

Die Bestimmung kleinster Mengen radioaktiver Substanzen nach der photographischen Spurenzählmethode.

Von
E. Broda.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.
(Eingelangt am 11. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1949.)

Einleitung.

Es ist wohlbekannt, daß außerordentlich kleine Substanzmengen durch ihre Radioaktivität nachgewiesen werden können¹. Z. B. kann der Verteilungskoeffizient eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln noch in Konzentrationen der Ordnung 10^{-12} m radiochemisch bestimmt werden, wenn er ein radioaktives Atom enthält². Biochemisch bedeutsam ist die Verfolgung von Spuren von Mineralsalzen bei ihrer Bewegung durch lebendes Gewebe auf Grund ihrer Radioaktivität. Bekannte Beispiele sind die Untersuchungen über den Bleistoffwechsel³ des pflanzlichen und den Jodstoffwechsel⁴ des tierischen Organismus. Die hohe Empfindlichkeit radiochemischer Methoden beruht natürlich auf den gewaltigen Energietönungen der radioaktiven Zerfallsvorgänge, durch die im Prinzip noch der Nachweis eines Einzelatoms ermöglicht wird, wenn es bei seinem Zerfall auf das Meßinstrument einwirkt.

Das wichtigste Meßinstrument zum Nachweis der Radioaktivität ist das *Geiger-Müller-Zählrohr*. Immerhin haften dem Zählrohr gewisse Begrenzungen an. Erstens dringt normalerweise nur ein gewisser Teil der Strahlen in das wirksame Volumen des Rohrs ein⁵. Zweitens kann man das Zählrohr, das ein recht unstabiles Instrument ist, nicht längere Zeit unbeaufsichtigt laufen lassen; daraus folgt, daß man eine verhältnis-

¹ S. Hahn, Applied Radiochemistry. New York. 1936.

² Grahame und Seaborg, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2524 (1938).

³ Hevesy, Biochemic. J. **17**, 439 (1923).

⁴ S. Hevesy, Radioactive Indicators. New York. 1948.

⁵ S. jedoch Simpson, Rev. sci. Instruments **15**, 119 (1944).

mäßig hohe Mindestzahl von Stößen je Zeiteinheit verlangen muß. Vor allem aber gleichen sich, wie man z. B. mit dem Oszillographen leicht feststellt, qualitativ alle Stöße — ganz unabhängig von der Stärke der Primäriodisation. Es kann also nachträglich keine Entscheidung getroffen werden, ob ein bestimmter Stoß durch einen Strahl aus der untersuchten Substanz, durch einen Strahl aus einer radioaktiven Verunreinigung des Präparats oder der Apparatur, oder schließlich durch einen Höhenstrahl verursacht worden ist. Selbst wenn jede Verunreinigung des Präparats vermieden werden kann, führen doch die unvermeidlichen Verunreinigungen der Werkstoffe und die Höhenstrahlung zu einem Leereffekt. Dieser muß getrennt gemessen und abgezogen werden; dazu ist aber mit Rücksicht auf die begrenzte Meßdauer und auch auf die unvollkommene Konstanz des Leerwertes nötig, daß der Betrag der echten Aktivität immerhin mit dem des Leerwertes vergleichbar ist.

Arbeitsweise mit der Photoplatte.

Das Zählrohr kann nun wirksam durch die Photoplatte ergänzt werden. Voraussetzung ist vorläufig, daß das nachzuweisende Element ein α -Strahler ist. Wenn nämlich α -aktive Atome in die Emulsion eingelagert werden, werden die Bromsilberkörner in den Bahnen der Strahlen geschwärzt. Die auf diese Weise gebildeten Spuren bestehen bei Verwendung der neuen, für diesen Zweck geschaffenen Emulsionen, die 80 Gewichtsprozent Bromsilber enthalten, aus einer fast lückenlosen Reihe von Silberkörnern⁶. Der Korndurchmesser beträgt etwa 0,3 bis 0,4 Mikron, die Gesamtlänge der Spuren — je nach Energie — meistens zwischen 15 und 30 Mikron. β -Strahlspuren sind viel länger, verschlungen, und bei Verwendung der gegenwärtig erhältlichen Platten wohl auch noch recht undeutlich.

Die Einlagerung der aktiven Atome erfolgt gewöhnlich nach der „Bademethode“. Die Platte wird unter konstant gehaltenen Bedingungen für eine gewisse Zeit in eine Lösung eines Salzes des Strahlers gelegt, dann oberflächlich abgespült und an der Luft getrocknet. Während der Liegezeit (Expositionszeit) der trockenen Platte wirken die Strahlen auf sie ein und erzeugen Spuren. Sobald sich genügend viele Spuren angesammelt haben, wird die Platte entwickelt und fixiert und ist zur Spurenzählung, die unter dem Mikroskop erfolgt, bereit. Übrigens vermindert sich beim Fixieren der stark silberhaltigen Emulsion die Schichtdicke, die ursprünglich meist 50 bis 200 μ beträgt, auf die Hälfte^{7, 8}.

