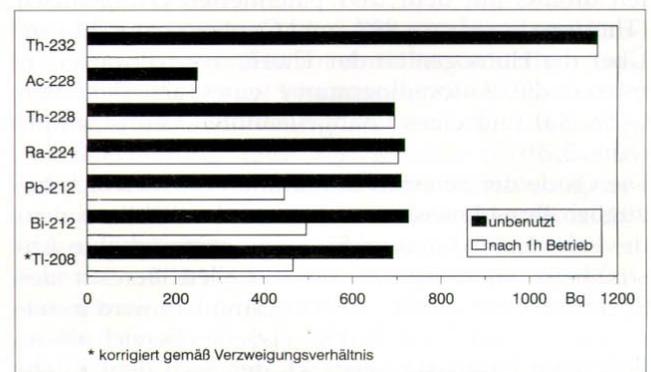


Abb. 4a. Gamma-spektrometrisch ermittelter Nuklidvektor eines nicht abgeflamten Auerstrumpfs (Anchor Mantle Typ 4 D 500/600 C.P.;  $m_0 = 3,4 \text{ g}$ ;  $t_M = 3600 \text{ s}$ ; radiogenetisch ermitteltes Abtrennalder der Thoriumfraktion:  $2 \pm 0,1 \text{ a}$ ) und des gleichen Glühstrumpfs nach einer Stunde Betrieb in der Gasbeleuchtung ( $m_1 = 0,9 \text{ g}$ ).

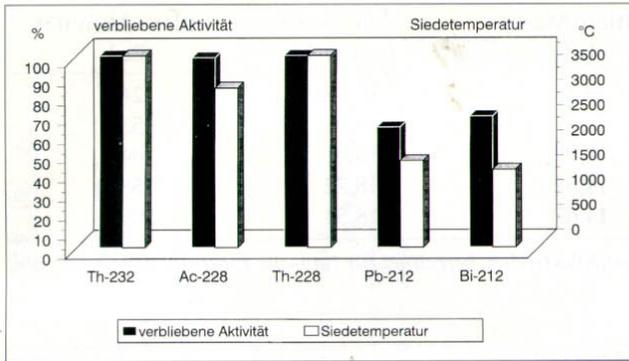


Abb. 4b. Korrelation zwischen Nuklidaustrag und dem Siedepunkt der Elementmetalle bei einem Auerstrumpf im Zuge des Abflammens und eines einstündigen bestimmungsgemäßen Gebrauchs. (Aufn.: C. Feigl, R. J. Schwankner [4, 11])

einfachen Zugang bemerkenswerte Situationen entstehen. Hier kann das nachstehende kurze (einem fünfseitigen Beitrag entnommene) Zitat aus dem Magazin der Süddeutschen Zeitung vom 9. 7. 99 zur Vorsicht mahnen. Der Schüler DAVID HAHN, Träger des Eagle Scout-Abzeichens in Atomenergie, damals wohnhaft in Golf Manor, einem Vorort von Detroit – es drängen sich Erinnerungen an die Biographie des jungen EDISON auf – versuchte sich 1994/95 auf dem Weg über Thoriumglühstrümpfe und zwei Selbstbauneutronenquellen in der Herstellung von thermisch spaltbarem  $^{233}\text{U}$ Uran:

»David wusste noch aus einem Aufsatz zum Verdienstabzeichen, daß der ›Glühstrumpf‹ in handelsüblichen Gaslaterne mit einer Mischung überzogen [sic!] ist, die Thorium-232 enthält. Er kaufte Tausende von Glühstrümpfen aus Restbeständen auf und machte sie mit seiner Lötlampe zu Asche.

