

kann, so daß — wie ohne W-Keime bei Zimmertemperatur — die Inseln sich rasch zur leitenden Schicht zusammenschließen und die Schicht gleichmäßig und zeitlich stabil werden kann. Die Epitaxietemperatur liefert zudem die einkristallische Struktur.

Nachweis von Antimon-125 in Hüttenblei

W. KOLB

Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig und Berlin

(Z. Naturforsch. 22 a, 1816—1818 [1967]; eingeg. am 29. September 1967)

From scintillation spectrometer measurements it results that certain kinds of recently produced lead may be contaminated with ^{125}Sb probably from atmospheric fallout. The activity concentration of ^{125}Sb in a crude lead sample made from ore concentrate of very low radioactivity was found to be 4 fCi/g. This low value is sufficient to produce additional photopeaks in the background spectrum of a low level scintillation counter, if the material is used as the detector shielding. The ^{125}Sb concentration in lead containing a few percent of antimony will be even higher. For refined lead, however, the probability of contamination is rather low because ^{125}Sb is separated during antimony refinement in the lead smelter.

Für die Abschirmung von Meßeinrichtungen zur Bestimmung sehr geringer Aktivitäten bzw. Aktivitätskonzentrationen werden Materialien besonders geringer Eigenaktivität benötigt, und zwar nach Möglichkeit solche mit hoher Ordnungszahl, wie z. B. Blei. Im allgemeinen kann das natürliche Blei jedoch das radioaktive Isotop ^{210}Pb $^{1-5}$ mit seinen Folgeprodukten enthalten, von denen sich $^{210\text{m}}\text{Bi}$ wegen seiner harten β -Strahlung besonders störend auswirkt; deshalb hat man für solche Zwecke auf altes Blei zurückgegriffen, dessen ^{210}Pb -Gehalt inzwischen abgeklungen war. In einer früheren Arbeit ⁶ wurde gezeigt, daß es daneben auch möglich ist, durch Auswahl geeigneter Erzsorten Blei sehr geringer Eigenaktivität herzustellen, besonders wenn durch die Art des Verhüttungsverfahrens Zuschlagstoffe (z. B. Bleischrott, Koks) vermieden werden können, die einen nicht unbeträchtlichen Beitrag zur Eigenaktivität liefern. Letzteres ist als der Hauptgrund dafür anzusehen, daß schwedisches Elektroofen-Blei zu den aktivitätsärmsten handelsüblichen Bleisorten zählt.

Für die Szintillationsspektrometrie kommt es nicht allein auf einen niedrigen integralen Nulleffekt an, sondern auch darauf, daß das Nulleffektspektrum möglichst aus einem Kontinuum ohne Linien besteht. Andernfalls wird die quantitative Bestimmung einzelner Nuklide nach der Abzugsmethode erschwert, wenn sich deren Linien mit den Linien im Nulleffekt überlagern. Eine größere Meßunsicherheit ist dann die Folge.

Herrn Prof. Dr. FRANZ WOLF, der die Arbeit ermöglichte, danken wir für ständige Förderung aller Art, Herrn Dr. L. ALBERT für elektronenmikroskopische Aufnahmen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln.

In Ergänzung zu der oben erwähnten Arbeit ⁶ wurden deshalb verschiedene Bleisorten im Szintillationsspektrometer untersucht, um festzustellen, ob und gegebenenfalls welche Linien im Spektrum von radioaktiven Verunreinigungen der inneren Bleiabschirmung herrühren. Als Detektor diente ein $4'' \times 4''$ -NaJ(Tl)-Bohrloch-Szintillationszähler, der außen mit 10 cm handelsüblichem und innen mit 2 cm altem Blei abgeschirmt war. Im Inneren dieser Bleiabschirmung befand sich die zu untersuchende Bleisorte in Form eines unmittelbar den Kristall umgebenden Zylinders, dessen Wanddicke etwa 4 mm betrug und der mit einer Kreisscheibe gleicher Dicke oben abgedeckt war.