⁶ Powell, Occhialini, Livesey und Chilton, J. sci. Instruments **23**, 102 (1946).

⁷ Bestenreiner, Dissertation, Wien 1949.

⁸ Jenkner, Dissertation, Wien 1949.

⁹ Broda, Nature (London) **160**, 231 (1947).

¹⁰ Broda, J. sci. Instruments **24**, 136 (1947).

Die Aufnahme der Verbindung durch die Gelatine erfolgt recht langsam. Annähernde Sättigung ist erst nach Tagen erreicht⁹; man begnügt sich aber praktisch mit teilweiser Sättigung. Das Ausmaß der Aufnahme hängt von den Umständen ab, insbesondere von der Konzentration, der Temperatur und dem pH-Wert der Lösung und von der Konzentration von Lösungsgenossen^{8, 10}. Das Verhältnis zwischen der Konzentration der aktiven Substanz in der Emulsion und in der Tränklösung wird als der „Eindringungsfaktor“ f bezeichnet. Es zeigt sich, daß trotz der Besetzung eines großen Teiles des Emulsionsvolumens durch Silberhalogenid stets $f > 1^8, 9$ ist. Dies erklärt sich zum Teil durch die Volumszunahme der Emulsion durch Quellung während der Tränkung, doch ist besonders bei niederen Konzentrationen auch starke Adsorptionswirkung unverkennbar. Die Aufnahme einer aktiven Substanz durch die Emulsion läßt sich in diesem Bereich durch eine *Freundlichsche* Adsorptionsisotherme beschreiben⁹.

Die Platte kann wegen ihrer Stabilität praktisch beliebig lange Zeit nach der Tränkung wartungslos liegen gelassen werden. Sie wirkt während dieser Zeit nach einem Wort *Powells* wie eine „permanent wirksame Nebelkammer“. Bei der Ausmessung können α -Strahlen bestimmter Energie (das heißt emittiert von einem bestimmten Element) stets durch ihre Bahnlänge erkannt werden. Die Spuren können daher nicht mit Spuren anderer Herkunft, z. B. mit durch Höhenstrahlen verursachten Spuren, verwechselt werden. Dabei ist es wesentlich, daß man mit dem Mikroskop jede Spur vom Anfang bis zum Ende verfolgen kann, als ob das α -Teilchen von einer unendlich dünnen Schicht emittiert wäre; eine Täuschung über die wahre Bahnlänge ist also unmöglich. Dies läßt sich auch so ausdrücken, daß der Leerwert bei der Plattenmethode null ist.

Der Bruchteil der je Sekunde zerfallenden Atome (die „Zerfallskonstante“) ist durch $\tau_{1/2}^{-1} \cdot \ln 2$ gegeben, wobei $\tau_{1/2}$ die Halbwertszeit ist. Daher ist die Zahl n der Spuren je Gesichtsfeld des Mikroskops durch die Spurenzahlgleichung

$$n = c \cdot v \cdot f \cdot t \cdot \tau_{1/2}^{-1} \cdot \ln 2 \cdot L$$

gegeben. Dabei ist c die Konzentration der Tränklösung in g-Atomen/cm³, v das zylindrische, einem Gesichtsfeld entsprechende Volumen, t die Expositionszeit und L die *Loschmidtsche* Zahl. Vorausgesetzt ist, daß $\tau_{1/2} \gg t$; falls dies nicht zutrifft, ist die Gleichung durch eine einfache Exponentialfunktion zu vervollständigen. Zur Auswertung wird zunächst der Zahlenwert von f unter den gegebenen Tränkbedingungen mit Hilfe einer geeigneten gravimetrischen¹¹ oder radioaktiven^{12, 13} Methode er-

¹¹ Broda und Wright, Nature (London) 158, 871 (1946).

¹² Broda, Nature (London) 158, 872 (1946).

¹³ Bestenreiner und Broda, Nature (London) 164, 658 (1949) und im Druck.

mittelt. Sodann kann aus dem experimentell bestimmten Wert von n entweder bei bekanntem c die Halbwertszeit oder bei bekanntem $\tau_{1/2}$ die Konzentration berechnet werden.

