

KFK-252

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

Februar 1964

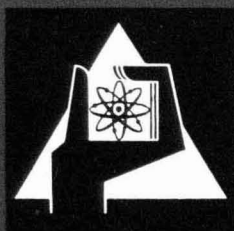
KFK 252

Gesellschaft für Kernforschung m. B. H.  
Zentralbücherei  
2. Feb. 1964

Institut für Radiochemie

Absoluteichung von Radionukliden mit dem  $4\pi$ -Zähler

J. Lange und H. Münzel



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Februar 1964

KFK 252

Institut für Radiochemie

ABSOLUTEICHTUNG VON RADIONUKLIDEN MIT DEM  $4\pi$  - ZÄHLER

von

J. Lange und H. Münzel

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

## Absoluteichung von Radionukliden mit dem $4\pi$ -Zähler

1	Literaturübersicht	1
1.1	Verfahren der $4\pi$ -Zählung	1
1.2	Eichlösung	2
1.3	Meßpräparat	3
1.3.1	Präparatfolie	4
1.3.2	Präparatherstellung	7
1.4	Meßgerät	9
1.5	Korrektur der Meßwerte	12
1.5.1	Folienabsorptionskorrektur	13
1.5.2	Selbstabsorptionskorrektur	15
1.6	Eichfehler	18
2	Erfahrungsbericht über eigene Eichungen	20
2.1	Experimenteller Teil	20
2.2	Diskussion der Ergebnisse	24
3	Literatur	25

## 1. Literaturübersicht

Bei der Absoluteichung von Radionukliden mit einem  $4\pi$ -Zähler ( $4\pi$ -Methode) geht man von der Voraussetzung aus, daß die Ansprechwahrscheinlichkeit der Zählordnung für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlung 100 % ist<sup>+</sup>). Daraus folgt, daß Meßrate gleich Zerfallsrate sein sollte<sup>++</sup>). Unter den praktischen Meßbedingungen ist mit einer Störung dieser Übereinstimmung zu rechnen, z.B. durch Folien- und Selbstabsorption, Totzeit usw. Bei der Durchführung der Absoluteichung sind demnach die Eigenschaften der Eichlösung, des Meßpräparates und der Zählordnung von ausschlaggebender Bedeutung. Im Folgenden werden diese Faktoren in einer Literaturübersicht im einzelnen behandelt. Dabei wird die vorhandene Literatur möglichst vollständig berücksichtigt.

### 1.1 Verfahren der $4\pi$ -Zählung

$4\pi$ -Eichungen (zusammenfassende Darstellungen 37,62,70,71,84,90,93,117) können mit verschiedenen Detektoren und Präparatarten durchgeführt werden.

Detektorart:

1. Geiger-Müller-Zählrohr
2. Proportionalzählrohr
3. Szintillationsdetektor mit festem (20,39,40,69,97,111) oder flüssigem Szintillator (8,31,107,113,114)

Beschaffenheit des Präparates:

- a) Substanz fest, trägerarm, auf dünner Unterlage
- b) Substanz fest, pulverförmig, mit viel Fremdschubstanz (Träger)(20)
- c) Substanz fest, kompakt (z.B. aktivierte Metallfolie)(75)
- d) Substanz in flüssigem Szintillator gelöst oder feinteilig suspendiert (8,31,107,113,114)
- e) Substanz gasförmig (49,80,81)

---

<sup>+</sup>) Zerfällt ein Radionuklid durch Elektroneneinfang, so ist damit zu rechnen, daß die Ansprechwahrscheinlichkeit kleiner ist.

<sup>++</sup>) Wird bei dem Zerfall ein radioaktives Tochterprodukt gebildet, so ist eine Korrektur für dessen Aktivität bei der Auswertung erforderlich. Zerfällt dieses Tochterprodukt durch  $\gamma$ -Emission (metastabiler Zustand oder Elektroneneinfang), so sind die  $\gamma$ -Ansprchwahrscheinlichkeit der Zählordnung (21,31,118) und die Konversion der  $\gamma$ -Strahlung zu berücksichtigen.

Von den aufgezählten Möglichkeiten wird am häufigsten die Kombination 2a angewandt, während die übrigen selten benutzt und entsprechend spärlich in Veröffentlichungen behandelt werden.

In dieser Arbeit soll nur auf die gebräuchlichste Form der  $4\pi$ -Eichung eingegangen werden, bei der als Detektor das Proportional- oder das GM-Zählrohr und als Präparat das zu eichende Nuklid in fast träger- und substanzfreier Form auf dünner Unterlage benutzt wird. Auf die übrigen Möglichkeiten wird lediglich durch Literaturangabe hingewiesen.

## 1.2 Eichlösung

Die für die Eichung erforderlichen Meßpräparate werden in der Regel aus einer wässrigen Lösung des zu eichenden Nuklids angefertigt, deren spezifische Aktivität etwa im Bereich von  $0,01 \mu\text{c}$  bis  $1 \mu\text{c}$  pro g Lösung liegt.

Für die Eichlösung ist grundsätzlich zu fordern, daß keine unkontrollierbaren Veränderungen der Aktivität während der Aufbewahrung und bei der Entnahme von Proben stattfinden. Solche Änderungen können hervorgerufen werden durch Adsorptionseffekte, z.B. als Wandadsorption in der Vorratsflasche oder an dem Gerät, das zur Probenentnahme dient. Da bei trägerfreien Lösungen stets mit solchen Störungen zu rechnen ist, sollte Träger zugesetzt werden. Bei der Wahl der Trägerkonzentration kommt es darauf an, zwei einander entgegen gerichtete Forderungen möglichst optimal zu erfüllen. Der Trägergehalt soll einerseits ausreichen, um Störungen durch Adsorption sicher zu verhindern, andererseits soll er möglichst niedrig sein, damit die Selbstabsorption in den Meßpräparaten gering ist. Über die unter diesen Voraussetzungen günstigste Trägerkonzentration gibt es keine übereinstimmenden Ansichten. Die in einigen Veröffentlichungen (6,17,19,74,98,105,110) enthaltenen Angaben umfassen Werte im Bereich von ca.  $5 \cdot 10^{-4}$  bis  $100 \mu\text{g}$  Träger- bzw. Feststoffgehalt pro g Lösung. Am häufigsten werden davon Trägerkonzentrationen von  $10$ - $50 \mu\text{g/ml}$  benutzt. Das Radiochemical Centre Amersham (England) verwendet als Mindestträgergehalt  $25 \mu\text{g/g}$  Lösung (96). Brown und Watt (17) berichten über einen 1959 durchgeführten internationalen Eichvergleich zwischen 9 verschiedenen Stellen, bei dem u.a. Lösungen von Co-60 mit ca.  $0,1 \mu\text{g C/g}$  Lösung und von Sr-90/Y-90 mit nur ca.  $5 \cdot 10^{-4} \mu\text{g Sr/g}$  Lösung benutzt wurden. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß selbst bei diesen extrem niedrigen Trägergehalten keine merklichen Störungen durch Adsorption aufgetreten sind.

Eigene Versuche, die mit Sr-90/Y-90 und Cs-137-Lösungen ausgeführt wurden, zeigten, daß etwa 20 µg Trägerelement/g Lösung ausreichen, um reproduzierbare Meßwerte innerhalb des zu erwartenden Fehlerbereichs zu liefern. (Tab. 1)

Für die Herstellung der Lösung ist es wichtig, daß von sehr sauberem, pyrogenfreiem Wasser (Aqua bidest) ausgegangen wird. Es besteht sonst die Möglichkeit, daß Adsorption der aktiven Substanz an feinsten Schwefelteilchen stattfindet bzw. daß im Laufe längerer Aufbewahrungszeiten sich Mikroorganismen entwickeln. In beiden Fällen kann die homogene Aktivitätsverteilung in der Lösung gestört werden. Als Schutzmaßnahme gegen die Entwicklung von Mikroorganismen können wachstumshemmende Substanzen in geringer Konzentration zugesetzt werden, wie z.B. 0,1 % Formol, (96) oder 2 ppm Kaliumdichromat, (77).

Der pH-Wert soll so gewählt werden, daß die Lösung chemisch stabil ist. Wenn das Radionuklid als Kation vorliegt, wird man in der Regel eine saure Eichlösung herstellen. Nach (96) werden für eine große Anzahl von Eichlösungen Salpetersäure und Salzsäure in Konzentrationen von 0,01 n bis 2 n benutzt.

Zum Aufbewahren der Eichlösungen dienen im allgemeinen Glas- oder Polyäthylenflaschen. In Polyäthylenflaschen ist in Gegenwart von Träger keine Wandadsorption nachzuweisen (45). Selbst bei sehr niedrigen Trägerkonzentrationen wurden keine Störungen durch Adsorption beobachtet (17). Dagegen wurde von verschiedenen Autoren (44,54) darauf hingewiesen, daß Wasser durch Polyäthylenwände diffundiert und daß dadurch merkliche Konzentrationsveränderungen der Lösung stattfinden können (in einem Falle 8 % pro Jahr !). Durch Aufbewahrung der Flaschen in gesättigter Wasserdampfatosphäre (54) können solche Veränderungen auf ein annehmbares Maß beschränkt werden. Dabei sind jedoch die Einwände von Hamilton (54) zu beachten, nach denen Osmose durch die als semipermeable Membran wirkende Wand möglich ist.

### 1.3 Meßpräparat

Das Meßpräparat besteht aus einem Präparatträgering (aus Aluminium oder Kupfer), über den eine dünne, elektrisch leitende Folie gespannt ist, die als Unterlage für die aktive Substanz dient. Die Abmessungen des Präparates richten sich nach dem benutzten Meßgerät. Aus einer

Zusammenstellung der Daten für 7 verschiedene Eichstellen (17) ergeben sich folgende Werte für den Präparatträgererring:

Material:	Al oder Cu
äußerer Durchmesser:	ca. 37 - 76 mm
innerer Durchmesser:	ca. 19 - 38 mm
Dicke:	ca. 0,13 - 1 mm

### 1.3.1 Präparatfolie

Bei der Wahl der Präparatfolie sind folgende Gesichtspunkte zu beachten:

1. Es ist eine möglichst dünne Folie zu benutzen, damit die Folienabsorption und der damit verbundene Korrekturfehler klein sind.
2. Das Folienmaterial soll mechanisch und chemisch stabil sein, so daß die Folie allen Beanspruchungen bei der Präparatherstellung standhält.
- 3: Die Folie muß elektrisch leitend sein, da sonst der für eine vollständige Zählung aller aus dem Präparat emittierten Teilchen erforderliche elektrische Feldverlauf in der Zählkammer nicht gewährleistet ist.

Über die Herstellung und die Eigenschaften von Folien, die für  $4\pi$ -Messungen benutzt wurden, gibt es eine Anzahl von Veröffentlichungen, aus denen die Angaben der Tab. 2 zusammengestellt wurden.

Aus der Vielzahl der aufgeführten Substanzen hat sich besonders das von Pate und Yaffe 1955 als Folienmaterial eingeführte VYNS bewährt (85), das sich durch vorzügliche mechanische und chemische Eigenschaften auszeichnet. Die früher verwendeten Kunststoffe Formvar, Zapon, Polystyrol sind heute weitgehend durch VYNS verdrängt worden.

Aluminiumfolie wurde auch vor kurzem noch in einigen Fällen als Präparatunterlage benutzt (17,19,74), obgleich sie Mängel im chemischen und mechanischen Verhalten zeigt. Nachteilig ist außerdem ihre größere (ca.  $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) und uneinheitliche Dicke (9). Als Vorteil der im Handel erhältlichen Aluminiumfolie wird ihre gute elektrische Leitfähigkeit angeführt. Außerdem sollen sich auf ihr beim Eindampfen Substanzen gleichmäßiger und feinteiliger abscheiden als auf Kunststofffolien (74).

Für die Herstellung der Kunststofffolien mit einem Flächengewicht bis hinab zu ca.  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  werden zwei Verfahren mit z.T. kleinen Varian-



ten beschrieben (zusammenfassende Übersicht: 108,116,120).