Für die Untersuchung wurden drei Bleisorten ausgewählt, die sich durch niedrige Eigenaktivität auszeichnen. Bei der Probe „Palca“ handelt es sich um eine in einem Treibofen der Friedrich-August-Hütte Nordenham nach dem Tarnowitz-Verfahren mit Koksgas ohne weitere Zuschlagstoffe hergestellte Sonderschmelze aus peruanischem Erzkonzentrat ⁶. Bei der mit „Boliden“ gekennzeichneten Probe handelt es sich um handelsübliches Hüttenweichblei (Charge Nr. B 1) der Bolidens Gruvaktie-Bolag in Skelleftehamn (Schweden), das im Elektroofen gewonnen wurde. Die Altbleiprobe stammt aus der Bergung eines vor mehr als 100 Jahren gesunkenen Segelschiffs. In der Tab. 1 sind zunächst die im Szintillationsspektrometer gemessenen Gesamtimpulsraten für den Energiebereich 60 bis 960 keV angegeben. Zum Vergleich enthält die Tabelle außerdem die in einem Antikoinzidenz- β -Zähler gemessenen β -Impulsraten sowie die radiochemisch bestimmte ^{210}Pb -Konzentration.

Probe	γ -Impulsrate 60 bis 960 keV min^{-1}	β -Impulsrate $\text{min}^{-1}/\text{dm}^2$	^{210}Pb - Konzentration pCi/g
Palca	133	4,5	0,9
Boliden	123	1,9	0,4
Altblei	120	0,5	—

Tab. 1.

Während die Spektren, die mit den Proben „Boliden“ und „Altblei“ aufgenommen wurden, sich nur durch den unterschiedlichen ^{210}Pb -Gehalt und die dadurch bedingte $^{210\text{m}}\text{Bi}$ -Bremsstrahlung unterschieden, wurden im Spektrum der Probe „Palca“ Linien fest-

¹ H. L. DE VRIES u. G. W. BARENDSEN, *Physica* **19**, 987 [1953].

² G. W. BARENDSEN, Ouderdomsbespaling met radioactive koolstof, Diss. Groningen 1955.

³ H. I. WELLER, H. C. ANDERSON u. J. L. BARKER JR., *Nature* **206**, 1211 [1965].

⁴ B. GRINBERG u. Y. LE GALLIC, *Int. J. appl. Radiat. Isotopes* **12**, 104 [1961].

⁵ O. PAAKKOLA u. H.-J. STEINERT, *Atompraxis* **9**, 232 [1963].

⁶ W. A. KOLB, Die Eigenaktivität von Blei. in: *Proceedings of the First International Congress of IRPA*, Pergamon Press, Oxford, im Druck.



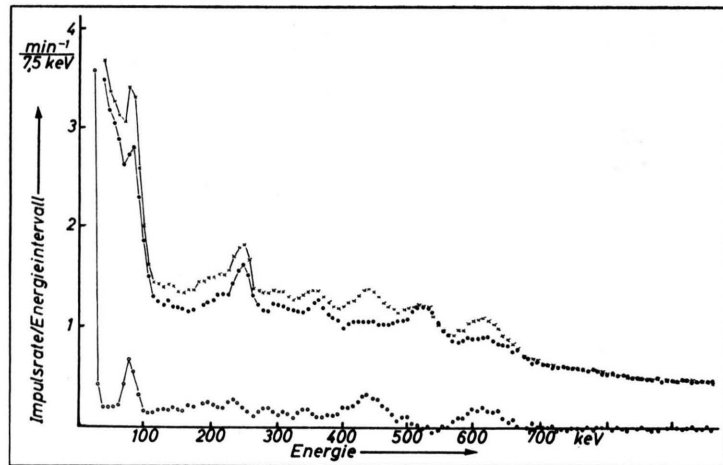


Abb. 1. Nulleffektspektren des Szintillationsspektrometers (x) mit eingesetztem Zylinder der Bleisorte „Palca“, (●) mit Zylinder aus Altblei, (o) Differenzspektrum.

