

nium sources, because of the well-known volatility of polonium compounds [10]. However, for short-lived polonium isotopes supported by their longer-lived parents (such as 214 , 215 , ^{218}Po) this modification is unnecessary.

The increase in gross alpha count observed with uranium-234 (Table 1) occurs, to some extent, with all radionuclides, but, because of self-absorption, it is most pronounced when microgram amounts of material

are being counted. It seems clear, therefore, that this or a similar procedure would be of value in improving the accuracy and reproducibility of routine alpha counting. Since the recommended procedure is a simple one, requiring little equipment and virtually no experience, it should prove as useful to the non-chemist as to the analytical radiochemist.

10. H. V. MOYER, Ed., „Polonium“, U. S. Atomic Energy Comm. Report TID-5221 (July, 1956).

Gleichzeitige Bestimmung von ^3H und ^{14}C im Proportionalzählrohr

Von P. JORDAN und PH. A. P. LYKOURÉZOS* Laboratorium für organische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Oktober 1965)

Zusammenfassung Es wird eine Proportionalzählrohr-Meßmethode beschrieben, die eine gleichzeitige Bestimmung der Radioaktivitäten von ^3H und ^{14}C ermöglicht.

Summary A method for the simultaneous determination of ^3H and ^{14}C in a proportional counter is described.

Résumé Il est décrit une méthode permettant la détermination simultanée de ^3H et ^{14}C en compteur proportionnel.

Einleitung

Für den Chemiker und den Biologen stellt die doppelte Indizierung organischer Substanzen und Systeme bekanntlich ein sehr leistungsfähiges Untersuchungsmittel dar. Eine solche Technik wird erst recht attraktiv, wenn es gelingt, beide Isotope in einem einzelnen Gang zu bestimmen, wie es etwa mit dem Flüssigkeits-

Szintillationsspektrometer der Fall ist. Indessen wurde, unseres Wissens, das Proportionalzählrohr für die gleichzeitige Routinebestimmung von ^3H und ^{14}C bisher nicht eingesetzt. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß das Impulshöhenspektrum, das von einem solchen Detektor geliefert wird, im Moment der Messung direkt vom Gasverstärkungsfaktor abhängt, und daß dieser Faktor, selbst eine komplizierte Funktion des Druckes und der Zusammensetzung der Gasfüllung sowie der Betriebsspannung des Zählrohrs, nicht ohne weiteres festlegbar ist. Nachdem für die Einzelbestimmung von ^3H bzw. ^{14}C eine Technik ausgearbeitet wurde, die es erlaubt, den Gasverstärkungsfaktor eines Proportionalzählrohrs auf einen bestimmten Wert einzustellen, und dabei festgestellt wurde, daß die Diskriminierungskurven für ^3H und ^{14}C genügend verschieden sind, um eine Trennung der Impulshöhenspektren zu ermöglichen [1], wurde in dieser Richtung eine experimentelle Untersuchung durchgeführt, deren Beschreibung den Gegenstand der vorliegenden Arbeit darstellt. In einer weiteren Veröffentlichung [2] wurde andererseits gezeigt, daß es meistens ebenfalls möglich ist, die zu analysierenden organischen Substanzen in einer einzigen Operation restlos in gasförmige Produkte überzuführen. Demnach kann das Proportionalzählrohr für die gleichzeitige Bestimmung von ^3H und ^{14}C mit dem Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer durchaus in Wettbewerb treten.

Abb. 1 zeigt die erwähnten Diskriminierungskurven, auf Grund welcher die Durchführbarkeit der gleich-