1. Eine kleine Menge einer Lösung des Folienmaterials in einem organischen Lösungsmittel wird auf eine Wasseroberfläche gegeben. Dort breitet sich die Lösung auf einer großen Fläche aus. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels kann die zurückbleibende Folie von der Wasseroberfläche abgehoben werden (5, 7,32,82,116).

Benutzt man dieses Verfahren zur Herstellung von VYNS-Folie (33,38, 58,85), so ist es wegen der schlechten Ausbreitung der VYNS-Lösung (Lösungsmittel: Cyclohexan oder Äthylendichlorid) auf der Wasseroberfläche erforderlich, mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung (Schieber) die Lösung auf der Oberfläche zu verteilen.

Johannesson (53) stellt dünne VYNS-Folien durch Ausbreitung (ohne Hilfsmittel) einer Lösung in Äthylendichlorid auf einer Quecksilberoberfläche her. Die Folie kann direkt auf dem Quecksilber in Stücke geeigneter Größe zerschnitten werden.

2. Eine saubere Glasplatte mit einwandfreier Oberfläche wird durch Eintauchen in die Kunststofflösung mit einer dünnen Folie überzogen, die dann durch vorsichtiges Eintauchen in Wasser von der Glasplatte abgelöst wird (1 S. 138,32,51,81,99,110,116). Diese Methode wurde vorwiegend bei der Herstellung von Formvar-, Celluloseacetat- und Cellulosenitratfilmen benutzt. Auch hier gibt es Verfeinerungen, durch die z.B. Filme von sehr gleichmäßiger Dicke hergestellt werden können<sup>+</sup>).

Zur Korrektur der Folienabsorption ist es erforderlich, das Flächengewicht der Folie zu bestimmen. Nach Pate und Yaffe (85,120) sind folgende Möglichkeiten geeignet:

1. Wägung
2. Absorption von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Strahlung
3. Optische Verfahren (Interferenz, Lichtabsorption)

---

<sup>+</sup>) Ein Verfahren, zur Herstellung dünner Cellulosenitratfilme auf einer Glasplatte durch Zentrifugieren, wird im zweiten Teil dieser Arbeit (s.S. 20) beschrieben.

Für Messungen sollten elektrisch leitende Folien benutzt werden (34,86,104). Bei nichtleitenden Folien können Zählverluste dadurch auftreten, daß in der Nähe des Präparates Bereiche geringer Feldstärke vorhanden sind, wodurch sich Form und Lage des Zählplateaus unkontrollierbar verändern. Die Beeinflussung kann, wie eigene Versuche zeigten so weit führen, daß das Zählplateau völlig verschwindet. Bei Kunststofffolien hat man auf verschiedenen Wegen versucht, elektrische Leitfähigkeit zu erreichen:

1. Behandlung mit einem Antistatikum. Nach Martinsson (74) entstehen dabei unebene Schichten, wodurch die Folienabsorption nicht genau genug bestimmt werden kann.
2. Behandlung mit kolloidalem Graphit (41,61). Durch Zusatz von kolloidalem Graphit (Aquadag) zur Kunststofflösung konnten leitfähige Filme hergestellt werden, die allerdings nur bei größerer Dicke ausreichende mechanische Festigkeit besaßen. Das Verfahren hat praktisch kaum Anwendung gefunden.
3. Aufdampfen einer Metallschicht. Bisher wurden für  $4\pi$ -Messungen Aluminium (109,110), Kupfer (50,78), Silber (10,11,34,51) und Gold (z.B. 86) auf die Folie aufgedampft. Aluminium und Kupfer sind chemisch empfindlich und daher nur in wenigen Fällen benutzt worden. Silber bildet beim Aufdampfen primär isolierte Inseln auf der Folie, die erst bei ca. 12 bzw.  $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  zusammenhängende, gut leitende Schichten bilden (10,34,51). Eine Verminderung der Silberschicht um etwa die Hälfte läßt sich erzielen, wenn die Folie vor dem Aufdampfen mit Kohlenstoff "bekernt" wird (Glimmentladung in gasförmigem Kohlenwasserstoff, z.B. Naphthalindampf)(51). Für Gold sollen dagegen nach Pate und Yaffe bereits ca.  $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  ausreichen (86). Spätere Diskussionen machen es wahrscheinlich, daß dieser Wert etwas zu niedrig ist (1, S. 40 ff.).

Von den aufgezählten Möglichkeiten hat sich heute das Verfahren, Folien durch (in der Regel einseitige) Goldbedampfung elektrisch leitend zu machen, weitgehend eingebürgert. Die benutzten Goldschichten liegen im Bereich von ca.  $3 - 20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  (17). Der Vollständigkeit halber soll erwähnt werden, daß auch versucht wurde, durch geeignete meßtechnische Maßnahmen mit elektrisch nichtleitenden Folien Eichungen auszuführen (41,68).

### 1.3.2 Präparatherstellung

Die beiden wichtigsten Gesichtspunkte, von denen die Genauigkeit der Eichung wesentlich abhängt, sind:

1. die Menge der aufgetragenen aktiven Substanz muß genau definiert sein,
2. die Substanz soll so auf der Folie verteilt sein, daß die Selbstabsorption möglichst klein ist.

Für das Aufbringen der Substanz sind bisher drei verschiedene Verfahren benutzt worden:

1. das Auftragen von Eichlösung mit anschließendem Eindampfen auf der Folie,
2. die Destillation der Substanz direkt auf die Meßfolie,
3. das Aufsprühen nach dem "Electrospray-Verfahren".

Die am weitesten verbreitete Methode ist die erste, bei der eine bekannte Menge der Eichlösung auf der Folie eingedampft wird. Das Aufbringen der Eichlösung kann volumetrisch oder gravimetrisch erfolgen, wobei die gravimetrische Methode, da sie eine genauere Bestimmung erlaubt, allgemein bevorzugt wird.

#### 1. Wägeverfahren:

Eine kleine Lösungsmenge (etwa 1 Tropfen) wird auf den Präparat-träger gegeben. Im gleichen Augenblick wird eine Stoppuhr in Betrieb gesetzt und nun in kurzen Zeitabständen das Gewicht des Präparates in Abhängigkeit von der Zeit für die Dauer weniger Minuten auf einer Mikrowaage verfolgt. Durch lineare Extrapolation auf den Zeitpunkt Null erhält man aus den Meßwerten die für den Verdampfungsverlust korrigierte Lösungseinwaage.

#### 2. Wägeverfahren:

Aus einem zu einer Kapillare ausgezogenen Pyknometer (Abb. in 6,93) das vor und nach der Entnahme gewogen wird, wird die Eichlösung auf die Folie gegeben. Durch Verdampfen des Lösungsmittels wird nun die aktive Substanz in fester Form auf der Folie abgeschieden. Dabei kommt es darauf an, eine möglichst feinteilige und gleichmäßige Ablagerung zu erreichen. Folgende Verfahren wurden dafür bisher erprobt:

1. Einfaches Eindampfen mit oder ohne Erwärmung
2. Gefriertrocknung unter vermindertem Druck
3. Eindampfen in Gegenwart von Netzmitteln oder "seeding agents"
4. Chemische Fällung des aktiven Ions auf der Folie

Das Eindampfen der Lösung auf der Folie ohne Zusatz von Netzmittel oder "seeding agent" führt meistens zu einer sehr ungleichförmigen, grobkristallinen Ablagerung der Festsubstanz. Vielfach wird beobachtet, daß der Flüssigkeitsbezirk mit fortschreitender Verdampfung schrumpft und sich der Rückstand zum Schluß auf einem kleinen Areal in großen Kristallen abscheidet. Nach dieser Methode erhält man bei  $\beta$ -Strahlern niedriger oder mittlerer  $\beta$ -Maximalenergie keine reproduzierbaren Meßwerte.

Etwas bessere Resultate scheint die Methode der Gefriertrocknung zu liefern (78,110). Hierbei wird das Lösungsmittel im Exsikkator unter vermindertem Druck abgedampft. Dabei gefriert die Lösung auf der Folie und die Substanz verbleibt besser und feiner verteilt als beim einfachen Eindampfen. Bei dünner Unterlage bilden sich jedoch leicht in der Folie feine Risse (89).

Die besten Erfolge beim Eindampfen wurden bisher mit dem Zusatz von Substanzen gemacht, die die gleichmäßige Abscheidung der Festsubstanz begünstigen, wie z.B. die Netzmittel Insulin (61,63), Teepol (63), Cevtalon (63), Tween (63,74) und die als "Kristallisationskeim"-Bildner ("seeding agent") wirkende kolloidale Kieselsäure (Ludox) (76) und Teflon-Dispersion (43). Mit ihrer Hilfe gelingt es, die aktive Substanz auf einer vorbestimmten Fläche in verhältnismäßig kleinen Kristallen abzuscheiden. In der zitierten Literatur werden nähere Angaben über Einzelheiten der Anwendung gemacht. Wichtig ist in allen Fällen, daß durch das Hilfsmittel möglichst wenig zusätzliche Substanz auf das Präparat gebracht wird.

Das 4. Verfahren, d.h. die Ausfällung der aktiven Substanz auf der Folie, ist für eine Reihe von Nukliden angewandt worden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse zeigen kein einheitliches Bild.

Während Seliger und Schwebel (104) im Vergleich mit der Eindampfmethode z.B. bei Co-60 nach der Fällung um ca. 5 - 10 % größere Meßwerte erhielt, fand Martinsson (74) im gleichen Falle um 10 - 20 % niedrigere Werte.

Das Destillationsverfahren wurde zuerst von Pate und Yaffe (89,121) benutzt, um die aktive Substanz, z.B. Ni-Dimethylglyoxim quantitativ auf die Folie überzuführen. Die Verfasser beschreiben ausführlich alle Einzelheiten ihrer Methode, mit der außerordentlich feinkristalline und gleichmäßige Kristallabscheidungen erzielt werden. Mit der Destillationsmethode wurden bisher offenbar die besten Er-

folge von allen Verfahren in Bezug auf reproduzierbare und niedrige Selbstabsorption erzielt. Präparatschichten mit ähnlichen Vorzügen, wie sie die Destillationsmethode liefert, erhält man auch nach dem Electrospray-Verfahren (18,24,79). Versuche, die Methode bei der  $4\pi$ -Eichung zu verwenden, wurden von Meritt et al. (76,77) und Bertolini et al. (14) gemacht. Die praktische Anwendung des Verfahrens scheiterte bisher daran, daß es nicht möglich war, das Aufsprühen quantitativ durchzuführen (nach (76) sind Ausbeuten von besser als 90 % möglich). Perry (1, S. 33) schlägt vor, die aufgebrauchte Menge durch Zusatz von Tracern zu bestimmen (z.B. Au-198 als Tracer für S-35).

Es gibt eine Anzahl von Arbeiten, in denen die verschiedenen Methoden der Präparatherstellung beschrieben und miteinander verglichen werden (14,74,76,89,104,105). Diese Untersuchungen zeigen:

1. Die Art der Präparatherstellung hat entscheidenden Einfluß auf die Größe der Selbstabsorption und damit auf die Genauigkeit, mit der  $4\pi$ -Eichungen ausgeführt werden können.
2. Die Verfahren, welche die kleinste Selbstabsorptionskorrektur liefern (Destillationsmethode, Electrospray-Verfahren), sind in ihrer Anwendbarkeit begrenzt durch prinzipielle und experimentelle Schwierigkeiten (z.B. begrenzte Zahl von geeigneten destillierbaren Verbindungen, Forderung nach quantitativer Durchführbarkeit). Als Routinemethoden haben sie sich daher bis jetzt nicht durchsetzen können.
3. Die zur Zeit am häufigsten benutzte Präpariermethode scheint das Eindampfen der Lösung unter Verwendung von Insulin oder kolloidaler Kieselsäure zu sein.

#### 1.4 Meßgerät

Es ist eine große Zahl von Arbeiten veröffentlicht worden, in denen über den Aufbau und die Anwendung von  $4\pi$ -Zählern berichtet wird. Die Vielzahl der verschiedenen Meßgeräte kann in zwei große Gruppen unterteilt werden, in Zählrohre, die als Geiger-Müller-Zähler im Auslösebereich arbeiten und in Proportionalzählrohre.

