

Praxis der Naturwissenschaften Biologie in der Schule

Aulis Verlag Deubner · Köln und Leipzig



Radiumhaltige Leuchtfarben



R. J. Schwankner, A. Rohmann, G. Feis, R. Laubinger, J. Dorner, M. Eigenstetter, M. Hafner und F. Vilser

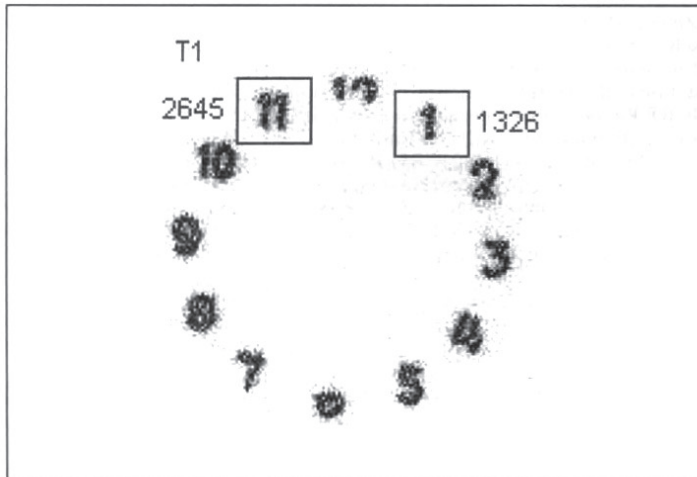
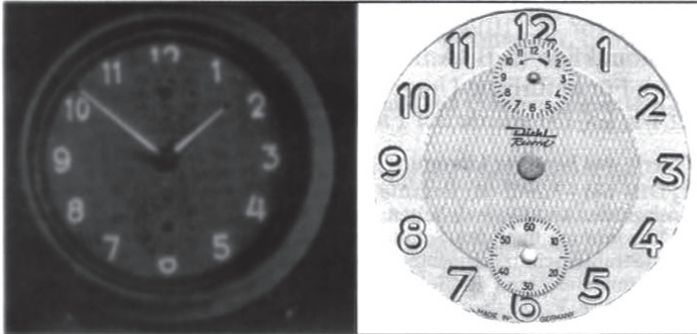
1 Radiolumineszente Leuchtfarben

Sidotsche Blende (1866, T. Sidot; hexagonale Zinksulfid-modifikation mit Kupferdotierung) versetzt mit ^{226}Ra Radium wird als Leuchtmasse für Zeiger und Ziffern von Weckeruhren (Abb. 1a) seit 1907 und von 1911 an in Taschenuhren (Fa. Junghans) verwendet [1]. Damit wurde die Entdeckung von F. Giesel von der Braunschweiger Chininfabrik in die allgemeine Anwendung umgesetzt, welcher empfahl mit Sidotblende bestrichene Leuchtschirme als Detektor für ionisierende Strahlung einzuführen [2].

^{226}Ra Radium fiel als Beiprodukt der Uranfarbenproduktion an. Es handelt sich dabei um das Radioelement mit

Abb. 1a (oben): Radiolumineszente ^{226}Ra radiumhaltige Leuchtfarben auf der Basis des II/VI-Halbleiters $\text{ZnS}(\text{Cu})$ wurden seit 1907 in der Uhrenindustrie eingesetzt (Junghans). Die gammaspektrometrisch ermittelte ^{226}Ra Radium-Aktivität typischer Weckerziffern variiert zwischen 90 und 300 Bq, die Aktivität der Leuchtzeiger entspricht gemäß Farbauftrag zwei bis drei durchschnittlichen Ziffernaktivitäten (s. auch Folie links oben).

Abb. 1b (unten): Elektronische Autoradiographie des Ziffernblatts von Abb. 1a, Expositionszeit: 15 Minuten mit Instant Imager (2024, Canberra Packard). Die Alpha-Emissionsrate ist etwas auffällig am Kreuzungspunkt der Ziffer 4, die Homogenität des Aktivitätsauftrags belegt die Integration der Zählereignisse der Ziffern 1 und 11 (s. auch Folie rechts oben).



höchster spezifischer Aktivität, das in wägbaren Mengen in der Natur aufgefunden werden kann. Die bei seinem Alphazerfall sowie bei entsprechenden Umwandlungen seiner Folgeprodukte freigesetzte Nuklearenergie der Heliumionen und des verbleibenden Rückstoßkerns generiert im kupferdotierten II/VI-Halbleiter Zinksulfid (typischer Kupfergehalt rd. 100 ppm) Elektronen-Defektelektronen-Paare, welche lokal radiativ rekombinieren [3], was bei Betrachtung mit bewaffnetem Auge (z.B. einer Lupe) als Szintillation registriert wird. Radiolumineszente Leuchtfarben wurden im zivilen wie insbesondere militärischen Bereich breitgefächert eingesetzt [4, 5].