(Die Ermittlung von f kann übrigens unterbleiben, wenn man statt der „Bademethode“ die „Tropfenmethode“ zur Tränkung verwendet. Dabei wird ein Tropfen bekannten Gewichts auf die Plattenoberfläche aufgetragen und vollkommen absorbiert. Diese Vorgangsweise bringt auch eine bedeutende Verbesserung der Erfassungsgrenze mit sich, da ja nun die gesamte vorhandene Substanzmenge ausgenützt wird. Diese Vorteile werden aber durch den Nachteil erkauft, daß im Gegensatz zur Bademethode die Verteilung der gelösten Substanz über die Emulsion nicht mehr gleichmäßig ist und daß daher die ganze benetzte Fläche ausgezählt werden muß.)

Anwendungsmöglichkeiten und Vergleich mit dem Zählrohr.

Die erstere Möglichkeit (Bestimmung von $\tau_{1/2}$ aus n und c) ist z. B. zur Bestimmung von unteren Grenzen der Halbwertszeit des α -Zerfalls von Elementen herangezogen worden^{13, 14}. Es hat sich dabei ergeben, daß die Elemente Ti, Zn, Rb, Mo, Zr, Cs, Pr, Nd, Pb und Bi, falls sie überhaupt α -aktiv sein sollten, jedenfalls etwa 10^6 mal weniger aktiv als Th und 10^4 mal weniger aktiv als Sm sind. Auch haben sich Beweisgründe gegen die von verschiedener Seite vermutete Anwesenheit eines α -aktiven Isotops des Elements 61 in Mineralien der seltenen Erden geben lassen. —

Die zweite Möglichkeit (Bestimmung von c aus n und $\tau_{1/2}$) ist es, die zum *analytischen* Nachweis *geringster Substanzmengen* ausgenützt werden kann. Wenn in die Spurenzahlgleichung als Zahlenwerte $v = 10^{-7}$ cm³, $f = 10$, $t = 10^6$ sec. und $L = 6 \cdot 10^{23}$ eingesetzt werden, erhält man für die Konzentration, bei der noch eine Spur in 100 Gesichtsfeldern zu finden ist, bei der also $n = 1/100$, den ungefähren Wert $c = 2,5 \cdot 10^{-26} \tau_{1/2}$; dabei ist natürlich $\tau_{1/2}$ in Sekunden und c in Grammatomen/cm³ auszudrücken. Diese Grenzkonzentration beträgt also z. B. für natürliches Uran (effektive Halbwertszeit $1/2 \cdot 4,5 \cdot 10^9$ Jahre, da die stets vergesellschafteten Isotope U I und U II gleichviele α -Teilchen emittieren) etwa $1,8 \cdot 10^{-6}$ Mol/l; dagegen für das langlebige Isotop des Polonium (Radium F; Halbwertszeit 140 Tage) bereits nur mehr $3 \cdot 10^{-16}$ Mol/l.

Nun mögen die auf diese Weise bestimmbaren Konzentrationen auf absolute Substanzmengen (k) umgerechnet werden. Eine Platten-tränkung läßt sich bereits mit $1/2$ cm³ Lösung bequem vornehmen. In dieser Menge Lösung müssen also allgemein $k = 1,25 \cdot 10^{-26} \tau_{1/2}$ Mole

¹⁴ Jenkner und Broda, Nature (London) **164**, 412 (1949).

Substanz vorhanden sein, damit eine Spur in 100 Gesichtsfeldern gefunden wird. Dies entspricht bei effektiven Halbwertszeiten von $2,25 \cdot 10^9$ Jahren (U) und 140 Tagen (Po) Erfassungsgrenzen der Größenordnungen 10^{-9} und 10^{-19} Mol.

Jetzt kann der Vergleich mit dem Zählrohr gezogen werden. Wegen der begrenzten Meßzeit und der Inkonstanz des Leerwertes des Zählrohres muß die Mindestaktivität wohl etwa 0,1 Stöße/Sekunde betragen. Es soll weiter angenommen werden, daß jeder einzelne Zerfall im Präparat tatsächlich das Zählrohr betätigt, was nur bei besonders gebauten Geräten⁵ zutrifft. Da die Aktivität A des Präparats durch

$$A = k \cdot L \cdot \ln 2 \cdot \tau_{1/2}^{-1}$$

gegeben ist, gilt bei Verwendung des Zählrohres angenähert

$$k = 2,5 \cdot 10^{-25} \tau_{1/2}.$$

Nach der Plattenmethode können also selbst unter den hier gemachten vorsichtigen Ansätzen etwa zwanzigmal kleinere Substanzmengen als mit dem Zählrohr nachgewiesen werden; dieses Ergebnis ist unabhängig von der Halbwertszeit. Das Verhältnis würde sich bei entsprechender Verlängerung der Expositionszeit, bei Vergrößerung des durchsuchten Emulsionsvolumens oder bei Übergang zur Tropfenmethode um ein Vielfaches vergrößern.