Geiger-Müller-Zählrohr: Das G.M.-Zählrohr besteht in den meisten Fällen aus einem Zylinder (Messing, Aluminium, Elektrolytkupfer (34)), in dem zwischen zwei parallel zur Achse ausgespannten Zähldrähten das Präparat auf einem Schieber angebracht ist. Als Zählgas wird häufig ein Argon/Alkoholgemisch (9 : 1) bei etwa 100 Torr Druck benutzt. Angaben über die Abhängigkeit der Zähleigenschaften von der Zählgaszusammensetzung und dem Gasdruck findet man bei einigen Autoren (6,19,65). Die Zählrohrcharakteristik des G.M.-Zählers hat nach den veröffentlichten Angaben ein Plateau von ca. 100 bis 250 V Länge (am häufigsten ca. 150 V) mit einer Neigung von 2 - 8 % / 100 V (am häufigsten etwa 2 - 3 % / 100 V (6,19,25,26,33,34,50,65,75,83,101). Ein Zählrohr mit besonders niedrigem Nulleffekt (Antikoinzidenzabschirmung) erwähnt Meister (75).

Proportionalzählrohr: Das Proportionalzählrohr wird vorwiegend in drei verschiedenen Ausführungen benutzt:

1. Kugelförmiges Zählrohr; das Zählrohr besteht aus zwei innen halbkugelförmigen Kammern mit Zähldrahtschleifen, zwischen denen sich das Präparat befindet (13,17,46,57,84,86,103,104).
2. Zylindrisches Zählrohr; die beiden Kammern, zwischen denen das Präparat angebracht ist, haben Zylinderform (74). Der Zähldraht ist als Schleife ausgebildet.
3. "Pill-box"-Zählrohr; die zwei Kammern bestehen aus niedrigen Zylindern, in denen der Zähldraht radial aufgespannt ist (17,21,98,103). Diese Art der  $4\pi$ -Kammer eignet sich besonders gut zur Ausführung von  $4\pi$   $\beta\gamma$ -Koinzidenzmessungen, da auf die Endflächen der Zylinder  $\gamma$ -Szintillationsdetektoren aufgesetzt werden können.

Als Zählkammermaterial wird häufig Messing benutzt, in Sonderfällen werden jedoch auch andere Materialien, z.B. Mg-Al-Legierung (10,11) und Lucite (metallbedampft)(119) verwandt.  $4\pi$ -Zählrohre für spezielle Messungen werden von Kramer et al. (56) (zur Messung von niederenergetischen Photonen und Elektronen) und von Colomer und Valentin (27) (Zählrohr mit sehr niedrigem Nulleffekt durch Blei- und Antikoinzidenzabschirmung) beschrieben.

Die Präparate werden in der Regel mit Hilfe eines Schiebers oder Drehtellers in die Zählkammer eingeführt. Als Zählgas wird meistens chemisch reines Methan bei Atmosphärendruck im Durchfluß (17,42,73,74,

86,119) benutzt, in vielen Fällen wird jedoch auch mit technischem Methan erfolgreich gearbeitet (46,86,98). Störend machen sich im Zählgas Verunreinigungen mit Elektronenaffinität bemerkbar, wie z.B. Sauerstoff, während die Anwesenheit höherer Kohlenwasserstoffe die Zählung nicht beeinflusst (57,86). Eine Reihe von Autoren verwenden als Zählgas ein Gemisch von Argon und Methan (ca. 10 % Methan)(10,17,27,46,119).

Die Zählrohrcharakteristik des Proportionalzählrohres zeichnet sich gegenüber dem G.M.-Zähler durch größere Plateaulänge und geringere Plateauneigung aus. Aus verschiedenen Veröffentlichungen ergeben sich folgende Durchschnittswerte: Plateaulänge ca. 500 v (Bereich ca. 400 - 900 V), Plateauneigung ca. 0,2 % / 100 V (Bereich ca. 0 - 1 % / 100 V)(13,27,46,57,62,73,74,84,86,119). Die Form der Zählrohrcharakteristik ist von vielen Faktoren abhängig (z.B. Art der Zählkammer, Verstärkung und Diskriminatoreinstellung, Strahlungsart und Energie, Größe der Zählrate, Leitfähigkeit der Präparatunterlage). Eine sehr ausführliche Arbeit, in welcher der Einfluß vieler dieser Faktoren untersucht wird, wurde von Pate und Yaffe (86) veröffentlicht.

Entsprechend der  $4\pi$ -Geometrie soll im  $4\pi$ -Zählrohr die Nachweiswahrscheinlichkeit (= response probability = Wahrscheinlichkeit, daß ein in den Zählraum gelangtes Teilchen registriert wird) 100 % betragen. Von einigen Autoren (13,76,84,86,104)(besonders eingehend von Pate und Yaffe (86)) wurde experimentell geprüft, inwieweit diese Forderung erfüllt und unter welchen Umständen mit geringen oder größeren Werten als 100 % zu rechnen ist. Folgende Punkte wurden in diesen Untersuchungen behandelt:

1. Erforderliche Mindestzahl an Ionenpaaren zur Bildung eines zählbaren Impulses: von verschiedenen Autoren werden Werte von 6 - 12 Ionenpaaren angegeben (13,46,86,103,104). Daraus wurde die Schwellenenergie, die für den Nachweis eines  $\beta$ -Teilchens nötig ist, mit 200 bis 480 eV errechnet. Für die Praxis bedeutet das, daß selbst energiearme Strahler wie z.B. Ni-63 und S-35 nahezu vollständig gezählt werden (> 99 %).
2. Wirksame Geometrie: sie ist abhängig von der Präparatanordnung und dem Präparatfleckdurchmesser. Liegt das Präparat in der Kammermitte, so ist für einen Präparatdurchmesser von  $\leq 10$  mm stets 100 %ige Nachweiswahrscheinlichkeit vorhanden (13,46,78,86).

3. Totzeitverluste: sie können bei großen Zählraten auftreten und sind durch Bestimmung der Totzeit der Meßanordnung und entsprechende Korrektur der Meßrate zu berücksichtigen. Für Proportionalzähler liegt die Totzeit im Bereich von etwa 1 - 20  $\mu\text{sec}$ , für G.M.-Zähler bei etwa 150 - 400  $\mu\text{sec}$ . Für die experimentelle Ermittlung der Totzeit existieren verschiedene Verfahren (12,16,28,55,59,72,100,102).
4. Nichtleitende Präparatunterlage: durch Veränderung des Feldverlaufs können Zählverluste auftreten.
5. Multiple Entladung über Sekundärelektronen: ist die Entladungsdauer größer als die Auflösungszeit des Meßgerätes, so werden zu viele Impulse gezählt.
6. Verunreinigungen im Zählgas: infolge Ausbildung von langsamen negativen Ionen durch elektronenaffine Substanzen können zusätzliche "Nachimpulse" erzeugt werden.

#### 1.5 Korrektur der Meßwerte

Um aus der Zählrate  $N_p$  die Zerfallsrate zu erhalten, muß  $N_p$  für die Folien- und Selbstabsorption so wie die Totzeit korrigiert werden. Es gibt zwei Wege, um  $N_p$  zu bestimmen:

1. Die beiden Zählkammern werden in Parallelschaltung betrieben, d.h., die Impulse von beiden Zähldrähten gehen über einen Verstärker auf ein Zählgerät. Nach dieser Methode erhält man direkt die Zählrate  $N_p$ .
2. Die Zählraten der oberen ( $N_o$ ) und der unteren Zählkammer ( $N_u$ ) sowie die Koinzidenzrate ( $N_c$ ) zwischen beiden Kammern werden getrennt registriert. Die Zählrate des Präparates ( $N_p$ ) ergibt sich aus:

$$N_p = N_o + N_u - N_c$$

Das erste Verfahren liefert im Vergleich zum zweiten bei geringem Aufwand gleich gute Resultate. Die zweite Methode wurde früher deshalb viel angewandt, weil mit Hilfe der getrennten Zählung Aussagen über die Größe der Folienabsorption möglich erschienen (siehe Folienabsorptionskorrektur).

Von einigen Autoren sind Untersuchungen bzw. Überlegungen über die zwischen den beiden Zählkammerhälften auftretenden Koinzidenzen angestellt worden. (47,50,64,78,88,115,122).



Schaltet man die auf Seite 11 erwähnten Fehlermöglichkeiten aus, so sind die mit dem  $4\pi$ -Zähler ermittelten Zählraten für die folgenden Effekte zu korrigieren:

1. Nulleffekt
2. Totzeit
3. Folienabsorption
4. Selbstabsorption

Auf die ersten beiden Punkte soll nicht näher eingegangen werden, da die Korrektur dieser Abweichungen nach allgemein bekannten Verfahren leicht durchzuführen ist.

Die Größe der Korrektur für die beiden letzten Abweichungen hängt in starkem Maße von der Strahlenart und Energie ab. Unter Anwendung sehr dünner Präparatträgerfolien und einer guten Präpariertechnik sind Korrekturen für die Abweichungen praktisch nur bei Nukliden mit niedrigen und mittleren  $\beta$ -Maximalenergien zu berücksichtigen ( $E_{\beta_{\max}} < 1 \text{ MeV}$ ).

#### 1.5.1 Folienabsorptionskorrektur

Es wurde eine Reihe verschiedener Verfahren veröffentlicht, mit deren Hilfe die Absorption in der Präparatunterlage korrigiert werden kann. Die Korrekturmethode lassen sich in drei Gruppen aufteilen (87):

1. Sandwichmethode
2. Rechnerische Methoden (auf experimenteller Grundlage)
3. Absorptionskurvenverfahren

Sandwichmethode: (46) Das Präparat wird zunächst normal und dann unter Abdeckung mit einer der Unterlage identischen Folie gemessen. Der ermittelte Zählverlust wird als Folienabsorptionsanteil zur Korrektur der ersten Messung benutzt. Smith (109,110) konnte praktisch und theoretisch zeigen, daß mit diesem Korrekturverfahren fehlerhafte Ergebnisse erzielt werden.

Rechnerische Verfahren: (6,29,64,65,68,92,103,104) In einer Reihe von Veröffentlichungen wurde versucht, die Folienabsorption auf rechnerischem Wege zu korrigieren. Zu diesem Zweck war es erforderlich, mit dem Zählgerät Messungen für die getrennten und die parallel geschalteten Kammerhälften auszuführen. Nach Pate und Yaffe (87,88) dürften nach diesem Verfahren (68,103,104) nur bei

großen  $\beta$ -Maximalenergien befriedigende Ergebnisse zu erzielen sein. Mit abnehmenden  $\beta$ -Maximalenergien werden die Resultate ungenauer, so daß richtige Korrekturen dann kaum noch möglich sind. Eigene Versuche (60), die unter Benutzung handelsüblicher Kunststoff- und Metallfolien (Mylar, goldbedampft, Aluminium, Kupfer, Silber) in Dicken von ca. 0,4 bis 10,4 mg/cm<sup>2</sup> und unter Anwendung der von Leistner (64) gegebenen Beziehungen durchgeführt wurden, ergaben starke Streuungen bei der Absorptionskorrektur.

Absorptionskurvenmethode: Ein Verfahren, das die Folienabsorption am zuverlässigsten zu korrigieren gestattet, wurde 1955 von Pate und Yaffe (87) eingeführt und für die Absorption durch dünne, goldbedampfte VYNS-Folien erfolgreich erprobt. Nach dieser Methode wird eine Absorptionskurve für das Meßpräparat in der Art aufgenommen, daß das Präparat fortlaufend mit der Unterlage entsprechender Folien bekannter Dicke unterlegt wird. Durch Extrapolation erhält man aus dieser Kurve die für die Folienabsorption korrigierte Meßrate. Die Autoren haben dieses Verfahren für eine Reihe von  $\beta$ -Strahlern mit verschiedenen  $\beta$ -Maximalenergien durchgeführt und gelangten zu den in Abb. 1 dargestellten Kurven, die die Folienabsorption in Abhängigkeit von der Foliendicke und der  $\beta$ -Maximalenergie des Strahlers zeigen. (Eine Fortsetzung der Kurven für den niederenergetischen Bereich von 18 - 67 keV für Foliendicken bis zu 20  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  enthält (122)). In vielen Fällen können diese Kurven direkt zur Folienabsorptionskorrektur herangezogen werden. Bei Messungen mit höchster Präzision ist zu beachten, daß die Form der Absorptionskurve von der Form des  $\beta$ -Spektrums und von evtl. anwesender  $\gamma$ -Strahlung beeinflusst wird, so daß in solchen Fällen individuelle Absorptionskurven aufzunehmen sind. Die Autoren schätzen, daß die Fehler der nach diesem Verfahren ermittelten Korrekturen im ungünstigsten Falle (z.B. bei Ni-63) nicht größer als etwa  $\pm 0,2\%$  sind. Eine spätere Arbeit (74), in der für einige  $\beta$ -Strahler (S-35, Ca-45, Tl-204, Sr/Y-90) Absorptionskurven nach dem gleichen Verfahren aufgenommen wurden, zeigt recht gute Übereinstimmung mit den Werten von Pate und Yaffe und gibt damit eine Bestätigung für die Anwendbarkeit dieser Methode.