Aus der Asche mußte David nun noch das Thorium-232 isolieren. Glücklicherweise fiel ihm ein, in einem der Chemiebücher seines Vaters gelesen zu haben, daß Lithium Sauerstoff bindet – was in diesem Zusammenhang bedeutet, daß es dem Thoriumdioxid den Sauerstoff entreißt und es in reinerer Form zurück läßt. David kaufte für tausend Dollar Lithiumbatterien und extrahierte das Element, indem er die Batterien mit einer Drahtschere zerkleinerte. Dann gab er das Lithium und das Thoriumdioxid zusammen in einen Ball aus Aluminiumfolie und erhitzte ihn über einem Bunsenbrenner. Heureka! ... An dieser Stelle hätte David seine Americium-Neutronenkanone [erzeugt aus einhundert erworbenen Rauchmeldern für einen US-Dollar pro Stück] einsetzen können, um das Thorium-232 in kernbrennfähiges Uran-233 umzuwandeln. Doch das Americium gab nicht genügend Neutronen ab, also begann David Radium [Radiumleuchtfarbe] für eine verbesserte Strahlenkanone zu beschaffen ...« [12].

Es überrascht nicht zu hören, dass die Garage, in der David seine Untersuchungen machte und in welcher er gegen Ende seiner Experimente beim Verlassen immer die Kleidung wechselte, von einem professionellen Nuklearentsorgungsunternehmen zersägt, in 39 Stahlfässer verpackt und als radioaktiver Abfall in einer Deponie mitten in der großen Salzwüste gelagert wurde. Die Kosten dieser Entsorgungsmaßnahme

der US-Bundesregierung unter Federführung der Environmental Protection Agency (EPA) betragen rd. 60 000 \$.

In letzter Zeit greifen Bestrebungen, den Thoriumzusatz im Glühkörper durch nicht radioaktive Oxidgemische (insbesondere der Seltenen Erden, z. B. Yttriumoxid und Cerdioxid, in Verbindung mit stabilisierenden Zusätzen von Magnesium-, Aluminium- und Manganverbindungen) zu ersetzen. Dadurch werden die Produktionsbedingungen erleichtert, weil die bei der Verarbeitung der Thoriumverbindungen notwendigen Strahlenschutzmaßnahmen entfallen. Entsprechende Produkte – welche (noch) eine vergleichsweise geringe Leuchtdichte aufweisen – finden sich zunehmend im Handel, mit der Kennzeichnung »non-radioactive« wird für sie geworben [13].

## 5 Thoriierte Wolframschweißelektroden

Thoriumdioxid fand in der Emaille- und Keramikindustrie (Unterglasur bzw. Schmelztiegel für Metalle aus hochreinem Thoriumdioxid) bereitwillig Aufnahme, das als Nebenprodukt der Thoriumfabrikation anfallende Cer erfreute sich in Form einer Legierung mit Eisen (Zündsteine aus pyrophorem Cerisen,  $w(\text{Cer}) = 65\%$ ,  $w(\text{Eisen}) = 35\%$ ) eines großen Absatzes.

Eine umfangreichere Verwendung von Thoriumlegierungen war erst mit der aufkommenden Flugzeug-, Raumfahrt- und Turbinenindustrie zu verzeichnen, welche auf der Basis von Aluminium- und Magnesium-Thoriumlegierungen ( $w < 4\%$ ) bis heute noch entsprechende Sonderbauteile fertigt. Die spezielle Anwendung der Thorierung von Kathodenglühdrahten, also die Intensivierung des Edison-Effekts, geht gleichfalls auf AUER zurück. Die Oberflächenthorierung von Metallen reduziert die Elektronenaustrittsarbeit des Systems, so z. B. im Falle von Wolfram von 4,5 eV auf 2,7 eV (die Austrittsarbeit des reinen Thoriums beträgt dagegen 3,4 eV).

In den USA wurden 1980 mehr als fünf Millionen thorierte Wolframschweißelektroden verbraucht [14], allein in Bayern wurden 1990 rd. zwei Millionen Stück hergestellt [11].

Als Gründe für den Thorium Einsatz beim Wolfram-Schutzgasschweißen und dem Plasma-Schmelzschweißen werden die Steigerung der Elektronenemission, die bessere Lichtbogenzündung und -stabilität sowie längere Lebensdauer gegenüber reinen Wolframelektroden angeführt. Der Thorierungsanteil wird als Massenanteil  $w(\text{Thoriumdioxid})$  angegeben, er variiert je nach Elektrodentyp zwischen 0,35 und 4,2% (Tab. 1) [15].