So notiert G. Berndt 1920:

„Eine Wiedergewinnung des Ra ist dabei leider ausgeschlossen, da die winzigen Mengen, welche sich auf Leuchtuhren u. ä. finden, niemals an eine Zentrale zurückströmen und ihre Verarbeitung auch kaum nutzbringend sein dürfte.“ [6].

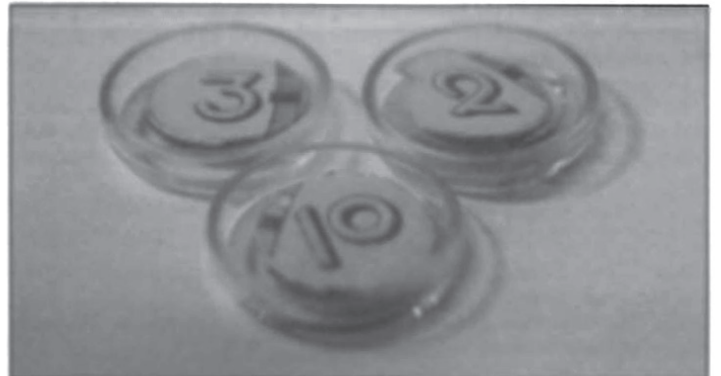
Auf uns gekommen sind so nicht nur eine Vielzahl von Objekten aus dem Altwarenhandel, sondern z.B. die bis heute fortgeführte Verwendung von ^{226}Ra Radium im Bereich von Taucheruhren.

2 Radiometrische Charakterisierung

2.1 Elektronische Autoradiographie

Unterzieht man ein radiolumineszentes Ziffernblatt eines Weckers einer Untersuchung mit digitaler Autoradiographie, so zeigt sich eine relativ homogene Aktivitätsverteilung in der Leuchtmasse (Abb. 1b). Kreuzungspunkte der Strichführung etwa bei der Ziffer 4 zeigen geringfügige Erhöhung; die quantitative Auswertung der korpuskularen Oberflächenemissionsrate der Ziffern 1 und 11 unterscheidet sich somit erwartungsgemäß um den Faktor zwei.

Abb. 2: Ausgestanzte Ziffern eines der untersuchten Leuchtzifferblätter zur gammaspektrometrischen und ^{222}Rn Radon-Exhalationsuntersuchung; die Exhalationsrate beträgt zwischen 40 und 140 ^{222}Rn Radon-Atomen pro Sekunde (vgl. Abb. 3).



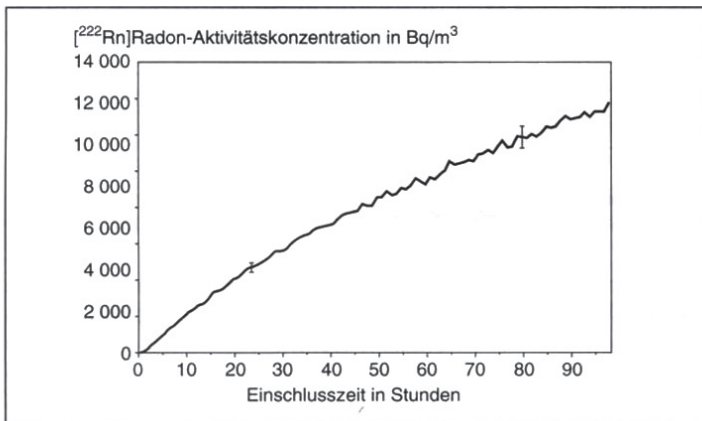
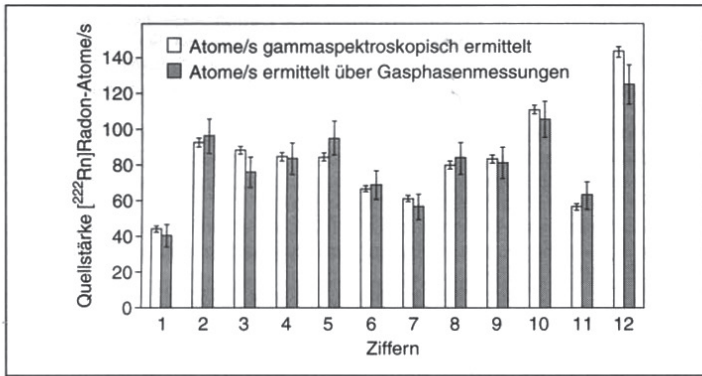


Abb. 3 (oben): Vergleich der gamma-spektrometrisch ermittelten und parallel mit Hilfe von Gasphasenradiometrie bestimmten Exhalation von $[^{222}\text{Rn}]$ Radon-Atomen/s aus den Matrices der einzelnen Ziffern.