## 1.5.2 Selbstabsorptionskorrektur

Von einer großen Anzahl von Verfassern wurde auf die möglichen Auswirkungen der Selbstabsorption bei der  $4\pi$ -Eichung hingewiesen und Versuche zur Bestimmung dieses Effektes gemacht. Die Selbstabsorption wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst, wie z.B. die chemische Zusammensetzung der Substanz, Kristallform und Kristallgröße,  $\beta$ -Maximalenergie und Form des Spektrums sowie Anwesenheit von  $\gamma$ -Strahlung (evtl. konvertiert). Als Faustregel für die Abhängigkeit von der  $\beta$ -Maximalenergie sollte gelten, daß bei sorgfältiger Präparierung (z.B. mit Insulin) die Selbstabsorption bei  $E_{\beta_{\max}} > 1$  MeV zu vernachlässigen ist. Bei niederenergetischen Strahlern wie z.B. Co-60, S-35 und Ni-63 ist die Korrektur nur noch sehr schwer richtig auszuführen.

Die bisher vorgeschlagenen Korrekturverfahren können in zwei Gruppen eingeteilt werden, bei denen

- a) die Selbstabsorption lediglich aus Meßwerten bestimmt wird, die nach der  $4\pi$ -Methode ermittelt wurden (Verf. 1 und 2)
- b) zur Selbstabsorptionskorrektur ein anderes, unabhängiges Meßverfahren ( $\beta\gamma$ -Koinzidenzmethode) herangezogen wird (Verf. 3 und 4).

### 1. Mikroskopische Bestimmung:

Meyer-Schützmeister und Vincent (78) versuchten, durch mikroskopische Bestimmung der Kristallgröße die Selbstabsorption zu berechnen. Sie nahmen dazu für alle Kristalle Kugelgestalt und ein exponentielles Absorptionsgesetz für die  $\beta$ -Strahlung an. Andere Autoren (104) versuchten, aus elektronenmikroskopischen Beobachtungen eine Korrektur abzuleiten, bei der die Energieverteilung der emittierten  $\beta$ -Strahlung und die Änderung der Absorption mit der Ordnungszahl der Substanz berücksichtigt wurden. Da die Auswertung mit erheblichen Fehlermöglichkeiten behaftet ist, konnte sich diese Methode nicht durchsetzen.

### 2. Extrapolationsmethode:

Bei dieser Methode werden eine Reihe von Präparaten mit möglichst konstanter Fleckgröße und abnehmender Menge an Eichlösung hergestellt, bis die spezifische Aktivität (Imp/min·mg Lösung) sich asymptotisch einem Grenzwert nähert. Erreicht man diesen Grenzwert nicht, so extrapoliert man auf die Lösungsmenge Null. Unter Umständen ist es nötig,

zur Herstellung der Präparatserie die Ausgangslösung zu verdünnen. Stellt man die Präparate nach der Eindampfmethode her (46), so ist der von verschiedener Seite vorgebrachte Einwand (14,84,89) zu beachten, daß infolge der ungleichmäßigen Substanzabscheidung eine zuverlässige Selbstabsorptionskorrektur nicht möglich ist. Eine experimentelle Bestätigung dieses Einwandes lieferten Campion et al. (22,76), die für einige Nuklide (Nb-95, Rb-86, Au-198) die Selbstabsorption in Abhängigkeit von der Flächenbelegung nach der  $\beta\gamma$ -Koinzidenzmethode bestimmten.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden unsere Erfahrungen beschrieben, die wir bei der Anwendung dieser Methode gemacht haben.

Stellt man die Präparate nach dem von Pate und Yaffe beschriebenen Destillationsverfahren her (89), so entfällt dieser Einwand, da die Substanz jetzt in gleichmäßiger und feinverteilter Form vorliegt. Die Extrapolation dürfte hier zu einer zuverlässigen Korrektur führen. Yaffe et al. (89,121) haben für eine Reihe verschiedener Nuklide Selbstabsorptionskurven in Abhängigkeit von der Schichtdicke und  $\beta$ -Maximalenergie ermittelt (Abb. 2). Diese Kurven dürften zur Abschätzung der Selbstabsorption für Präparate, die nach der Destillationsmethode oder nach einem gleichwertigen Verfahren (z.B. Electrospraying) hergestellt wurden, zu verwenden sein. Dabei gelten jedoch die gleichen Einschränkungen (z.B. Abhängigkeit von der Form des  $\beta$ -Spektrums), wie bei der Anwendung der Folienabsorptionskurven (Abb. 1).

Die Selbstabsorptionskorrektur für Präparate mit aufgedampftem Alkalihalogenid (RbCl) durch Extrapolation wurde von Geese-Bähnisch (34) beschrieben.

Wie von Meister (75) gezeigt wird, läßt sich die Extrapolationsmethode auch bei der Absoluteichung aktivierter Metallfolien anwenden.

### 3. Koinzidenzmethode: (14,22,42,76)

Mit Hilfe der  $\beta\gamma$ -Koinzidenzmethode können bei geeigneten Nukliden  $\beta$ -Zählwirksamkeiten ermittelt werden. Die Abweichungen von 100 % sind bedingt durch Folien- und Selbstabsorption. Ist die Größe der Folienabsorption bekannt, so kann auf die Selbstabsorption geschlossen werden. Für eine Reihe von Nukliden wurde auf diesem Wege die Selbstabsorption von Campion et al. (22,76) ermittelt. Die Verfasser gingen dabei von Präparaten mit einer mittleren Schichtdicke von  $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  aus, die entweder durch normales Eindampfen oder durch

Eindampfen in Gegenwart von kolloidaler Kieselsäure hergestellt wurden. In Abb. 3 sind die so gefundenen Selbstabsorptionswerte in Abhängigkeit von der  $\beta$ -Maximalenergie des Nuklids dargestellt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Form der  $\beta$ -Spektren und die Art der Kristallabscheidung sich von Nuklid zu Nuklid ändern kann, geben diese Kurven bei gleicher Präpariertechnik einen Anhalt für die Größe der Selbstabsorption. Bei Anwendung der Insulinpräparierung dürfte die Selbstabsorption ähnliche Werte haben wie bei der Kieselsäurebehandlung. (22,76)

Bertolini et al. (14) haben nach dem gleichen Verfahren ebenfalls Selbstabsorptionsmessungen durchgeführt, wobei sie für eine Reihe von Nukliden die  $\beta$ -Zählwirksamkeiten in Abhängigkeit von der Präparatdicke (Bereich etwa  $< 0,05$  bis  $0,8 \text{ mg/cm}^2$ ) ermittelten. Außerdem untersuchten sie die Abhängigkeit der Selbstabsorption von der Präpariermethode.

#### 4. Tracer-Methode: (22,23)

Bei diesem Verfahren wird die Selbstabsorption des Eichnuklids mit Hilfe eines der Koinzidenzmethod zugänglichen Nuklides (=Tracer) ermittelt. Für die Anwendung der Methode gelten folgende Voraussetzungen:

1. Das zu eichende Nuklid und der Tracer sollen möglichst ähnliche Spektren und  $\beta$ -Maximalenergien besitzen.
2. Tracer und Eichnuklid müssen im Präparat gleichartig verteilt sein, z.B. in Form einer definierten Verbindung.

Man stellt eine Reihe von Präparaten mit verschiedener Flächenbelegung her (deren Größe nicht bekannt zu sein braucht) und bestimmt für jedes Präparat die Zählwirksamkeit des Tracers nach der Koinzidenzmethod sowie die  $\beta$ -Meßrate des Eichnuklids nach der  $4\pi$ -Method. Durch lineare Extrapolation der  $4\pi$ -Meßraten (aufgetragen gegen die zugehörigen  $\beta$ -Zählwirksamkeiten des Tracers) auf die  $\beta$ -Zählwirksamkeit 100 % erhält man die für die Selbstabsorption korrigierte  $\beta$ -Meßrate des Eichnuklides.

Die spezielle Form, in der die Tracermethod durchgeführt wird, ist abhängig von dem Verhältnis der Halbwertszeiten des Tracers ( $= T_T$ ) und des Eichnuklids ( $= T_E$ ). Man muß hier zwischen folgenden Möglichkeiten unterscheiden:

1.  $T_T \ll T_E$  : Die dem Eichnuklid zugesetzte Traceraktivität braucht nicht bekannt zu sein. Es werden zunächst die  $\beta$ -Zählwirksamkeiten des Tracers bestimmt. Nach dem Zerfall des Tracers (Wartezeit ca. 10 Halbwertszeiten) werden die  $4\pi$ -Raten des Eichnuklids gemessen.
2.  $T_T \cong T_E$  : Dem Eichnuklid wird eine genau bekannte Traceraktivität zugesetzt, die bei der Auswertung der  $4\pi$ -Eichung berücksichtigt wird.
3.  $T_T \gg T_E$  : a) es wird eine bekannte Traceraktivität zugesetzt (siehe:  $T_T \cong T_E$ )  
b) Dem Eichnuklid wird eine unbekannte Traceraktivität zugesetzt. Diese kann nach dem Zerfall des Eichnuklids bestimmt werden und nachträglich zur Korrektur der anfangs gemessenen  $4\pi$ -Meßrate benutzt werden. Der Eichwert kann daher erst nach dem Zerfall des Eichnuklids ermittelt werden.

Durch theoretische und experimentelle Untersuchungen (22,23) wurde die Berechtigung der linearen Extrapolation nachgewiesen und weiterhin gezeigt, daß das Verfahren auch dann noch zu richtigen Ergebnissen führt, wenn das Verhältnis der  $\beta$ -Maximalenergien von Eichnuklid und Tracer im Bereich von ca. 0,5 bis 2 liegt.

Tab. 3 enthält eine Zusammenstellung von Verbindungen, die bisher bei Eichungen nach der Tracermethode benutzt wurden. Die dort aufgeführten Möglichkeiten lassen sich erheblich erweitern, wenn man einem Vorschlag von Gorsuch et al. (36) folgt und die normalerweise als Kation auftretenden Nuklide in Form stabiler anionischer Komplexe verwendet.

## 1.6 Eichfehler

Der Fehler, mit dem ein Eichwert behaftet ist, setzt sich aus dem experimentellen und dem systematischen Fehler zusammen. Der experimentelle Fehler (charakterisiert durch die Standardabweichung) kann aus einer Serie von Eichungen ermittelt werden. Er ist bedingt durch die Fehler, die z.B. bei der Verdünnung der Eichlösung, der Präparatherstellung usw. auftreten. Der systematische Fehler kann nur aus dem Vergleich mit anderen unabhängigen Verfahren erkannt und in seiner Größe abgeschätzt werden.

Einige Autoren haben versucht, Fehlerabschätzungen für die von ihnen beschriebenen Eichungen durchzuführen (14,17,62,74). Eine all-

gemein gültige Abschätzung der bei Eichungen auftretenden Fehler ist nicht möglich, da die Größe der Fehler von dem untersuchten Nuklid und den speziellen Arbeitsbedingungen abhängt.

Die Größe der tatsächlich auftretenden Fehler läßt sich aus den Ergebnissen von Eichvergleichen, die zum Teil auf internationaler Basis durchgeführt wurden, abschätzen. (2 S. 5,3,4,17,19,46,66,67, 68,74,78,90,91,95,98,103,104,105,114)

Eine gute Übersicht über die z.Zt. möglichen Genauigkeiten bei (nicht nur nach der  $4\pi$ -Methode ausgeführten) Absoluteichungen vermitteln Prospekte von Eichstellen <sup>+</sup>). Die in diesen Schriften angegebenen Eichfehler umfassen Werte von  $\pm 0,5 \%$  bis  $\pm 5 \%$ .