Zur zerstörungsfreien radiometrischen Qualitätskontrolle kann nach Kalibrierung (Abb. 5b) auch die digitale Autoradiographie sowohl im alpha- wie im betasensitiven (Abb. 5a) Modus eingesetzt werden. Besonders hervorzuheben ist, dass hier mehrere Elektroden gleichzeitig untersucht werden können. Weiterhin eignet sich auch die durch den Thoriumzusatz

Schweißelektrode	Kennfarbe	w(Thoriumdioxid) (%)	mittlere Masse (g)	mittlere Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	mittlere Aktivität (Bq)
WT 4	blau	0,35–0,55	15,18	19,18	244
WT 10	gelb	0,80–1,20	15,11	19,08	539
WT 20	rot	1,70–2,20	14,97	18,91	1042
WT 30	violett	2,80–3,20	14,82	18,72	1587
WT 40	orange	3,80–4,20	14,67	18,54	2094

Tab. 1. Mittlere [<sup>232</sup>Th]Thoriumaktivitäten für thorierte Wolframschweißelektroden, berechnet für typische Elektrodenabmessungen, d = 2,4 mm, l = 175 mm. Nach [4, 15].

stimulierte Röntgenfluoreszenzemission und die Gammaemission der intakten Elektroden zu deren Gehaltsbestimmung [15].

Die [<sup>232</sup>Th]Thoriumaktivität liegt bei dem am häufigsten und nach wie vor mit bedeutendem Marktanteil eingesetzten Elektrodentyp WT 20 im Bereich von 1 kBq pro Elektrode (vgl. Tab. 1).

Beim Einsatz brennt ein Lichtbogen zwischen der nicht abschmelzenden Wolframelektrode und dem Werkstück. Die strahlenhygienische Betrachtung aus der Sicht des Verwenders schließt im Falle der thorierten Schweißelektroden die Berücksichtigung der Bestrahlungssituation im Zuge der Lagerung, in der Produktion und beim weiteren Umgang ein [3, 14].

Beim Herstellungsprozess wird, wie bereits betont, zur Erhöhung der erwünschten gesteigerten thermionischen Emissionsfähigkeit metallisches Wolframpulver mit Thoriumdioxid vermischt, anschließend gepresst und dann bei 2800 °C unter Wasserstoffatmosphäre gesintert. In Abbildung 6a sind deshalb die Gamma-/X-Spektren des Rohstoffs Thoriumdioxid und der unmittelbar daraus hergestellten Mischung mit Wolframpulver vor der oben geschilderten Weiterverarbeitung wiedergegeben und einander gegenübergestellt. Deutlich treten dabei die durch radioaktive Zerfallsprozesse in der umgebenden Wolframmatrix induzierten charakteristischen Röntgenemissionslinien hervor.

Bei einer Bewertung der Bestrahlungssituation bei Produktion und Lagerung von thorierten Wolframschweißelektroden sind somit nicht nur die Gamma- und Röntgenemission von Thoriumisotopen und ihren ggf. nachgewachsenen Folgeprodukte zu berücksich-