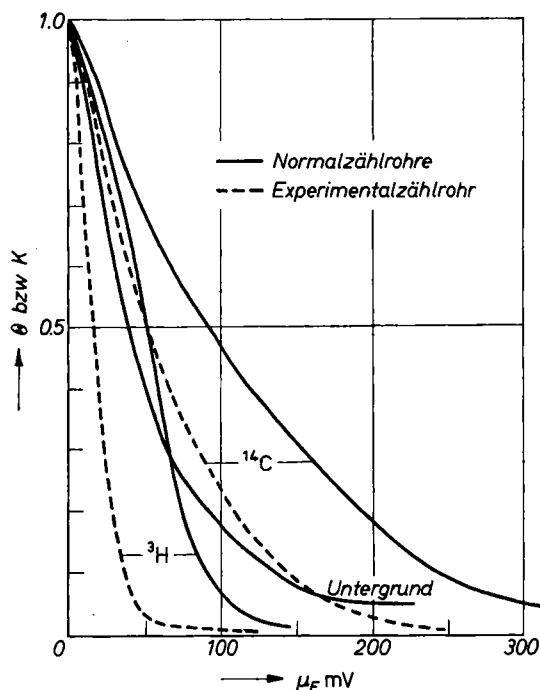


Abb. 1. Relative Meßausbeuten θ bzw. K für ^3H bzw. ^{14}C , sowie für den Untergrund, in Abhängigkeit der Eingangsempfindlichkeit des angeschlossenen Verstärkers. Normierung: $\theta = 1$ und $K = 1$ für $v_E = 1$ mV. Die Absolutausbeuten betragen bei 1 mV, $\theta_1 = 80,6\%$, $K_1 = 75,4\%$ für die Normalzählrohre und $\theta_1 = 79,8\%$, $K_1 = 80,5\%$ für das Experimentalzählrohr. ^3H lag als H_2 , ^{14}C als CH_4 od. CO_2 vor. Typische Zählrohrfüllungen: 100 Torr H_2 + 600 Torr (Ar + 10% CH_4) bzw. 20 Torr CO_2 + 680 Torr (Ar + 10% CH_4)

* Die vorliegende Veröffentlichung stützt sich im wesentlichen auf die Arbeit, die der Chem. Abteil. der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich vom zweiten Autor zur Erlangung des Dokortitels vorgelegt wurde.

1. P. JORDAN und PH. A. P. LYKOURÉZOS, Präzisionsmethode zur Routinebestimmung von ^{14}C und ^3H im Proportionalzählrohr, *Int. J. appl. Rad. Isotopes* **16** (1965) 631.
2. P. JORDAN und PH. A. P. LYKOURÉZOS, *Helv. Chim. Acta* **48** (1965) 581.

zeitigen Bestimmung von ^3H und ^{14}C ohne weiteres ersichtlich ist. Die ausgezogenen Linien beziehen sich auf Messungen, die mit Zählrohren von $300\text{ mm} \times 22\text{ mm } \varnothing$ ausgeführt wurden. Diese sollen weiterhin als Normalzählrohre bezeichnet werden. Zur Aufklärung der Frage, ob eine erhöhte Absorption der ^{14}C -Strahlung im Zählrohr eine noch bessere Trennung der ^3H - und ^{14}C -Impulsspektren ergeben würde, wurde ein Experimentalzählrohr von $380\text{ mm Länge} \times 60\text{ mm } \varnothing$ konstruiert. Die mit ihm erzielten Resultate sind durch die gestrichelten Kurven von Fig. 1 wiedergegeben. Der Umstand, daß die Kurven, die sich auf das große Zählrohr beziehen, unter den anderen liegen, hängt mit der größeren elektrischen Kapazität dieses Zählrohres zusammen und ist irrelevant. Wesentlich ist das Verhältnis der θ - bzw. K -Werte. So sieht man, daß einem θ -Wert von 1% für ^3H K -Werte von 38% bzw. 45% für ^{14}C mit den Normalzählrohren bzw. dem Experimentalzählrohr entsprechen. Der Unterschied zwischen beiden Zählrohrtypen mag u. U. interessant sein. Doch selbst beim Normalzählrohr-Modell fallen die Diskriminierungsverhältnisse wesentlich günstiger aus, als es bei der Szintillations-Messung in Lösung der Fall ist, und für die weiteren Untersuchungen wurde nur noch dieser Zählrohr-Typ verwendet.