---

+) z.B.

The Radiochemical Centre, Amersham (England)

National Physical Laboratory, Teddington (England)

National Bureau of Standards, Washington (USA)

International Atomic Energy Agency, Wien (Österreich)

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (Frankreich)

Physikalisch Technische Bundesanstalt, Braunschweig (Deutschland)

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Isotopenlaboratorium (Deutschland)

## 2. Erfahrungsbericht über eigene Eichungen

Im Rahmen unserer Arbeiten über absolute Wirkungsquerschnitte und Spaltausbeuten ist es erforderlich, Absoluteichungen von Radionukliden durchzuführen. Da nur eine einfache  $4\pi$ -Meßanordnung zur Verfügung stand, war von uns zu untersuchen, ob damit befriedigende Ergebnisse zu erhalten sind. Von besonderem Interesse war dabei die Frage, ob auch in schwierigen Fällen brauchbare Meßergebnisse erhalten werden können. In diesem Teil der Arbeit soll daher über unsere Erfahrungen bei der Eichung von Nukliden mit niedriger  $\beta$ -Maximalenergie (wie z.B. S-35 und Tc-99) sowie solchen, bei denen Störungen durch radioaktive Tochterprodukte auftreten (wie z.B. Sr-90, Cs-137, Ru-103) berichtet werden.

### 2.1 Experimenteller Teil

Eichlösung: Datenzusammenstellung in Tabelle 4

Verdünnungen: durch Wägung unter Verwendung von bidest. Wasser und p.a. Säuren. Der dabei im ungünstigsten Fall zu erwartende Wägefehler dürfte kleiner als 1 % sein.

Aufbewahrung: in Polyäthylenflaschen (10 ml) in gesättigter Wasserdampf-atmosphäre. Bei der Aufbewahrung der Lösungen konnten die von einigen Autoren (44,54) erwähnten Gewichtsveränderungen infolge Diffusion von Wasser durch Polyäthylenwände von uns ebenfalls beobachtet werden. Es zeigte sich, daß z.B. eine mit ca. 8 g dest. Wasser gefüllte Flasche beim Stehen an Luft einen Gewichtsverlust von ca. 0,9 % pro Jahr erlitt. Dieser Wert verminderte sich auf etwa 0,04 % pro Jahr bei Aufbewahrung in einer gesättigten Wasserdampf-atmosphäre. Für 1 n Salzsäure (7,5 g Lösung) trat bei Aufbewahrung in gesättigter Wasserdampf-atmosphäre eine Gewichtszunahme von 0,4 % pro Jahr auf.

Meßpräparat: Aluminiumpräparat-trägerringe, Stärke 0,07 mm, äußerer Durchmesser 29 mm, innerer Durchmesser 15 mm.

Folie: einseitig goldbedampfte Cellulosenitratfolie von 20-30  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

Die Folienherstellung erfolgte nach einem im Isotopenlaboratorium des Kernforschungszentrums Karlsruhe angewandten Verfahren (30). Dazu trägt man auf eine sorgfältig gereinigte, kratzerfreie Glasplatte (9 x 9 cm) in einer Spezialzentrifuge bei ca. 2000 U/min durch Auftropfen einer verdünnten Detergenzlösung (3 % Rei) eine dünne Schicht einer oberflächenaktiven Substanz auf. Anschließend wird die derart



vorbearbeitete Oberfläche mit einer dünnen Goldschicht (ca. 5 bis  $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) bedampft und dann in der Zentrifuge durch Auftropfen einer 2 %igen Celluloidlösung in Amylacetat mit einer dünnen Celluloidschicht überzogen. Nach dem Zerteilen in  $2 \times 2$  cm große Stücke kann die Folie zusammen mit der Goldschicht durch langsames Eintauchen in Wasser von der Glasplatte abgelöst und auf die vorbereiteten Aluminiumringe aufgezogen werden. Das Flächengewicht der Folie wurde durch Wägen bestimmt.

Im Zusammenhang mit der Präparatherstellung wurde von uns untersucht, ob Absoluteichungen auch unter Verwendung dicker, im Handel erhältlicher Präparatträgerfolien durchgeführt werden können (60). Dafür wurde das  $4\pi$ -Meßgerät so umgebaut, daß beide Meßkammern wahlweise mit Hilfe eines Hochspannungsschalters einzeln oder parallel geschaltet betrieben werden konnten. Folgende Kunststoff- und Metallfolien wurden als Präparatunterlagen zur Eichung von Sr-90/Y-90, Cs-137 und Tc-99 untersucht.

Mylar, einseitig goldbedampft,  $0,95 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ;

Aluminium  $1,45 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ;

Kupfer  $10,6 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ;

Silber  $0,41 \text{ mg}/\text{cm}^2$ .

Die Auswertung der Messungen erfolgte nach einer von Leistner (64) angegebenen Ableitung.

Als Ergebnis der Untersuchung wurde festgestellt: mit goldbedampfter Mylarfolie waren Eichungen nicht möglich, da hier sehr schlechte Zählrohrcharakteristiken beobachtet wurden und somit reproduzierbare Meßwerte nicht zu erhalten waren. Messungen mit Präparaten auf Metallfolie zeigten stark schwankende Ergebnisse, so daß zuverlässige Absoluteichungen auf diesem Wege nicht möglich waren.

Präparatherstellung: Lösungseinwaage 1 bis 45 mg auf insulinbehandelter Folie. Es wurde abgeschätzt, daß der absolute Wägefehler nicht größer als  $10 \mu\text{g}$  ist. Eindampfen unter der IR-Lampe. Präparatfleckdurchmesser 5 bis 6 mm.

Meßgerät:  $4\pi$ -Methandurchflußzähler der Fa. Frieseke und Hoepfner FH 513 mit zylinderförmigen Zählkammern, Messing, verchromt, Durchmesser 3 cm, Höhe jeder Kammer 5 cm, Zähl drahtschleifen aus  $50 \mu$  Mo-Draht.

Zählgas: technisches Methan.

Totzeit:  $23 \mu\text{sec}$ , bestimmt nach der Zweiquellenmethode (28) mit P-32 und über die Analyse der Abfallskurven von J-123 (72).

Nulleffekt: ca. 34 I/min.

Zählrohrcharakteristik: Plateaulänge ca. 500 V, Plateauneigung 0 bis 0,3 % / 100 V, Arbeitsspannung ca. 3,9 kV.

Korrektur der Meßwerte: Bei allen Messungen wurden mindestens  $10^5$  Impulse gezählt, so daß die Standardabweichung  $\sigma$  stets kleiner als 0,31 % war.

Folienabsorptionskorrektur: Benutzt wurden die Kurven von Pate und Yaffe (Abb. 1).

Selbstabsorptionskorrektur: Von den verschiedenen Verfahren (s.S. 15) waren unter den gegebenen Bedingungen lediglich zwei anwendbar: die mikroskopische Bestimmung und die Extrapolation nach der Verdünnungsmethode. Von diesen wurde, trotz der bereits erwähnten Einwände (s.S. 16), die Verdünnungsmethode gewählt.

Zur Ausschaltung subjektiver Fehler erfolgte die Extrapolation auf rechnerischem Wege. Für jede Meßreihe wurden folgende Auswertungen durchgeführt:

1. Bestimmung des Mittelwertes -
2. Lineare Extrapolation nach der Methode der kleinsten Quadrate
3. Halblogarithmische Extrapolation nach der Methode der kleinsten Quadrate (unter Verwendung des Programms Extra 2825 für einen IBM 7070 - Rechenautomaten)

Die Abb. 4 bis 9 geben eine Zusammenstellung der Meßwerte für die untersuchten Nuklide. Außerdem enthalten sie die aus den Meßwerten ermittelten Eichwerte und den vorgegebenen Eichwert mit seinem Fehlerbereich.

Für Sr-90, Cs-137 und Ru-103 waren für die Auswertung der Eichmessungen die Zerfallsschemata zu berücksichtigen.

Sr-90: In der benutzten Lösung befand sich das Tochternuklid Y-90 mit Sr-90 im radioaktiven Gleichgewicht.

Cs-137: Cs-137 zerfällt (Nuclear Data Sheets 61 - 2 - 133/4) zu 94 % unter Bildung von Ba-137<sup>m</sup>. Der  $\gamma$ -Übergang ist teilweise konvertiert:

$$\alpha_K = 0,095 \quad \frac{K}{L} = 5,6 \quad \frac{L}{M + N} = 3,8$$

Aus diesen Daten ergibt sich folgende Elektronenbilanz für 100 Cs-137-Zerfälle:

Nuklid	Teilchenart	E $\beta_{\max}$ bzw. E <sub>e<sup>-</sup></sub> (MeV)	Anteil %	Folienabs. f. 25 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Korrig. Anteil %
Cs-137	$\beta$	0,514	94	0,998	93,8
	$\beta$	1,18	6	1,000	6
Ba-137 <sup>m</sup>	e <sup>-</sup> K,L,M,N	0,62 - 0,66	9,8	1,000	9,8
	—	—	ca. 0,25 <sup>+</sup> )		0,25

$\Sigma$  109,85

+ ) Korrektur für die  $\gamma$ -Empfindlichkeit des Detektors

Ru-103: Zur Auswertung der Ru-103-Eichung wurden die in Nuclear Data Sheets NRC 61-3-62/67 angegebenen Daten benutzt. Ru-103 zerfällt zu 100 % über den metastabilen Zustand des Rh-103<sup>m</sup> zum stabilen Rh-103. Die 40 keV  $\gamma$ -Strahlung des Rh-103<sup>m</sup> ist praktisch vollständig konvertiert.

$$\alpha_K = 40 \quad \frac{K}{L} = 0,12 \quad \frac{L}{M} = 7$$

Das metastabile Folgeprodukt steht mit dem Mutternuklid im radioaktiven Gleichgewicht.

Für 100 Ru-103-Zerfälle ergibt sich folgende Elektronenbilanz:

Nuklid	Teilchenart	E $\beta_{\max}$ bzw. E <sub>e<sup>-</sup></sub> (MeV)	Anteil %	Folienabs. für 24 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Korrig. Anteil %	Reichweite der Konversionselektr. in Al ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
Ru-103	$\beta$	0,10	7	0,975	6,8	
	$\beta$	0,212	89	0,991	88,2	
	$\beta$	0,39	1	0,998	1,0	
Rh-103 <sup>m</sup>	$\beta$	0,71	3	1,000	3,0	
	e <sup>-</sup> K	~0,017	9,5	1,000	9,5	~0,36
	e <sup>-</sup> L	~0,037	78,9	1,000	78,9	~1,75
	e <sup>-</sup> M	~0,040	11,4	1,000	11,4	~1,9

198,8

Aus den angegebenen Reichweiten ist zu ersehen, daß selbst bei den energieärmsten Konversionselektronen die Folienabsorption vernachlässigt werden kann.

## 2.2 Diskussion der Ergebnisse

Aus den Ergebnissen unserer Messungen läßt sich folgendes erkennen:

1. Allgemeines: Alle Eichungen, ausgenommen die für S-35, führten zu Ergebnissen, die innerhalb des angegebenen Fehlerbereichs mit dem Sollwert übereinstimmten. Überraschend war das gute Resultat der Ru-103-Eichung. Nach George et al. (35) wurden bisher bei  $4\pi$ -Eichungen dieses Nuklids stark streuende Ergebnisse (Abweichungen bis zu 30 %) gefunden.
2. Verdünnung der Lösungen: Aus Tabelle 5 ist zu ersehen, daß in der Regel die mit Hilfe der verdünnteren Lösung ermittelten Eichwerte besser mit dem Sollwert übereinstimmten. Es sollten daher möglichst verdünnte Lösungen benutzt werden.
3. Auswertung: Vergleicht man die drei verschiedenen Auswerteverfahren, so zeigt sich, daß in den meisten Fällen die beiden Extrapolationsverfahren zu den besseren Resultaten führen. Der Unterschied zwischen den Werten, die durch lineare und halb-logarithmische Extrapolation ermittelt werden, ist sehr klein. In der Praxis dürfte daher die einfacher durchzuführende lineare Extrapolation ausreichen.