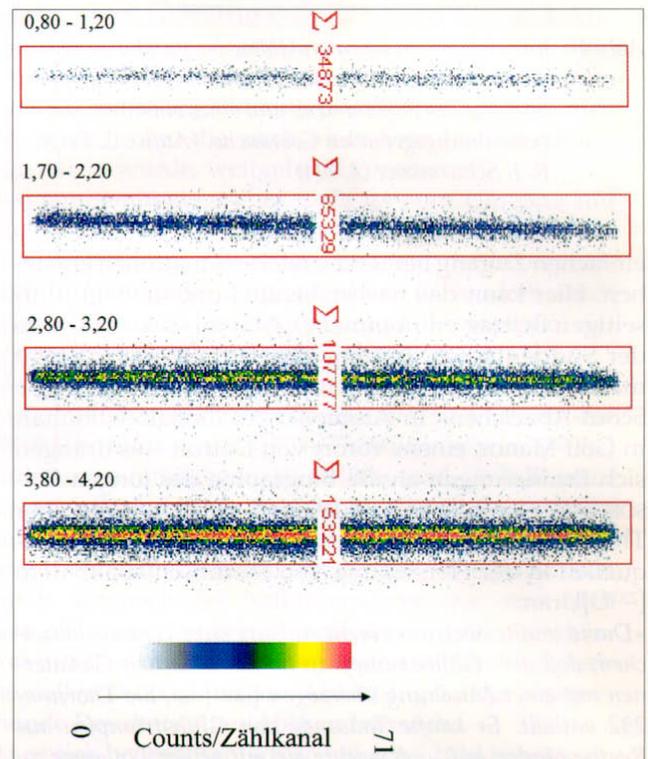


Abb. 5a. Simultane zerstörungsfreie quantitative Thoriumgehaltsbestimmung von Elektroden der Typen WT 10, WT 20, WT 30 und WT 40 (vgl. Tab. 1) durch digitale Autoradiographie im Betamodus (Messzeit: 3 h). Mit angegeben sind die (bzgl. des Messuntergrunds bereinigten) Nettoimpulse der jeweiligen Elektrode innerhalb des gesamten Autoradiogramms.

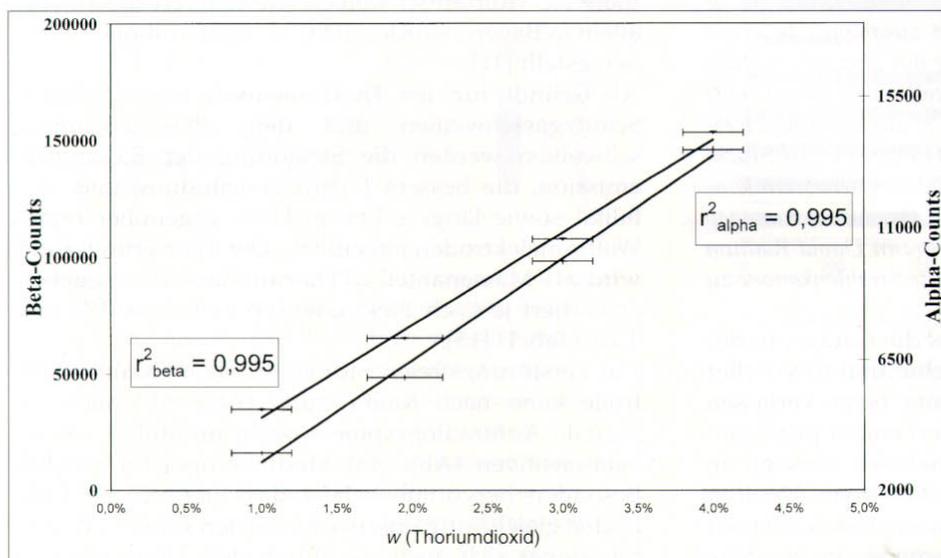


Abb. 5b. Korrelation zwischen Resultaten der digitalen Autoradiographie (Counts pro Probe, Messzeit im Betamodus: 3 h, im Alphamodus: 12 h) und Thoriumdioxidgehalten (mit den angegebenen Toleranzwerten) für Elektroden der Typen WT 10 bis WT 40. Untersucht wurden vier Zufallsstichproben (vgl. Abb. 5a) aus dem Handel. Man erhält die Kalibriergeraden für die beiden Untersuchungsmodi. (Aufn.: A. Bettermann, R. Laubinger, F. Vilser)