Abb. 4 (unten): Zeitserie der Aktivitätskonzentration eines Weckers mit radiolumineszente Leuchtziffernblatt mit Gehäuse (vgl. Abb. 1); eingebracht zum Startzeitpunkt in einen Edelstahlcontainer (Nominalvolumen = 50 l), mit simultan eingeschlossenem Detektor (Alpha-GUARD PQ 2000, Genitron).

2.2 $[^{226}\text{Ra}]$ Radium-/Folgeprodukt-Aktivität

Für weitere Untersuchungen wurden die radiolumineszenten Zeiger und Ziffern jeweils separat präpariert, und mit Hilfe von hochauflösender Gamma-spektrometrie (HPGe) einzeln spektrometriert (Abb. 2). Die $[^{226}\text{Ra}]$ Radium-Aktivität eines kompletten Ziffernsatzes 1–12 addiert sich dabei im vorliegenden Fall zu 4340 Bq.

Zeichnet man die radiogenetische Gleichgewichtssituation jeder einzelnen Komponente quantitativ auf, so zeigt sich, dass die auf das gasförmige $[^{222}\text{Rn}]$ Radon folgenden gamma-emittierenden Radon-Töchter ($[^{214}\text{Pb}]$ Blei, $[^{214}\text{Bi}]$ Wismut) nur zu rd. 50 % im Säkulargleichgewicht vertreten sind. Mit anderen Worten, nur rd. die Hälfte der durch Radiumzerfall gebildeten Radon-Atome verbleibt in der Matrix der Leuchtmasse, der Rest exhaliert in die umgebende Atmosphäre.

Zeichnet man die Gamma-Nettooberflächendosisleistung eines in Abb. 1 wiedergegebenen Weckers auf, so erhält man mit Deckglas 160 nSv/h, ohne dasselbe 260 nSv/h.

2.3 $[^{222}\text{Rn}]$ Radon-Exhalation

Bisher sind zwei Expositionspfade durch radiolumineszente Leuchtfarben angesprochen, zum einen der radiotoxische Abrieb von $[^{226}\text{Ra}]$ radiumhaltiger Leuchtmasse und die damit verbundene Möglichkeit der Inkorporation eines alphastrahlenden Radionuklids, sowie die, das Deckglas durchdringende harte Gammastrahlung (242–2204 keV) des in der Leuchtmasse festsitzenden Anteils der $[^{222}\text{Rn}]$ Radon-Folgeprodukte.

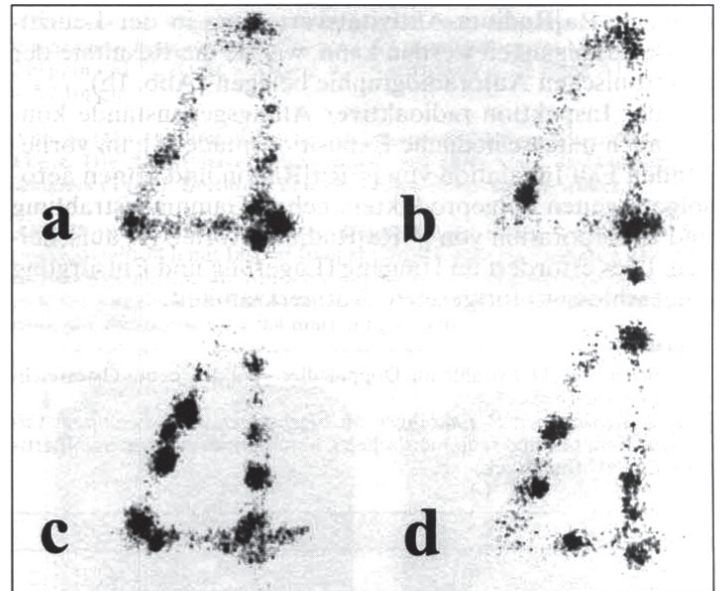


Abb. 5: Mit Hilfe des Einsatzes von Restlichtverstärkern gelingt es das räumlich wie zeitlich stochastische Verhalten des radioaktiven Zerfalls durch die lokal auftretenden Szintillationen in der weitgehend gleichmäßig aufgetragenen (vgl. Abb. 1b), $[^{226}\text{Ra}]$ radiumhaltigen Leuchtmasse sichtbar zu machen. Die wiedergegebene Bildsequenz ist von G. Feis und G. Lieckfeld im zeitlichen Abstand von je 40 ms aufgezeichnet worden.