Zur Festlegung des endgültigen Eichwerts verwendeten wir den durch lineare Extrapolation erhaltenen Wert. Von dieser Regel wurde abgegangen, wenn der Mittelwert größer als der extrapolierte Wert war. Wir benutzten dann den Mittelwert. Die Abweichungen der auf diese Weise ausgewählten Eichwerte von den Sollwerten sind in Tabelle 5 durch Unterstreichen gekennzeichnet.

4. Energieabhängigkeit: Tabelle 5 zeigt, daß unsere Eichwerte in der Regel kleiner als die Sollwerte sind. Dabei ist die Tendenz zu erkennen, daß die negativen Abweichungen vom Sollwert mit steigender  $\beta$ -Maximalenergie kleiner werden. In Abbildung 10 ist diese Abhängigkeit für die von uns ausgewählten Eichwerte graphisch dargestellt worden. Daraus ist zu ersehen, daß für Nuklide mit  $\beta$ -Maximalenergien von mehr als 200 keV befriedigende Übereinstimmung mit dem Sollwert zu erwarten ist.

### 3. Literatur

- 1 NSS Rep. Nr. 24 (1958)  
Measurements and standards of radioactivity
- 2 Metrology of Radionuclides  
IAEA Wien (1960)
- 3 Astin, A.V., Bullard, E.C., Lewis, W.B.  
International comparisons of radioactivity standards  
Science 123, 895 (1956)
- 4 Astin, A.V., Bullard, E.C., Lewis W.B.  
International comparisons of radioactivity standards  
Nature 177, 12 (1956)
- 5 Baker, W.H., Curtis, M.L., Gnagey, L.B., Heyd, J.W., Stanton, J.S.  
Very wide-range absorption counting system  
Nucleonics 13, (2), 40 (1955)
- 6 Baptista, A.M.  
On absolute measurements of  $\beta$ -emitting radionuclides  
Metrology of radionuclides, 201 (1960)
- 7 Barreau, P., Léger, P., Moreau, J., Prugne, P.  
Préparation de films minces de formvar, utilisés comme supports  
de couches métalliques, en physique nucléaire  
Journ. Phys. et Rad. 15, Suppl. No 1, 4A (1954)
- 8 Basson, J.K., Steyn, J.  
Absolute  $\alpha$ -standardization with liquid scintillators  
Proc. Phys. Soc. 67, 297 (1954)
- 9 Becker, L.C., Tandon, G.K., Jobes, F.C., McIntyre, J.A., Watts, T.L.  
Notes on the uniformity of commercial foils  
Nucl. Instr. and Meth. 21, 298 (1963)
- 10 Beckmann, W.  
Zum  $\beta$ -Zerfall des natürlichen Aktiniums: Zerfallsschema und  $\beta$ -  
Spektrum  
Z. Phys. 142, 585 (1955)
- 11 Beckmann, W., Huster, E.  
Ein  $4\pi$ -Proportionalzählrohr zur Untersuchung nichtflüchtiger,  
energiearmer  $\beta$ -Strahler mit komplexem Zerfallsschema  
Z. Naturf. 10a, 85 (1955)
- 12 Beers, Y.  
A precision method of measuring Geiger counter resolving times  
Rev. Sci. Instr. 13, 72 (1942)
- 13 Bertolini, G., Terracini, O.  
Standardization of  $\alpha$  and  $\beta$  emitters by  $4\pi$  counter. Part I. The counter  
Rep. CNI-15 (1959)
- 14 Bertolini, G., Segre, G., Terracini, O.  
Self-absorption in sources of  $\beta$  emitters  
Rep. EUR 338.e (1963)

- 15 Bresesti, M., Girardi, F., Segre, G., Terracini, O.  
Utilizzazione di copolimeri cloro-acetovinilici nella preparazione di film sottili da usari in contatori  $4\pi$   
Rep. CNI-2 (1958)
- 16 Brinkmann, G.A.  
Standardization of radioisotopes  
Diss. Univ. Amsterdam (1961)
- 17 Brown, F., Watt, D.E.  
An intercomparison of  $4\pi\beta$  proportional counting techniques in the UK, USA and Canada  
Rep. AWRE-O-28/61 (1961)
- 18 Bruninx, E., Rudstam, G.  
Electro-spraying: a method of making samples for  $\beta$ -counting allowing accurate correction for self-scattering and self-absorption  
Nucl. Instr. Meth. 13, 131 (1961)
- 19 Burton, L.K., Trott, N.G.  
The design and applications of a demountable  $4\pi$  Geiger-Müller counter  
Int. J. Appl. Rad. Isot. 8, 20 (1960)
- 20 Campan, J.L., Cottin, A.  
Compteur  $4\pi$  de particules  $\beta$  pour la mesure absolue de l'activité des détecteurs. Application aux détecteurs de soufre  
Rep. CEA-2255 (1963)
- 21 Campion, P.J.  
The standardization of radioisotopes by the  $\beta\gamma$ -coincidence method using high efficiency detectors  
Int. J. Appl. Rad. Isot. 4, 232 (1959)
- 22 Campion, P.J., Taylor, J.G.V., Merritt, J.S.  
The absolute counting of nuclides decaying by  $\beta$ -emission only  
Metrol. of Radionucl. 227 (1960)
- 23 Campion, P.J., Taylor, J.G.V., Merritt, J.S.  
The efficiency tracing technique for eliminating self-absorption errors in  $4\pi\beta$ -counting  
Int. J. Appl. Rad. Isot. 3, 8 (1960)
- 24 Carswell, D.J., Milsted, J.J.  
An new method for the preparation of thin films of radioactive material  
J. Nucl. Energy 4, 51 (1957)
- 25 Cohen, R.  
Sur un type de compteur permettant la mesure absolue du nombre de désintégrations se produisant dans une source radioactive  $\beta$   
Compt. Rend. 229, 356 (1949)
- 26 Cohen, R.  
Mesure absolue d'activités  $\beta$  et application à la détermination des densités neutroniques  
Ann. de Phys. (12) 7, 185 (1952)
- 27 Colomer, J., Valentin, M.  
Ensemble de mesure en géométrie  $4\pi$  pour échantillons radioactifs de faible activité  $\beta$   
Rep. CEA 2182 (1962)

- 28 Eichelberger, J.F. (Herausgeber)  
Rep. MLM-1117 (1961)
- 29 Eichelberger, J.F. (Herausgeber)  
 $4\pi$ -counting  
Rep. MLM-1118 (1961)
- 30 Ellgering, H.  
Privatmitteilung (1962)
- 31 Erdtmann, G.  
Zur Absolutzählung von  $\beta$ -Strahlern mit flüssigen Szintillatoren  
und mit der  $\beta\gamma$ -Koinzidenzmethode  
Diss. Univ. Mainz (1963)
- 32 Fry, L.M., Overman, R.T.  
The preparation of very thin plastic films  
Rep. AECD-1800 (1948)
- 33 Gadda, F.  
Tecniche, apparecchiature e dati sperimentali per l'analisi  
chimica e radiochimica  
Rep. CISE-85 (1961)
- 34 Geese-Bähnisch, I.  
Zum  $\beta$ -Zerfall des Rubidiums 87  
Z. Physik 142, 565 (1955)
- 35 George, G.G., Thomas, A.O., Watt, D.E.  
Absolute counting of Ru-103  
J. Inorg. Nucl. Chem. 23, 1 (1961)
- 36 Gorsuch, T.T., Jenkins, D.J., Ludbrook, C.A.  
Use of complex ions in the efficiency tracing method for the  
standardization of pure  $\beta$ -emitting nuclides  
Nature 199, 368 (1963)
- 37 Gray, L.H.  
General principles of assay and standardization of radioactive  
isotopes  
Brit. Med. Bull. 8, 115 (1952)
- 38 Green, D.W.  
On making thin "Vinylite" VYNS film  
J. Sci. Instr. 38, 333 (1961)
- 39 Grimeland, B.  
The scintillation counter as a device for absolute measurements,  
and for determination of neutron energies  
Rep. JENER No. 12 (1956)
- 40 Grimeland, B.  
Absolute counting of  $\beta$ -particles by means of a plastic scintillator  
Int. J. Appl. Rad. Isot. 4, 116 (1958/59)
- 41 Grinberg, B., Le Gallic, Y.  
On the absolute measurement of  $\beta$ -emitters with a  $4\pi$ -counter  
A/Conf. 15/P/1208 (1958)

- 42 Gunnink, R., Colby, L.J.Jr., Cobble, J.W.  
Absolute  $\beta$ -standardization using  $4\pi\beta\gamma$ -coincidence techniques  
Anal. Chem. 31, 796 (1959)
- 43 Hallden, N.A., Fisenne, I.M.  
Minimizing self-absorption in  $4\pi\beta$ -counting  
Int. J. Appl. Rad. Isot. 14, 529 (1963)
- 44 Hamilton, E.  
Storage of standard solutions in polythene bottles  
Nature 193, 200 (1962)
- 45 Harley, J.H., Hallden, N.A., Fisenne, J.M.  
Storage of standardized radioactive solutions  
Nature 197, 1230 (1963)
- 46 Hawkings, R.C., Merritt, W.F., Craven, J.E.  
The maintenance of radioactive standards with the  $4\pi$  proportional  
counter  
Rep. AECL-43 (1952)
- 47 Haxel, O., Houtermans, F.G.  
Gleichzeitige Emission von zwei Elektronen beim radioaktiven  
Zerfall des Rubidium  
Z. Physik 124, 705 (1948)
- 48 Hellström, S., Brune, D.  
Determination of the absolute disintegration rate of Cs-137-  
sources by the tracer method  
Rep. AE-112 (1963)
- 49 Hogrebe, K.  
The absolute measurement of the radioactivity of gases  
Metrology of Radionuclides 301 (1960)
- 50 Houtermans, F.G., Meyer-Schützmeister, L., Vincent, D.H.  
Absoluteichungen energiereicher  $\beta$ -Strahler mit dem  $4\pi$ -Zählrohr  
Z. Physik 134, 1 (1952)
- 51 Huster, E., Rausch, W.  
Zur Herstellung sehr dünner elektrisch leitender Präparatunter-  
lagen für absolute  $\beta$ -Zählung  
Nucl. Instr. Meth. 3, 213 (1958)
- 52 Jannez, M., Le Gallic, Y., Thénard, M.  
Préparation et propriétés des films minces utilisés dans les  
déterminations d'activité au compteur  $4\pi$   
Rep. CEA 914 (1958)
- 53 Johannesson, J.K.  
The preparation of thin films of VYNS Resin for  $4\pi\beta$ -counting  
J. Sci. Instr. 39, 390 (1962)
- 54 Keith, R.L.G.  
Storage of standardized radioactive solutions  
Nature 196, 500 (1962)
- 55 Kohman, T.P.  
Measurements techniques of applied radiochemistry  
Anal. Chem. 21, 352 (1949)