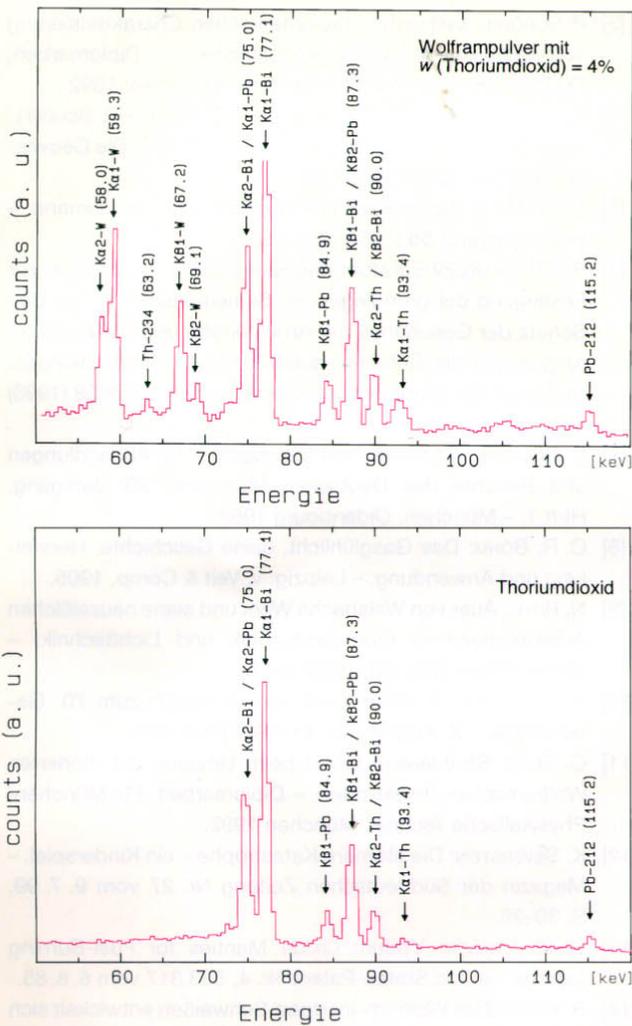


Abb. 6a. Gammaspektren (Ausschnitt 50–120 keV).  
 Oben: Innige Mischung von Wolframpulver mit Thoriumdioxid ( $w = 4\%$ ). ( $m_{\text{Gemisch}} = 0,302 \text{ g}$ ;  $t_M = 100000 \text{ s}$ ; Abtrennalter:  $0,7 \pm 0,2 \text{ a}$ , aus Ausgangsmaterialien für die Produktion von Elektroden des Typs WT 40). Zusätzlich erscheint die radiogen stimulierte charakteristische Wolfram-Röntgenfluoreszenz im Energiebereich von 58–70 keV.  
 Unten: Thoriumdioxid ( $m = 42 \text{ mg}$ ,  $t_M = 6000 \text{ s}$ , ermitteltes Abtrennalter  $0,7 \pm 0,2 \text{ a}$ ). Es zeigt sich die im Zuge des radioaktiven Zerfalls stimulierte charakteristische Röntgenfluoreszenzstrahlung der einzelnen Glieder der Zerfallsreihe.

tigen. Zusätzlich ist im Energiebereich von 58–70 keV mit der Emission charakteristischer Röntgenfluoreszenzstrahlung des Wolframs zu rechnen ( $W_{K\alpha 1} = 59,3 \text{ keV}$ ,  $W_{K\alpha 2} = 58,0 \text{ keV}$ ,  $W_{K\beta 1} = 67,2 \text{ keV}$ ,  $W_{K\beta 2} = 69,1 \text{ keV}$ ) [3, 4]. Weitere radiometrische Erhebungen zeigten, dass die Matrixvariation im Zuge der Weiterverarbeitung der oben untersuchten Mischung zu konfektionierten WT-40-Elektroden nur noch geringfügige Änderungen gegenüber dem in Abbildung 6a wiedergegebenen Gamma-/X-Spektrum bewirkt. Bei den weiteren Untersuchungen wurde Thoriumdioxid einer Charge (d. h. identisches Abtrennalter des verwendeten Thoriumdioxids) eingesetzt und daraus WT-10- und WT-40-Elektroden ( $w(\text{Thoriumdioxid}) = 1\%$