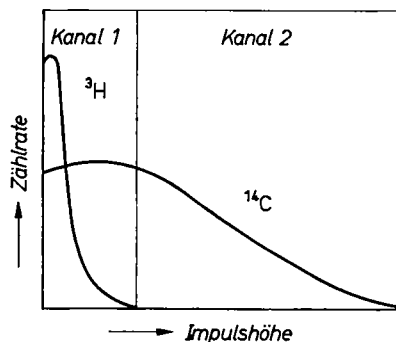


Abb. 2. Spektrometrische Zerlegung der Aktivitäten von ^3H und ^{14}C

Das Prinzip der gleichzeitigen Bestimmung beider Isotope mit einem Proportional-Detektor besteht bekanntlich darin, daß die Aktivität gleichzeitig in zwei verschiedenen Kanälen 1 und 2 gemessen wird, Abb. 2. Die entsprechenden Zählraten A_1 und A_2 können in zwei Gleichungen eingesetzt werden:

$$A_1 = \theta_1 t + K_1 c$$

$$A_2 = \theta_2 t + K_2 c$$

wobei t und c die Integralaktivitäten von Tritium und ^{14}C bei 1 mV Eingangsempfindlichkeit und θ_1 , θ_2 bzw. K_1 , K_2 die Meßausbeuten für ^3H und ^{14}C in beiden Kanälen relativ zu denjenigen bei 1 mV in Integral-schaltung darstellen. Die Auflösung obiger Gleichungen nach t und c ergibt:

$$t = \frac{K_2 A_1 - K_1 A_2}{K_2 \theta_1 - K_1 \theta_2}$$

$$c = \frac{\theta_2 A_1 - \theta_1 A_2}{\theta_2 K_1 - \theta_1 K_2}$$

Die Trennung beider Kanäle erfolgt praktisch bei einer Eingangsempfindlichkeit von 120–150 mV mit folgenden approximativen Werten für die Ausbeutekoeffizienten: $\theta_1 = 1$, $\theta_2 = 0$, $K_1 = 0,6$, $K_2 = 0,4$. Die statistisch optimale Einstellung der Kanalbreiten und -lagen ist unter Berücksichtigung der relativen Intensitäten der ^3H -, ^{14}C - und Untergrundstrahlung der Berechnung zugänglich, kann jedoch in Anbetracht des nicht sehr lohnenden Arbeitsaufwandes für gewöhnlich ausbleiben.

Ausführung

Das Verfahren zur Einstellung der Gasverstärkung eines Proportionalzählrohrs durch eine passende Wahl der Betriebsspannung wurde in [1] eingehend beschrieben, und es soll hier lediglich dessen Prinzip kurz erörtert werden: Es wird der β -Strahlung des im Zählrohr enthaltenen gasförmigen Präparates die γ -Strahlung einer äußeren Hilfsquelle überlagert. Diese Quelle wird mit einer reduzierten Eingangsspannung (100 bis 300 mV) gemessen und liefert eine Zählrate $N\gamma$, die von der Arbeitsspannung, d. h. von der Gasverstärkung sehr stark abhängt. Das Einstellen der Hochspannung erfolgt derart, daß für die γ -Quelle eine gegebene Zählrate erhalten wird. Damit ist gleichzeitig für die Einstellung des Gasverstärkungsfaktors auf einen bestimmten Wert gesorgt.

Somit sind im Prinzip alle Voraussetzungen zur gleichzeitigen Gas-Proportionalzählung von ^3H und ^{14}C erfüllt, und nach Einstellung der Hochspannung auf den Wert, der dem Wendepunkt der Zählrate/Hochspannungs-Charakteristik bei einer Eingangsempfindlichkeit von 1 mV entspricht, sollte zu der besprochenen 2 Kanal-Messung übergegangen werden können. Es zeigte sich jedoch im Laufe einer eingehenden Untersuchung der gemessenen Impulshöhenspektren in Funktion der Zusammensetzung der Zählrohrfüllungen, daß diese Spektren nicht streng affin sind, und daß sie untereinander im Falle verschiedenartiger Zählrohrfüllungen geringfügige Verzerrungen aufweisen, die auf Unterschiede in der Abwicklung der gas-elektrischen Vorgänge in den Zählrohren zurückzuführen sind. Die praktische Folge davon ist das Auftreten leichter Schwankungen in den θ - und K -Werten, selbst nach Normierung des Gasverstärkungsfaktors gemäß dem angegebenen Verfahren, und eine entsprechende Unsicherheit in der Bestimmung von ^3H und ^{14}C . In diesem Zusammenhang sei hervorgehoben, daß im Bereich kleinerer Eingangsempfindlichkeiten (Kanal 2) die Zählrate/Hochspannungs- und Zählrate/Eingangsempfindlichkeits-Charakteristiken steil sind, und daß für das Erhalten guter Resultate an die Stabilität der Meßapparatur gleiche Anforderungen zu stellen sind wie für die Szintillationsspektrometrie.