- 56 Kramer, P., de Ridder, J., Blok, J.  
A double proportional counter for absolute measurements on  
low energy photons and electrons  
Nucl. Instr. Meth. 15, 289 (1962)
- 57 Krüger, G.  
Aufbau einer Meßanordnung zur  $4\pi$ -Zählung radioaktiver Isotope  
Exp. Techn. Physik 6, 109 (1958)
- 58 Krüger, G.  
Verwendung von VYNS-Folien im  $4\pi$ -Durchflußzähler  
Exp. Techn. Physik 6, 114 (1958)
- 59 Landaud, G.  
Calcul d'une fonction de corrélation pour l'étude d'un temps mort  
de détecteur  
Compt. Rend. 256, 1733 (1963)
- 60 Lange, J.  
Absoluteichung nach der  $4\pi$ -Methode unter Benutzung dicker  
Präparatträgerfolien  
Arbeitsbericht KFK-IRC 4 (1963)
- 61 Langer, L.M.  
Note on the preparation of  $\beta$ -ray sources  
Rev. Sci. Instr. 20, 216 (1949)
- 62 Le Gallic, Y.  
Mesure absolue de l'activité des émetteurs  $\beta$  au compteur  $4\pi$   
Rep. CEA-1229 (1960)
- 63 Le Gallic, Y., Thénard, M.  
Sur une méthode de réduction de l'autoabsorption dans les  
mesures absolues  $\beta$ , au compteur  $4\pi$   
Compt. Rend. 244, 2909 (1957)
- 64 Leistner, M.  
Der absolute Wirkungsgrad einer Zählrohrmessung zur Absolut-  
eichung radioaktiver Isotope und für andere quantitative Unter-  
suchungen  
Z. Physik 141, 463 (1955)
- 65 Leistner, M.  
 $4\pi$ -Zähler und Messungen zur Absolutbestimmung geringer spezi-  
fischer Aktivitäten energiearmer Strahler  
Z. Angew. Physik 8, 331 (1956)
- 66 Leistner, M., Schindler, G., Modes, D.  
Standardisierung am Institut für angewandte Radioaktivität  
I. Absolute Zählmethoden  
Kernenergie 2, 309 (1959)
- 67 Mann, W.B.  
The preparation and maintenance of standards of radioactivity  
Int. J. Appl. Rad. Isot. 1, 3 (1956/57)
- 68 Mann, W.B., Seliger, H.H.  
Refinements in radioactive standardization by  $4\pi$   $\beta$  counting  
J. Res. Nat. Bur. Stand. 50, 197 (1953)

- 69 Mann, W.B., Seliger, H.H.  
The efficiency of  $4\pi$ -crystal-scintillation counting  
part 2. Deadtime and coincidence corrections  
J. Res. Nat. Bur. Stand. 57, 257 (1956)
- 70 Mann, W.B., Seliger, H.H.  
Preparation, maintenance, and application of standards of  
radioactivity  
NBS-Circular 594 (1958)
- 71 Manov, G.G.  
Standardization of radioactive sources  
Ann. Rev. Nucl. Sci. 4, 51 (1954)
- 72 Martin, G.R.  
The estimation of the resolving time of a counting apparatus  
Nucl. Instr. Meth. 13, 263 (1961)
- 73 Martin, T.C., Green, O.E.  
Improved  $4\pi$ -proportional gas flow counter  
Rev. Sci. Instr. 29, 1147 (1958)
- 74 Martinsson, K.  
Absolute measurements with a  $4\pi$ -counter  
Rep. AE-5 (1958)
- 75 Meister, H.  
Die Selbstabsorption der  $\beta$ -Strahlung bei Messungen mit dem  $4\pi$ -Zähl-  
rohr  
Z. Naturf. 13a, 722 (1958)
- 76 Merritt, J.S., Taylor, J.G.V., Campion, P.J.  
Self-absorption in sources prepared for  $4\pi$   $\beta$ -counting  
Canad. J. Chem. 37, 1109 (1959)
- 77 Merritt, J.S., Taylor, J.G.V., Merritt, W.F., Campion, P.J.  
The absolute counting of sulfur-35  
Anal. Chem. 32, 310 (1960)
- 78 Meyer-Schützmeister, L., Vincent, D.H.  
Absoluteichungen energiearmer  $\beta$ -Strahler mit dem  $4\pi$ -Zählrohr  
Z. Physik 134, 9 (1952)
- 79 Michelson, D., Richardson, H.O.W.  
A note on making thin  $\beta$ -ray sources by electro-static spraying  
Nucl. Instr. Meth. 21, 355 (1963)
- 80 Modes, D.  
Absolutbestimmung der Aktivität energiearmer  $\beta$ - und Elektronen-  
einfangstrahler mit Gaszählrohren  
Diss. Univ. Leipzig (1963)
- 81 Modes, D.  
Wandloses Proportionalzählrohr zur Absolutbestimmung der Aktivität  
energiearmer  $\beta$ - und E-Einfangstrahler  
Monatsber. d. Dtsch. Akad. d. Wiss. Berlin 4, 363 (1962)

- 82 Parker, W., de Croes, M., Sevier Jr. K.  
Some methods in the preparation of radioactive materials for  
use in  $\beta$ -spectroscopy  
Nucl. Instr. Meth. 7, 22 (1960)
- 83 Pasternak, M., Ben-David, G.  
Description and operation of a  $4\pi$   $\beta$ -counter  
Rep. IA-713 (1962)
- 84 Pate, B.D.  
Disintegration-rate determination by  $4\pi$ -counting  
Metrology of Radionuclides 163 (1960)
- 85 Pate, B.D., Yaffe, L.  
A new material and techniques for the fabrication and measurement  
of very thin films for use in  $4\pi$ -counting  
Canad. J. Chem. 33, 15 (1955)
- 86 Pate, B.D., Yaffe, L.  
Disintegration-rate determination by  $4\pi$ -counting. Part I  
Canad. J. Chem. 33, 610 (1955)
- 87 Pate, B.D., Yaffe, L.  
Disintegration-rate determination by  $4\pi$ -counting  
Part II. Source-mount absorption correction  
Canad. J. Chem. 33, 929 (1955)
- 88 Pate, B.D., Yaffe, L.  
Disintegration-rate determination by  $4\pi$ -counting  
Part III. Absorption and scattering of  $\beta$ -radiation  
Canad. J. Chem. 33, 1656 (1955)
- 89 Pate, B.D., Yaffe, L.  
Disintegration-rate determination by  $4\pi$ -counting  
Part IV. Self-absorption correction: General method and  
application to Ni-63  $\beta$ -radiation  
Canad. J. Chem. 34, 265 (1956)
- 90 Perry, W.E.  
Standardisierung der Radioaktivität im National Physical  
Laboratory (England)  
Strahlentherapie 102, 370 (1957)
- 91 Perry, W.E., Mann, W.B.  
International comparisons of radioactivity standards  
IXth International Congress of Radiology, Vol. 2, 1338 (1961)  
G. Thieme Verlag, Stuttgart
- 92 Polevoj, R.M.  
Über die Korrekturen hinsichtlich der Absorption in der Unter-  
lage eines  $4\pi$ -Zählers  
Kernenergie 4, 91 (1961)
- 93 Putman, J.L. in Siegbahn "Beta- and gamma-ray spectroscopy" (1955)  
Kap. 26, S. 823 (1955)
- 94 Putman, J.L.  
On the absolute measurement of the activity of  $\beta$ -emitters  
Rep. AERE N/R 318 (1949)

- 95 Putman, J.L.  
Absolute measurements of the activity of  $\beta$ -emitters  
Brit. J. Rad. 23, 46 (1950)
- 96 Radiochemical Centre Amersham (England)  
Techn. Bull. 63/5 (1963)
- 97 Radozewski, T., Trott, N.G.  
The absolute measurement of  $\beta$ -radioactivity by  $4\pi$ -counting  
using plastic scintillators  
Phys. Med. Biol 7, 319 (1962)
- 98 Ramthun, H.  
Absolute Aktivitätsmessungen  
Atomwirtschaft 8, 535 (1963)
- 99 Revell, R.S.M., Agar, A.W.  
The preparation of uniform plastic films  
Brit. J. Appl. Phys. 6, 23 (1955)
- 100 Rudstam, S.G.  
Measuring detector deadtimes accurately  
Nucleonics 19, (12) 62 (1961)
- 101 Sawyer, G.A., Wiedenbeck, M.L.  
Decay constants of K-40  
Phys. Rev. 79, 490 (1950)
- 102 Schulze, W.  
Zur Totzeit-Bestimmung eines GM-Zählrohres nach der Zweiquellen-  
Methode  
Z. Elektrochem. 64, 1089 (1960)
- 103 Seliger, H.H., Cavallo, L.  
The absolute standardization of radioisotopes by  $4\pi$ -counting  
J. Res. Nat. Bur. Stand. 47, 41 (1951)
- 104 Seliger, H.H., Schwebel, A.  
Standardization of  $\beta$ -emitting nuclides  
Nucleonics 12 (7) 54 (1954)
- 105 Seliger, H.H., Mann, W.B., Cavallo, L.M.  
Average energy of sulfur-35  $\beta$ -decay  
J. Res. Nat. Bur. Stand. 60, 447 (1958)
- 106 Simpson Jr., J.A.  
Four pi solid angle G.M. counters  
Rev. Sci. Instr. 15, 119 (1944)
- 107 Sinclair, W.K., Trott, N.G., Belcher, E.H.  
The measurement of radioactive samples for clinical use  
Brit. J. Radiol. 27, 565 (1954)
- 108 Slätis, H. in Siegbahn "  $\beta$ - and  $\gamma$ -ray spectroscopy" (1955)  
Kap. 8, S. 259
- 109 Smith, D.B.  
 $4\pi$ -Geiger counters and counting techniques  
Rep. AERE I/R 1210 (1953)

- 110 Smith D.B.  
Absolute radioactivity measurements with  $4\pi$  Geiger-Müller-counters  
Rep. AERE I/R 1527 (1954)
- 111 Smith, C.C., Seliger, H.H., Steyn, J.  
The efficiency of  $4\pi$ -crystal-scintillation counting. Part I  
Experimental techniques and results.  
J. Res. Nat. Bur. Stand. 57, 251 (1956)
- 112 Stanton, J.S., Heyd, J.W.  
The preparation of plastic and metallic absorbers  
Rep. MLM-858 (1953)
- 113 Steyn, J.  
Absolute standardization of  $\beta$ -emitting isotopes with a liquid  
scintillation counter  
Proc. Phys. Soc. A69, 865 (1956)
- 114 Steyn, J. Haasbroek, F.J.  
The application of internal liquid scintillation counting to  
a  $4\pi\beta\gamma$ -coincidence method for the absolute standardization of  
radioactive nuclides  
A/Conf. 15/P/1104 (1958)
- 115 Suzor, F. Charpak, G.  
Etude des impulsions en coincidence données dans un compteur  
 $4\pi$  par le radioélément P-32  
Compt. Rend. 234, 720 (1952)
- 116 Vuccino, S.  
Préparation et étude de quelques films minces de hauts polymères  
utilisés en physique nucléaire  
J. Phys. Rad. 13, 543 (1952)
- 117 Weiss, C.F.  
Radioaktive Standardpräparate  
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1958)
- 118 Williams, A., Campion, P.J.  
Measurement of the  $\gamma$ -sensitivity of a  $4\pi\beta$ -counter  
Int. J. Appl. Rad. Isot. 14, 533 (1963)
- 119 Withnell, R.  
A  $4\pi$  proportional counter suitable for  $4\pi\beta\gamma$  coincidence  
counting and routine use  
Nucl. Instr. Meth. 14, 279 (1961)
- 120 Yaffe, L.  
Preparation of thin films, sources and targets  
Ann. Rev. Nucl. Sci. 12, 153 (1962)
- 121 Yaffe, L., Fishman, J.B.  
Self-absorption studies with a  $4\pi\beta$ -proportional flow counter  
Metrology of Radionuclides, S. 185 (1960)
- 122 Yaffe, L., Fishman, J.B.  
Disintegration-rate determination by  $4\pi$ -counting  
Part V. Further studies on absorption and scattering of  $\beta$ -radiation  
Canad. J. Chem. 38, 1113 (1960)

Tabelle 1  $4\pi$ -Eichungen bei verschiedenem Säure- und Trägergehalt der Eichlösung

Die Lösung enthält:			Meßergebnis:	
Radionuklid	Säuregehalt	Träger ( $\mu\text{g/g}$ Lösung)	Zahl der Präparate	Fehler <sup>+) (%</sup>
Sr-90 Y-90 i. Gleichgew.	ohne	ohne	4	$\pm 4,1$
	0,1 n $\text{HNO}_3$	ohne	4	$\pm 1,2$
	1 n $\text{HNO}_3$	ohne	5	$\pm 0,3$
	0,1 n $\text{HCl}$	24,6 Sr 43,7 Y	5	$\pm 0,3$
Cs-137	ohne	ohne	4	$\pm 2,3$
	1 n $\text{HCl}$	20 Cs	4	$\pm 0,18$

+) Der angegebene Fehler ist der mittlere prozentuale Fehler des Mittelwertes der Meßserie