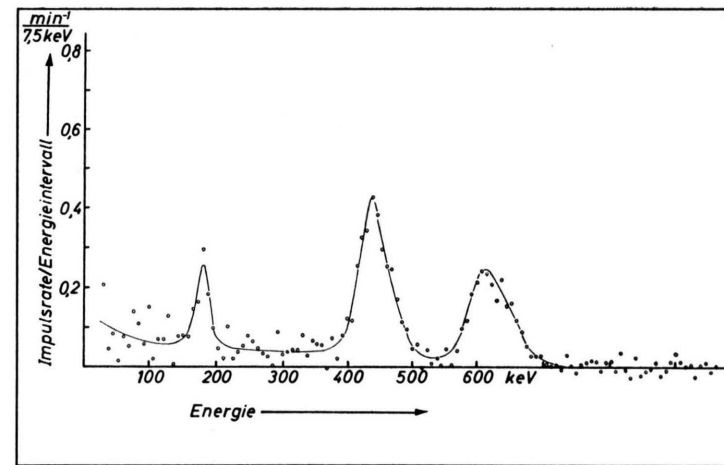


Abb. 2. γ -Spektrum der Antimonabtrennung aus 1236 g „Palca“-Blei (Messung im Bohrloch, Nulleffekt abgezogen). Meßdauer: 4000 Minuten.

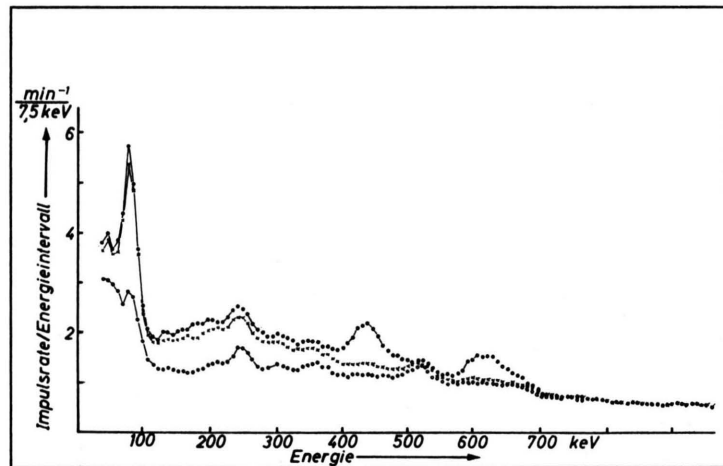


Abb. 3. γ -Spektrum zweier Prüflinge aus Hüttenblei-Charge Nr. 258/1967 (●) vor und (x) nach der Sb-Raffination; Abmessungen der Prüflinge: Außendurchmesser: 12 cm; Höhe: 10 cm; Wanddicke: 4 mm; Detektor $4''\phi \times 4''$ NaJ(Tl); (o) Vergleichsspektrum von Prüfling aus altem Blei. Meßdauer: 2000, 4000 bzw. 5000 Minuten.