Dazu gesellt sich nun ein dritter Expositionspfad, nämlich die Inhalation von exhaliertem $[^{222}\text{Rn}]$ Radon mit seinen an Aerosole angelagerten, luftgetragenen Folgeprodukten [8]. Damit trägt die Exhalationsquelle Leuchtmasse zur Belastung der Innenraumluft bei. Im vorliegenden Fall wurden die einzeln präparierten Ziffern neben der gamma-spektrometrischen Bestimmung des Gehalts an $[^{226}\text{Ra}]$ Radium und $[^{222}\text{Rn}]$ Radon-Folgeprodukten auch noch einer Direktbestimmung der $[^{222}\text{Rn}]$ Radon-Exhalation unterworfen. Diese liegt je nach Ziffer zwischen 40 und 140 Atomen $[^{222}\text{Rn}]$ Radon pro Sekunde (Abb. 3) [7].

Gleichfalls wurde der Wecker sowohl im intakten Zustand, wie im geöffneten Zustand in einem 50 l-Edelstahlcontainer eingeschlossen und die Evolution der $[^{222}\text{Rn}]$ Radon-Aktivitätskonzentration in diesem Untersuchungscontainer über 100 Stunden hinweg aufgezeichnet. Es wurden dabei Aktivitätskonzentrationen bis zu 12 000 Bq/m³ erreicht (Abb. 4). Die entsprechende Zeitserie ist dabei nur in geringem Umfang (rd. 5 %) davon abhängig, ob der intakte oder der bzgl. seines Gehäuses geöffnete Wecker in den Untersuchungscontainer eingestellt wird.

Diese Resultate belegen eindrucksvoll, als weiteren Expositionspfad, die Exhalation in die Innenraumluft, den es bei Verwendung und Lagerung derartiger Objekte zu beachten gilt.

3 Stochastik des radioaktiven Zerfalls

Es ist uns inzwischen gelungen, durch die konsequente Anwendung und Kombination von Restlicht verstärkenden Systemen die einzelnen distinkten Szintillationen an der Oberfläche der Leuchtmasse sichtbar zu machen (Abb. 5), welche lokal auf den Alphazerfall von $[^{226}\text{Ra}]$ Radium zurückgehen. Zeichnet man die entsprechenden Bildsequenzen auf, so kann man räumlich wie zeitlich den stochastischen Charakter des radioaktiven Zerfalls mit einer Zeitauflösung von 40 ms visuell verfolgen. Grundlegende Voraussetzung ist dabei, dass von einer weitgehend homo-

genen [^{226}Ra]Radium-Aktivitätsverteilung in der Leuchtmasse ausgegangen werden kann, wie sie die Resultate der elektronischen Autoradiographie belegen (Abb. 1b).

Bei der Inspektion radioaktiver Alltagsgegenstände können auch unterschiedliche Expositionspfade [8], im vorliegenden Fall Inhalation von [^{222}Rn]Radon und seinen aerosolgetragenen Folgeprodukten, neben Gammabestrahlung und Inkorporation von [^{226}Ra]Radium-Abrieb [9] aufscheinen. Dies erfordert im Umgang (Lagerung und Entsorgung eingeschlossen) fortgesetzte Aufmerksamkeit.

Literatur

- [1] *J. Braunbeck*, Der strahlende Doppeladler – Nukleares aus Österreich-Ungarn, Graz 1996
[2] *R. J. Schwankner, R. Laubinger, M. Eigenstetter, A. Rohmann, F. Vilsner*, Zur Kenntnis und radiometrischen Charakterisierung von Spinthariskopen, MNU (im Druck)

- [3] *R. J. Schwankner, M. Eiswirth, H. Venghaus*, Luminescent Processes – Elucidated By Simple Experiments on ZnS, *J. Chem. Educ.* **58**, 806–809 (1981)
[4] *A. Brummeisl, G. Lieckfeld, R. J. Schwankner, P. Schöffl, A. Schöpf*, Die Frühgeschichte des Radiums, Teil I, II, *Die Geowissenschaften* **10**, 160–167, 190–198 (1992)
[5] *H. Rupp*, Die Leuchtmassen und ihre Verwendung, Berlin 1937
[6] *G. Berndt*, Radioaktive Leuchtfarben, Braunschweig 1920
[7] *J. Dörner*, Angewandte Gammaskpektrometrie, Diplomarbeit FH München, Fachgebiet Radiochemie, München 2000
[8] *R. J. Schwankner, A. Brummeisl, P. Höpfl, M. Mundenbruch, M. Steiner*, [$^{220,222}\text{Rn}$]Radon-Exposition in Innenräumen, *Das öffentliche Gesundheitswesen*, **53**, 398–408 (1991)
[9] *F. Soddy*, Die Natur des Radiums, Leipzig 1909; *R. J. Schwankner* (Hrsg.), Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Band 289, Thun – Frankfurt/Main 2002

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. *Robert Schwankner*, Fachhochschule München, Radiometrisches Seminar, Karlstr. 6, 80333 München