Dem erwähnten Umstand wurde wie folgt begegnet: Werden die relativen Meßausbeutefaktoren θ und K nicht in Funktion der Eingangsempfindlichkeit v_E der Apparatur gemessen, sondern dem entsprechenden Meßausbeutefaktor γ einer äußeren γ -Hilfsquelle

gegenübergestellt, wobei die Eingangsempfindlichkeit als Laufparameter auftritt, erhält man neue Beziehungen, Abb. 3, die einmal für jedes Zählrohr aufzustellen sind, und die von den erwähnten Schwankungen praktisch völlig frei sind. Demzufolge wird, falls z. B. eine Einstellung der Eingangsempfindlichkeit bei 100 mV gewünscht wird, nicht genau auf "100 mV" sondern auf $\gamma = 0,27$ eingestellt, wobei die Werte 0,14 für θ und 0,49 für K den entsprechenden Kurven entnommen

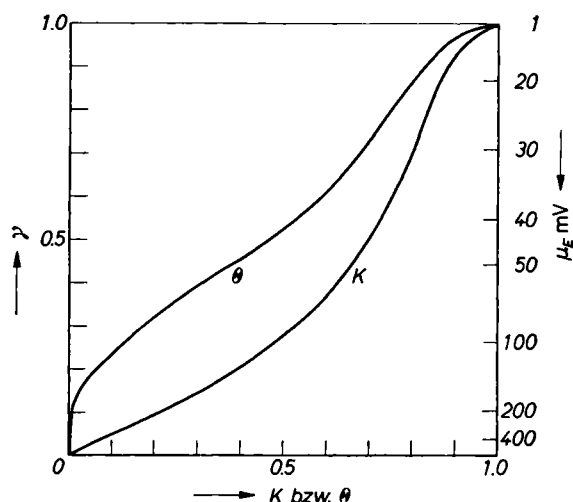


Abb. 3. Relativempfindlichkeit K für ^{14}C und θ für ^3H als Funktion der Relativempfindlichkeit γ für ^{60}Co . Ordinaten rechts: Werte der als Laufparameter auftretenden Eingangsempfindlichkeit v_E

werden können. Die Einstellung der Eingangsempfindlichkeit auf einen bestimmten Wert γ_1 erfolgt praktisch in der Weise, daß eine zylindrische ^{60}Co - oder ^{137}Cs -Quelle auf das Zählrohr gestülpt und bei der gewählten Arbeitsspannung zunächst mit einer Eingangsempfindlichkeit von 1 mV gemessen wird, was den Ausgangswert N_{γ_0} liefert. Die Eingangsempfindlichkeit wird dann vermindert, bis die an einem Ratemeter gemessene Zählrate den Wert $\gamma_1 \cdot N_{\gamma_0}$ erreicht. Die genaue Bestimmung des eingestellten γ -Wertes erfolgt durch Zählung. Dabei ist selbstverständlich der Untergrund abziehen, der aus der β -Strahlung des Präparates und dem eigentlichen Nullwert bei der betreffenden Empfindlichkeit besteht.