Allgemein läßt sich sagen: Bei Anwendung der Platte kann wegen ihrer Stabilität und wegen des Fehlens eines Leerwertes die in den radioaktiven Methoden gelegene prinzipielle Möglichkeit der Erfassung jedes einzelnen Atoms, soweit es während der Versuchsdauer zerfällt, tatsächlich ausgenützt werden. Damit ist jedenfalls bei der Tropfenmethode für Elemente mit kurzlebigen α -aktiven Isotopen die theoretische Grenze analytischer Empfindlichkeit erreicht.

Für die Spurenzählmethode brauchbare Elemente.

Die folgenden brauchbaren α -aktiven Isotope stehen in der Natur zur Verfügung oder können künstlich erzeugt werden: ^{240}Cm ($\tau_{1/2} = 30 \text{ d}$), ^{242}Cm (150 d), ^{241}Am (500 a), ^{238}Pu (50 a), ^{239}Pu (24000 a), ^{237}Np ($2,2 \cdot 10^6 \text{ a}$), ^{232}U (70 a), ^{233}U (160000 a), ^{234}U (230000 a), ^{238}U ($4,5 \cdot 10^9 \text{ a}$), ^{231}Pa (32000 a), ^{228}Th (1,9 a), ^{230}Th (83000 a), ^{232}Th ($1,4 \cdot 10^{10} \text{ a}$), ^{224}Ra (3,64 d), ^{226}Ra (1590 a), ^{211}At (7,5 h; 40% zerfallen in anderer Weise), ^{210}Po (140 d), ^{152}Sm ($2,6 \cdot 10^{14} \text{ a}$). Außer dem sind Isotope von Pb und Bi verfügbar, die zwar selbst β -Strahlen emittieren, deren Tochtersubstanzen aber α -Strahler sind, so daß die Konzentration der Muttersubstanz doch aus der Zählung der α -Spuren abgeleitet werden kann. Der β -Zerfall von Thorium B (^{212}Pb) ist nämlich stets von der Entstehung einer α -Spur aus ThC oder ThC' gefolgt; der β -Zerfall von Radium E (^{210}Bi) zieht den α -Zerfall eines

Poloniumatoms nach sich. Die wirksamen Halbwertszeiten der Muttersubstanzen sind 10,6 Stunden und 5 Tage. Li und B lassen sich bestimmen, da diese beiden Elemente bei Bestrahlung mit Neutronen unter α -Strahlemission zersetzt werden. In letzter Zeit besteht auch Aussicht auf gegen β -Strahlen hinreichend empfindliche Platten¹⁵.

Häufig wird die Plattenmethode *zu* empfindlich sein. Man wird dann die Aktivität durch Verdünnung mit inaktiven oder längerlebigen Isotopen verkleinern. Übrigens empfiehlt sich im Rahmen der Bademethode eine solche „isotope Verdünnung“ schon deshalb, weil man dann leichter einen definierten Wert des Eindringungsfaktors erhält. So wird man in der Regel Thorium B mit inaktivem Blei verdünnen. Dann muß man natürlich die Halbwertszeit in den oben gegebenen Beziehungen, einschließlich der Spurenzahlgleichung, noch mit einem Verdünnungsfaktor (Verhältnis der Zahlen der inaktiven und der aktiven Atome) multiplizieren. Freilich existieren nicht immer inaktive oder langlebige Isotope; z. B. nicht im Falle des Poloniumisotops RaF.

Die Spurenzählmethode ist praktisch zur Untersuchung des Bleistoffwechsels am Kaninchen und seiner Beeinflussung durch BAL („British Anti-Lewisite“) verwendet worden. Das benützte Bleiisotop war Thorium B. Die Empfindlichkeit war für die Bestimmung des Bleigehaltes auch in Organen geringer Masse, die am Bleistoffwechsel nur wenig teilnehmen (z. B. der roten Blutkörperchen), hinreichend. Einzelheiten werden an anderer Stelle berichtet werden.

Zusammenfassung.

Die Zählung von α -Strahlspuren in photographischen Emulsionen wird beschrieben. Die zu prüfende Substanz wird durch Baden der Platte in einer Lösung in die Emulsion eingelagert. Die Zählungen können entweder — bei bekannter Konzentration in der Emulsion — zur Bestimmung von Halbwertszeiten, oder — bei bekannter Halbwertszeit — zur analytischen Bestimmung aktiver Stoffe dienen. Die Erfassungsgrenzen liegen noch niedriger als bei der Bestimmung mit Hilfe des *Geiger-Müller*-Zählrohres. Die Methode eignet sich für den empfindlichen Nachweis einer Anzahl von Elementen, einschließlich Sm, Pb, Bi, Ra, Th und U.

¹⁵ *Berriman*, Nature (London) **162**, 992 (1948).