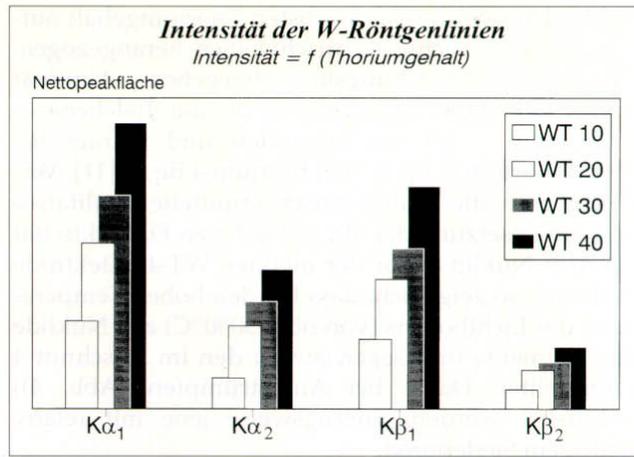


Abb. 6b. Gammaspektrometrisch ermittelte Intensität der Wolfram-Röntgenfluoreszenz von vier thorierten Wolframschweißelektroden (WT 10, WT 20, WT 30 und WT 40 (vgl. Tab. 1)  $t_M = 6000 \text{ s}$ , Abtrennalter jeweils zwei Jahre). Es zeigt sich, dass mit steigendem Thoriumgehalt die Signalintensität der Röntgenfluoreszenz linear zunimmt. (Aufn. P. Schöffl, R. J. Schwankner)

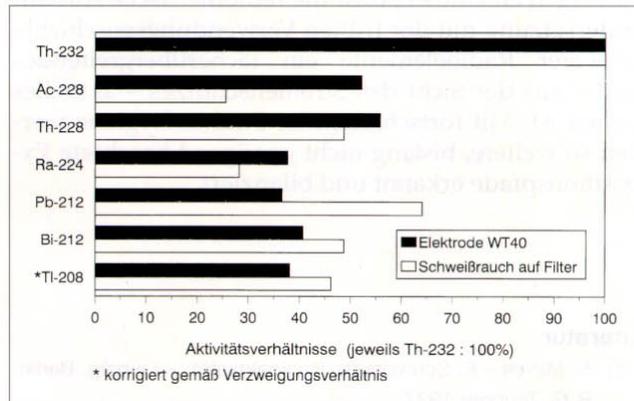


Abb. 6c. Gammaspektrometrisch ermittelte Nuklidvektoren einer unbenutzten Elektrode des Typs WT 40 ( $m = 18,5 \text{ g}$ ,  $t_M = 25795 \text{ s}$ , Abtrennalter:  $6,5 \pm 0,8 \text{ a}$ ) und Schweißrauchemission beim Wolfram-Inertgas-schweißen (WIG-Bedingungen: 150 A, Ansaugzeit 30 min,  $t_M = 9000 \text{ s}$  sowie nach 36 Tagen  $t_M = 302400 \text{ s}$ ; Aufn. C. Feigl [11]).

und 4%) gleicher Abmessungen, also Strahlenquellen mit identischer Selbstabsorption in der Matrix gefertigt. Wie die in Abbildung 6b dargestellte Intensitätsauswertung der charakteristischen Röntgenlinien des Wolframs zeigt, kann radiogen induzierte Röntgenfluoreszenzintensität als ein Maß für den [ $^{232}\text{Th}$ ]Thoriumgehalt der Schweißelektroden angenommen werden [4].

Unter typischen Einsatzbedingungen wurde sodann die geringfügige, aber nicht vernachlässigbare Freisetzung von Radionukliden – insbesondere der dosisrelevanten alphaemittierenden Thoriumisotope – während des Abbrandes ermittelt [4, 11].

Um die geringen Freisetzungen radiometrisch im in Glasfaserfiltern gesammelten Schweißrauch mit größerer Sicherheit ermitteln zu können, wurden WT-40-

Elektroden, welche den höchsten Thoriumgehalt aufweisen, zum Wechselstromschweißen herangezogen. Die an die Umgebungsluft abgegebene Aktivität erwies sich dabei überwiegend an die Teilchengrößenfraktion  $< 0,1 \mu\text{m}$  gebunden und beträgt für  $^{232}\text{Th}$  Thorium 8, für  $^{228}\text{Th}$  Thorium 4 Bq/h [11]. Vergleicht man die radiometrisch ermittelte qualitative Zusammensetzung der abgeschiedenen Filteraktivität mit dem Nuklidvektor der intakten WT-40-Elektrode (Abb. 6c), so zeigt sich, dass bei den hohen Temperaturen des Lichtbogens (von über  $3000^\circ\text{C}$ ) alle Nuklide aller Elemente (im Gegensatz zu den im Abschnitt 4 dargestellten Daten bei Auerstrümpfen (Abb. 4)) mobilisiert werden, vorzugsweise jene mit relativ niedrigem Siedepunkt.