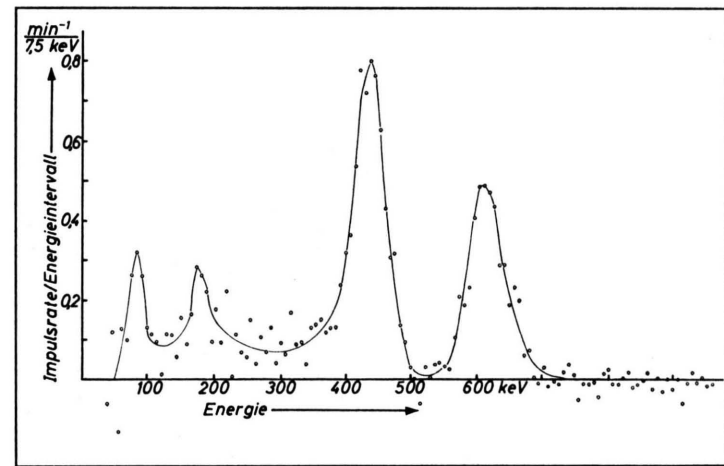


Abb. 4. γ -Spektrum einer 11 g schweren Probe des Antimonabstrichs der Charge Nr. 258/1967; Messung im Bohrloch; Nulleffekt abgezogen; ^{125}Sb -Konzentration etwa 0,8 pCi/g. Meßdauer: 800 Minuten.

gestellt, die nicht den Uran-Radium- oder Thorium-Folgeprodukten zugeordnet werden konnten. In Abb. 1 sind die Spektren für die Proben „Palca“ und „Altblei“ wiedergegeben. Die Meßdauer betrug 8000 bzw. 4000 Minuten. Das ebenfalls dargestellte Differenzspektrum zeigt neben einer Linie bei 75 keV, die der durch die ^{210}mBi - β -Strahlung angeregten Pb-K-Strahlung entspricht, deutliche Maxima bei 440 und 610 keV. Da diese den Linien des Antimon-125 zugeordnet werden können, wurde aus etwa 1200 g Palca-Blei nach Auflösen in HNO_3 und Erhitzen Antimonsäure abgetrennt⁷. Nach der quantitativen Bestimmung, die einen Antimongehalt von 0,15% (gegenüber 0,18% bei dem verhütteten Erzkonzentrat) ergab, wurde der Niederschlag in ein Röhrchen überführt und im Bohrloch des Szintillationskristalls gemessen. Das Spektrum ist in Abb. 2 wiedergegeben. Neben den bereits erwähnten Maxima ist jetzt auch deutlich die 176 keV-Linie des ^{125}Sb zu erkennen. Alle Linien ließen sich mit einem ^{125}Sb -Standardpräparat einwandfrei abziehen; die auf diese Weise ermittelte Aktivitätskonzentration betrug 4 fCi/g zur Zeit der Messung, entsprechend 6 fCi/g zur Zeit der Herstellung (24. 12. 1965).

Bei der Diskussion der Meßergebnisse taucht zunächst die Frage nach dem Ursprung der ^{125}Sb -Kontamination auf. Antimon-125 ist ein Spaltprodukt mit einer Halbwertszeit von 2,6 a, das bei Kernwaffenversuchen freigesetzt wird. Die bodennahe Luft enthielt 1965 im Monatsmittel maximal 8 fCi/m³ und 1966 noch maximal 3 fCi/m³ ^{125}Sb . Der Mittelwert für Dezember 1965 lag unter 1 fCi/m³. Bei der Verhüttung von 1 t Blei werden für die Röstung etwa 2200 m³ und für die Reduktion etwa 1200 m³ Luft verbraucht. Somit würden z. B. bei einer Aktivitätskonzentration von 3 fCi/m³ auf 1 t Blei etwa 10 pCi ^{125}Sb entfallen. Da dies einer spezifischen Aktivität von nur 0,01 fCi/g entspricht, läßt sich die Kontamination auf diese Weise nicht erklären. Antimon-125 muß demnach entweder bereits im angelieferten Erzkonzentrat oder in den Zuschlagstoffen vorhanden sein, die unter Umständen einige Zeit auf Halde liegen und dabei Spaltprodukte aus dem atmosphärischen Niederschlag anreichern können. Gammaskopmetrische Messungen an fünf verschiedenen Erzkonzentraten und einer Koksprobe verliefen allerdings wegen der zum Teil relativ hohen natürlichen Aktivität bisher negativ.