Die Genauigkeit der beschriebenen Methode wurde theoretisch und experimentell untersucht. Statistische Berechnungen, in denen die spektrale Verteilung der Impulshöhen, die Stabilität der θ - und K -Werte sowie die Aktivitäten von beiden Nukliden und deren Verhältnis berücksichtigt wurden, führten zu folgenden Schlüssen: ^3H und ^{14}C lassen sich mit einer ungefähr gleichen Genauigkeit bestimmen, die etwa 2% (Standardabweichung) beträgt, wenn beide Aktivitäten in vergleichbaren und genügenden Mengen zugegen sind. In Gemischen mit ungleichen Aktivitätsbeiträgen seitens beider Isotope verschiebt sich das Verhältnis der Genauigkeit zu Gunsten des stärker vertretenen Radioelementes. In 10:1 Gemischen z. B. betragen die Genauigkeiten 0,5 bis 1% für die stärkere und 5 bis

Tabelle 1

Versuch	v_E mV	$^3\text{H} + ^{14}\text{C}$ Imp./Sek.	γ	θ	K	^{14}C Imp./Sek.	^3H	$^3\text{H}/^{14}\text{C}$
I (Auf Grund der bekannten Radioaktivität der Gase)								
ber. Werte						296,7	197,6	0,664
gem. Werte	90	162,0	0,257	0,0645	0,4925	303,6	190,0	0,627
	120	116,1	0,188	0,0082	0,3890	294,1	199,5	0,678
	160	78,9	0,126	0,0055	0,2620	296,8	196,7	0,662
II (Auf Grund der bekannten Radioaktivität der Gase)								
ber. Werte							193,1	
gem. Werte	70	69,6	0,367	0,2360	0,6105	41,6	185,8	4,47
	90	40,9	0,284	0,0975	0,5275	42,9	184,5	4,30
	120	21,2	0,208	0,0180	0,4190	41,4	186,0	4,49
	160	12,4	0,142	0,0060	0,3050	36,8	190,6	5,18
Nach Reduktion des Druckes von 720 auf 700,4 Torr:								
	70	72,3	0,385	0,2720	0,6265	32,6	189,0	5,79
	90	43,3	0,299	0,1185	0,5445	39,5	182,2	4,61
	120	22,1	0,220	0,0270	0,4365	38,9	182,8	4,70
	160	12,6	0,150	0,0060	0,3215	35,8	185,9	5,19
Nach Einlaß von 15,1 Torr Sauerstoff ins Zählrohr:								
	70	71,0	0,375	0,2520	0,6180	39,8	184,1	4,63
	90	40,1	0,292	0,1095	0,5365	35,8	188,6	5,27
	120	21,2	0,215	0,0232	0,4295	38,9	185,0	4,76
	160	13,1	0,148	0,0060	0,3175	37,6	186,3	4,96
III (Auf Grund der bekannten Radioaktivität der Gase)								
ber. Werte						369,2	200,4	0,542
gem. Werte	70	251,8	0,348	0,1995	0,5920	361,3	189,6	0,524
	90	196,3	0,268	0,0775	0,5080	365,3	185,7	0,508
	120	146,6	0,194	0,0105	0,3985	362,9	188,1	0,517
	160	103,5	0,128	0,0060	0,2770	369,9	183,0	0,496

10% für die schwächere Aktivität. Die Resultate können auch günstiger ausfallen, je nach den experimentellen Gegebenheiten. Denn es herrscht wegen der Tatsache, daß ^{14}C durch passende Diskriminierung allein gezählt werden kann, wogegen ^3H nur gleichzeitig mit diesem zu erfassen ist, keine volle Symmetrie der statistischen Verhältnisse bezüglich beider Nuklide. Bei der Messung schwacher Präparate mit reduzierter Eingangsempfindlichkeit (Kanal 2) ist jeweils der Beitrag des bei der gleichen Empfindlichkeit gemessenen Nullwertes in Abzug zu bringen. Die mit unserer Meßanordnung für den Untergrund erhaltene Diskriminierungskurve ist auf Abb. 1 wiedergegeben. Zur experimentellen Prüfung der Methode wurde eine Reihe synthetischer Gasgemische mit bekannten ^3H - und ^{14}C -spezifischen Radioaktivitäten analysiert. Die Meßbedingungen waren dabei insofern ungünstig, als