Damit ist aufgezeigt, dass bei Produktion, Lagerung und Umgang mit thorierten Wolframschweißelektroden und deren Rückständen aus strahlenhygienischer Sicht Anlass besteht, die Expositionspfade Bestrahlung und inhalative Inkorporation sowie mögliche Kontamination mit Schweißrauch näher zu untersuchen und die laufenden Bemühungen zur Entwicklung inaktiver Ersatzstoffe weiter zu betreiben.

Wir hoffen, mit der vorliegenden Darstellung erneut aufzeigen zu können, dass die radiometrische Auseinandersetzung mit der frühen Verwendungsgeschichte schwerer Radioelemente ein fächerübergreifendes und – aus der Sicht des Strahlenschutzes – aktuelles Gebiet ist. Mit fortschreitender Strahlenhygiene werden so weitere, bislang nicht genügend beachtete Expositionspfade erkannt und bilanziert.

#### Literatur

- [1] S. MEYER – E. SCHWEIDLER: Radioaktivität. – Leipzig, Berlin: B. G. Teubner 1927.
- [2] W. WAHL:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -Table of Commonly Used Radionuclides. – Schliersee: Selbstverlag 1998.
- [3] P. SCHÖFFL: Beitrag zur radiometrischen Charakterisierung von radioaktiven Alltagsgegenständen. – Diplomarbeit, FH München/Physikalische Technik, München: 1992.
- [4] R. J. SCHWANKNER – A. BRUMMEISL – C. FEIGL – P. SCHÖFFL: Frühe Verwendungsgeschichte von Thorium. – Die Geowissenschaften **12** (1994) 66–73.
- [5] C. W. MAYS: Alpha-Particle-Induced Cancer in Humans. – Health Physics **55** (1988) 637–652.
- [6] Richtlinie 96/29/Euratom des Rates vom 13. Mai 1996 zur Festlegung der grundlegenden Sicherheitsnormen für den Schutz der Gesundheit der Arbeitskräfte und der Bevölkerung gegen die Gefahren durch ionisierende Strahlungen. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft L 159 39 (1996) 1–114.
- [7] E. SCHMAHL: Carl Auer von Welsbach. – In: Abhandlungen und Berichte des Deutschen Museums, 20. Jahrgang, Heft 1. – München: Oldenbourg 1952.
- [8] C. R. BÖHM: Das Gasglühlicht, seine Geschichte, Herstellung und Anwendung. – Leipzig: v. Veit & Comp. 1905.
- [9] N. RIEHL: Auer von Welsbachs Werk und seine neuzeitlichen Auswirkungen in Atomkerntechnik und Lichttechnik. – Österr. Chem.-Ztg. **60** (1959) 5–11.
- [10] J. D'ANS: Karl Freiherr Auer von Welsbach zum 70. Geburtstage. – Z. Angew. Ch. **41** (1928) 969–971.
- [11] C. FEIGL: Strahlenexposition beim Umgang mit thorierten Wolframschweißelektroden. – Diplomarbeit, FH München/Physikalische Technik, München 1992.
- [12] K. SILVERSTEIN: Die atomare Katastrophe – ein Kinderspiel. – Magazin der Süddeutschen Zeitung Nr. 27 vom 9. 7. 99, S. 30–35.
- [13] G. J. ADDISON: Yttrium Oxide Mantles for Fuel-Burning Lamps. United States-Patent Nr. 4, 533,317 vom 6. 8. 85.
- [14] R. KÖNIG: Das Wolfram-Inertgas-Schweißen entwickelt sich weiter. – Humane Produktion **5** (1989) 11–16.
- [15] CEN: Wolframelektroden für Wolfram-Schutzgasschweißen und für Plasmaschneiden. Europäische Norm Nr. EN26848, 1991.
- [16] R. J. SCHWANKNER – G. LIECKFELD – D. LIENERT: Zur Farbkraft von Uranverbindungen, Teil I. – MNU **44** (1991) 25–32; Teil II: MNU **45** (1992) 88–98.