Es ist auffallend, daß außer Antimon-125 keine anderen aus Kernwaffenversuchen stammenden Spaltprodukte in der Palca-Probe nachweisbar sind. Von den Elementen, deren Radionuklide mit vergleichbarer oder größerer Halbwertszeit in der Atmosphäre vorkommen, ist Antimon das einzige, das bereits im Erz in merklicher Konzentration vorliegt, das deshalb als Träger dienen kann und sich zudem gut mit Blei legiert. Offen-

bar finden die anderen Nuklide keine so günstigen Möglichkeiten vor, werden von der Schlacke aufgenommen oder verflüchtigen sich bei der Verhüttung.

Wie bereits erwähnt, handelte es sich bei der Probe „Palca“ um Werkblei, das nach einem alten, heute kaum mehr gebräuchlichen Verfahren hergestellt und nicht weiter gereinigt worden war. Normalerweise durchläuft das Werkblei mehrere Raffinationsstufen, bei denen u. a. auch Antimon abgetrennt wird. Dies dürfte als Grund dafür anzusehen sein, daß das Hüttenweichblei „Boliden“ kein ^{125}Sb enthält. Während frühere Untersuchungen⁶ im β -Antikoinzidenzzähler keine signifikanten Unterschiede der Eigenaktivität von Bleiprobe nach Durchlaufen der einzelnen Raffinationsprozesse ergeben hatten, läßt sich die ^{125}Sb -Abtrennung bei der Antimon-Raffinationsstufe im Gammaskopmetrometer einwandfrei nachweisen. In Abb. 3 sind die Spektren zweier Bleiprobe der gleichen Charge aus der Bleihütte Nordenham vor und nach der Antimonabscheidung dargestellt. In Abb. 4 ist das Spektrum einer Probe des Antimon-Abstrichs der gleichen Charge wiedergegeben, dessen ^{125}Sb -Konzentration etwa 0,8 pCi/g betrug.

GRINBERG und LE GALLIC⁴ berichteten ebenfalls über eine hohe Eigenaktivität von Antimon, das als Zuschlagstoff in einer Bleihütte verarbeitet wurde. Da die Eigenaktivität jedoch mit zunehmendem Reinheitsgrad des Antimons stark abnahm, kann sie in diesem Fall nicht durch ^{125}Sb verursacht sein, sondern muß von Verunreinigungen herrühren.

Die Ergebnisse der Untersuchungen haben gezeigt, daß Bleisorten mit merklichem Antimongehalt, insbesondere also Hartblei, zur Zeit mit Antimon-125 kontaminiert sein können; während man für die Abschirmung eines empfindlichen γ -Spektrometers eine spezifische ^{210}Pb -Aktivität von 1 pCi/g allenfalls noch in Kauf nehmen kann⁶ (da sich im wesentlichen nur die von der β -Strahlung des ^{210}mBi erzeugte RÖNTGEN-Strahlung auswirkt), macht sich eine ^{125}Sb -Kontamination von nur einigen fCi/g bereits unangenehm bemerkbar.

Derartig geringe Aktivitätskonzentrationen lassen sich – besonders in Gegenwart von ^{210}Pb – wegen der im Vergleich zu ^{210}mBi relativ weichen β -Strahlung des ^{125}Sb leicht übersehen, wenn die Auswahl von Blei als Abschirmmaterial allein auf Grund von β -Impulsratenmessungen getroffen wird. Die beiden Proben, deren γ -Spektren in Abb. 3 dargestellt sind, zeigten beispielsweise im β -Antikoinzidenzzähler keinen merkbaren Unterschied. Um sicherzustellen, daß die spezifische Aktivität γ -strahlender Nuklide im Material unter 10^{-15} Ci/g liegt, sollte deshalb auch ein γ -Spektrum der Probe aufgenommen werden.

Abschließend danke ich Herrn Dr. SIEGERT, Nordenham, für Diskussionen und Herrn G. KROMPHORN für die selbständige Ausführung der radiochemischen Analysen.

⁷ G.-O. MÜLLER, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, S. Hirzel, Leipzig 1962.