unsere Apparatur es nicht erlaubte, Kanäle zu wählen, wie dies auf Abb. 2 geschehen ist, sondern es mußte in Integralschaltung sowohl bei 1 mV als auch bei kleineren Eingangsempfindlichkeiten gemessen werden. Die Resultate dreier Versuche sind in nebenstehender Tabelle zusammengestellt. Die bei den verschiedenen Diskriminierungsspannungen angegebenen ^3H - und ^{14}C -Werte wurden mit Hilfe der im Text abgeleiteten Gleichungen berechnet. Im zweiten Versuch wurde noch der Einfluß des Gasdruckes und des Sauerstoffs im Zählrohr untersucht. Die Streuung der Meßpunkte stimmt mit derjenigen überein, die auf Grund der vorangehenden Betrachtungen zu erwarten war. Ferner ist kein Gang der c - und t -Meßwerte in Abhängigkeit der jeweils für den zweiten Meßpunkt gewählten Eingangsempfindlichkeit feststellbar. Damit dürfte die Brauchbarkeit der Methode erwiesen sein.

Distribution of Radioactive Selenium between the Modifications of Selenium in Neutron-Irradiated Red Crystalline Selenium

By J. ČÍFKA, Nuclear Research Institute of Czechoslovak Academy of Sciences, Řež, Czechoslovakia

(Received September 5, 1965)

Summary

Red crystalline selenium was irradiated with neutrons and the distribution of radioactive selenium between the red and grey allotropic modifications was investigated. Approximately 2 per cent of activity was stabilized in the grey modification with an enrichment of about ten, which decreased during thermal annealing.

Zusammenfassung

Rotes, kristallines Selen wurde mit Neutronen bestrahlt und die Verteilung des radioaktiven Selen zwischen der roten und der grauen allotropen Modifikation untersucht. Etwa 2% der Aktivität war in der grauen Modifikation stabilisiert, mit einem Anreicherungsfaktor von etwa 10, der beim Tempern abnahm.

Résumé

Du sélénium rouge, cristallin, a été irradié aux neutrons. Puis on a étudié la distribution du sélénium radioactif entre les variétés allotropiques, rouge et grise. A peu près 2% de l'activité s'est stabilisée dans la variété grise, avec un facteur d'enrichissement d'environ 10, qui diminue par recuit thermique.

Selenium occurs in several allotropic modifications. The red crystalline modification, which is soluble in carbon disulphide, transforms to the grey metallic selenium when heated. This phenomenon can be used for experimental verification of the existence of a thermal spike surrounding the high energy recoils in molecular crystals, in the way similar which was suggested for transformations in elemental sulphur [1, 2] and phosphorus [3].

Experimental

Several portions of red crystalline selenium were prepared from the solutions of selenium in carbon disulphide by slow evaporation. Crystals having 0.5–1.0 mm in diameter were obtained. All samples for irradiation were sealed in air in polythene ampoules. Samples were irradiated at various temperatures. All samples irradiated at dry-ice temperature were kept at this temperature until further treatment. For the irradiation at an elevated temperature, the ampoule with the sample was placed in a small polythene bottle filled

with hot water and insulated with polystyrene. The temperatures of water before and after irradiation were measured and the mean value was assumed to be the irradiation temperature. All samples were irradiated in a horizontal channel of the VVR-S reactor in Řež. The thermal-neutron flux was estimated using red phosphorus as a monitor (0.19 barns).

The irradiated selenium was transferred to glass test-tubes for all annealing experiments.

Separation of the selenium modifications was carried out in the following manner. The irradiated selenium (2–18 mg) was dissolved in 10–25 ml of carbon disulphide under stirring with a glass rod. Several milligrams of the sulphur modification S_μ were added as a carrier for the grey modification of selenium (the fraction of insoluble selenium adsorbed on the sulphur surface changed the colour of the sulphur from yellow to grey). After the red crystalline modification was completely dissolved, the solution was centrifuged and the clear

1. G. NILSSON, *Acta Chem. Scand.* **10**, 94 (1956).
2. J. ČÍFKA, *Radiochim. Acta*, **5**, 61 (1966).
3. J. ČÍFKA, *Radiochim. Acta* **1**, 125 (1963).