Tabelle 2 Folien für  $4\pi$ -Eichungen

Substanz	Eigenschaften <sup>+</sup>		Literatur über Herst. u. Benutzung der Folien
	mech.	chem.	
Formvar (Polyvinylformal)	+	-	5, 7, 10, 32, 34, 51, 52, 82, 99, 112
Zapon	-	+	11, 32, 61
Polystyrol	-	+	32, 52
Kombinationen von Formvar + Zapon und Formvar + Polystyrol	+	+	32, 46, 94, 103
Cellulosenitrat / -acetat	+	+	1. S. 138, 50, 52, 105, 109, 110
Nylon (Polyamid)	+	+	33
VIN W (Polyvinylchlorid)	+	+	14
VYNS (Polyvinylchlorid + -acetat)	+	+	13, 15, 17, 21, 33, 38, 52, 58, 85, 86, 98, 119
Aluminium	-	-	6, 17, 19, 63, 74, 110

+) + gute Eigenschaften  
- schlechte Eigenschaften

Tabelle 3 Bestimmung der Selbstabsorption nach der Tracermethode

Eichnuklid	Halbwertszeit		Tracer	E $\beta$ max (MeV)	Halbwertszeit	E $\beta$ max (MeV)	Halbwertszeit	Verbindung	Literatur
	E $\beta$ max (MeV)	Halbwertszeit							
Br-82	0,444	36 h	Ce-141	0,440	32,5 d			CeBr <sub>3</sub>	22, 23, 77
Br-82	0,444	36 h	Fe-59	0,271	45 d			FeBr <sub>3</sub>	22, 23
Br-82	0,444	36 h	Lu-177	0,178	6,8 d			LuBr <sub>3</sub>	22, 23, 77
Na-24	1,39	15,4 h	Br-82	0,444	36 h			NaBr	22, 23, 77
Na-24	1,39	15,4 h	Na-22	0,54	2,6 a				22, 23
Fe-59	0,460	45 d	Fe-59	0,271	45 d				22, 23
S -35	0,167	87 d	Co-60	0,31	5,27 a			CoSO <sub>4</sub>	22, 77
S -35	0,167	87 d	Lu-177	0,178	6,8 d			Lu <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	22, 77
Cs-137	0,51 (94 %)	30 a	Br-82	0,444	36 h			CsBr	48
P -32	1,71	14,3 d	Na-24	1,39	15,4 h			NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	22

Tabella 4    Verwendete Eichlösungen

Lösg. Nr.	Nuklid	E $\beta$ max (MeV)	Halbwertszeit	Herkunft <sup>1)</sup>	Geichtete Lösung		Lösungsbestandteile <sup>4)</sup>
					Spez. Akt. <sup>2)</sup> ( $\mu\text{c/g}$ Lös.)	Fehler	
1 a	S-35	0,167	89,0 d	IAEA	24,9	$\pm 2 \%$	31.10.63 20 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 n HCl
2 a	Tc-99	0,292	2,12·10 <sup>5</sup> a	RCA	11,65 (TR)	3 %	16. 9.63 700 Tc als K <sub>2</sub> TcO <sub>4</sub> 0,01 n NH <sub>4</sub> OH 0,1 % Formalin
3 a	Tc-99	0,292	2,12·10 <sup>5</sup> a	IL	1,35	$\pm 3 \%$	Okt. 63 79 Tc als NH <sub>4</sub> TcO <sub>4</sub> 1 n NH <sub>3</sub>
4 a	Sr-90	0,544 (2,27 Y-90)	28 a	IL	1,056 <sup>3)</sup>	$\pm 3 \%$	13 Sr als SrCl <sub>2</sub> 13 Y als YCl <sub>3</sub>
5 a	Cs-137	0,514 (94%) 1,18 (6 %)	30,0 a	IAEA	10,10 (TR)	$\pm 2 \%$	12.12.63 10 CsCl 0,1 n HCl
6 a	Ru-103	0,10 (7 %) 0,212 (89%) 0,39 (1 %) 0,71 (3 %)	40 d	RCA	71,6 (K)	2,7 %	17.12.63 475 Ru als RuCl <sub>3</sub> 25 Rh als RhCl <sub>3</sub> 0,1 n HCl 0,1 % Formalin

- 1) IAEA = International Atomic Energy Agency, Wien; IL = Isotopenlabor des Kernforschungszentrums Karlsruhe;  
RCA = The Radiochemical Centre, Amersham, England
- 2) Verfahren, nach dem die Eichung durchgeführt wurde: Tr =  $4\pi\beta$  + Tracermethode; K =  $4\pi\beta\gamma$ -Koinzidenzmethode
- 3) für: Sr-90 + Y-90 im radioaktiven Gleichgewicht (Mittelwert aus 2 Eichungen)
- 4) in  $\mu\text{g/g}$  Lösung, wenn nicht anders angegeben



Tabelle 5 Meßergebnisse

Lsg. Nr.	Verdünnungsfaktor <sup>1)</sup>	Absolute Aktivität (µc/g Lösg)	Lösungsbestandteile <sup>2)</sup>	Zahl der Meßpräp.	Vergleich unserer Werte <sup>3)4)</sup> m. d. vorgeg. Eichwert	
					MW	lin. Ex. log. Ex.
1 a b c	a-b	24,9	20 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,1 n HCl 1,3 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,1 n HCl 0,13 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,1 n HCl	10 11	- 3,5	- 5,3
	b-c	1,281			- 5,7	- 3,7
		0,1284				
2 a b c	a-b	11,65	700 Tc; 0,01 n NH <sub>4</sub> OH; 0,1 % Formalin 70 Tc; 0,01 n NH <sub>4</sub> OH; 0,01 % Formalin 7 Tc; 0,01 n NH <sub>4</sub> OH; 0,001 % Formalin	6 4	- 3,7	- 1,3
	b-o	1,189			- 1,1	- 1,4
		0,1209				
3 a b	a-b	1,35	79 Tc; 1 n NH <sub>4</sub> OH 0,6 Tc; 1 n NH <sub>4</sub> OH	8 4	- 6,3	- 0,5
		0,0103			+ 0,2	+ 1,3
4 a	-	1,056	13 Sr; 13 Y; 0,01 n HCl	9	+ 0,3	+ 0,5
5 a b c	a-b	10,10	10 CsCl; 0,1 n HCl ~1,2 CsCl; 0,1 n HCl ~0,09 CsCl; 0,1 n HCl	6 8	- 2,6	- 3,0
	b-c	1,201			- 2,7	- 0,6
		0,090				
6 a b c	a-b	71,6	475 Ru; 25 Rh; 0,1 n HCl; 0,1 % Formalin 19,5 Ru; 1 Rh; 0,1 n HCl; 2 Ru; 0,1 Rh; 0,1 n HCl	8 6	- 3,4	- 1,6
	b-c	2,938			- 1,3	+ 0,2
		0,289				

1) mit Angaben der verwendeten Lösungen

2) in µg/g Lösung, wenn nicht anders angegeben

3) angegebene Werte = Abweichung in % nach:  $100 \frac{G-E}{E}$  G = unser Eichwert E = vorgegebener Eichwert

Bestimmung der Selbstabsorption: MW = Mittelwertsbildung

lin. Ex. = lineare Extrapolation

log. Ex. = halblogarithm. Extrapolation

4) unterstrichen sind die Abweichungen der ausgewählten Eichwerte vom Sollwert (s. S. 24)

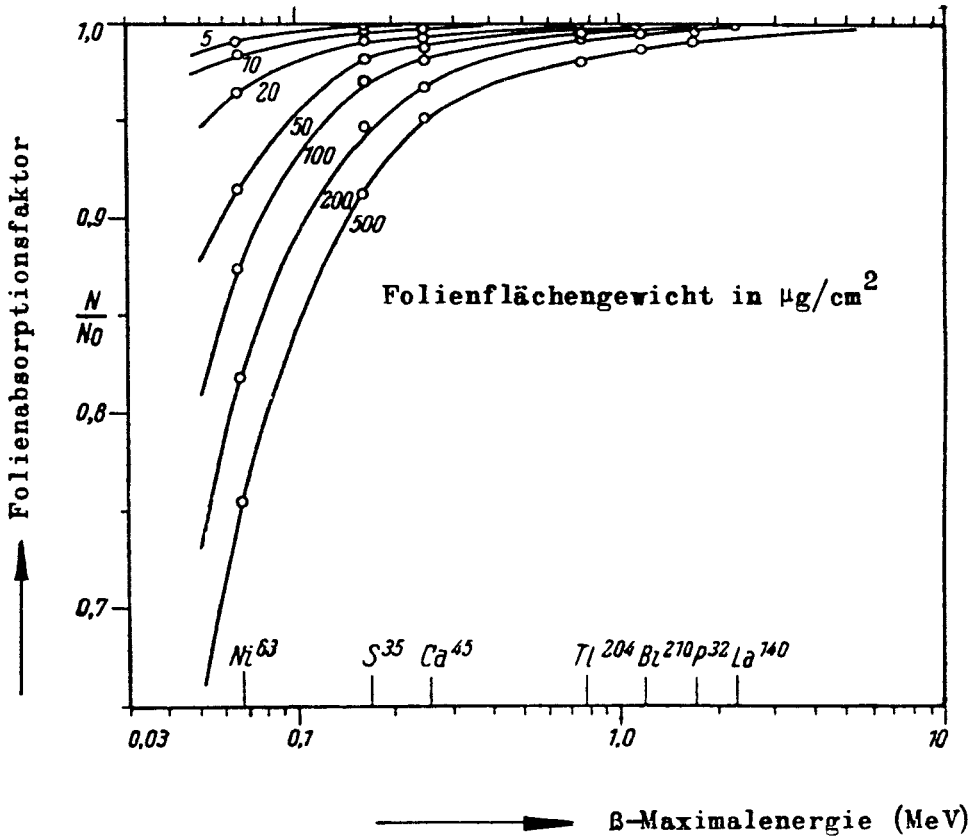


Abb. 1 Folienabsorption nach Pate und Yaffe (87)

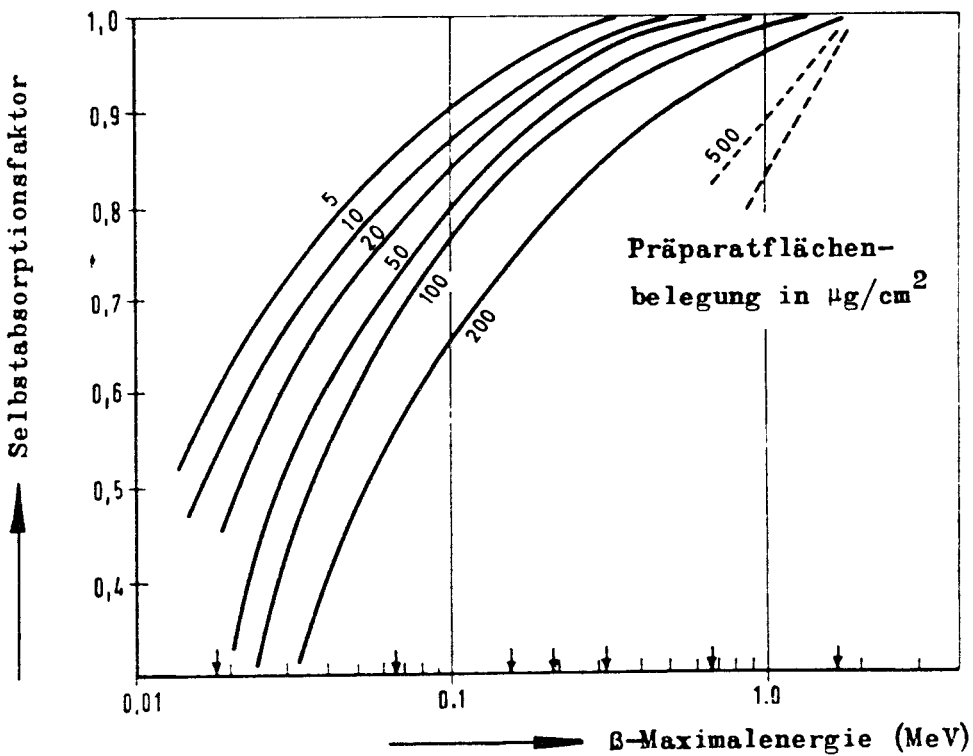
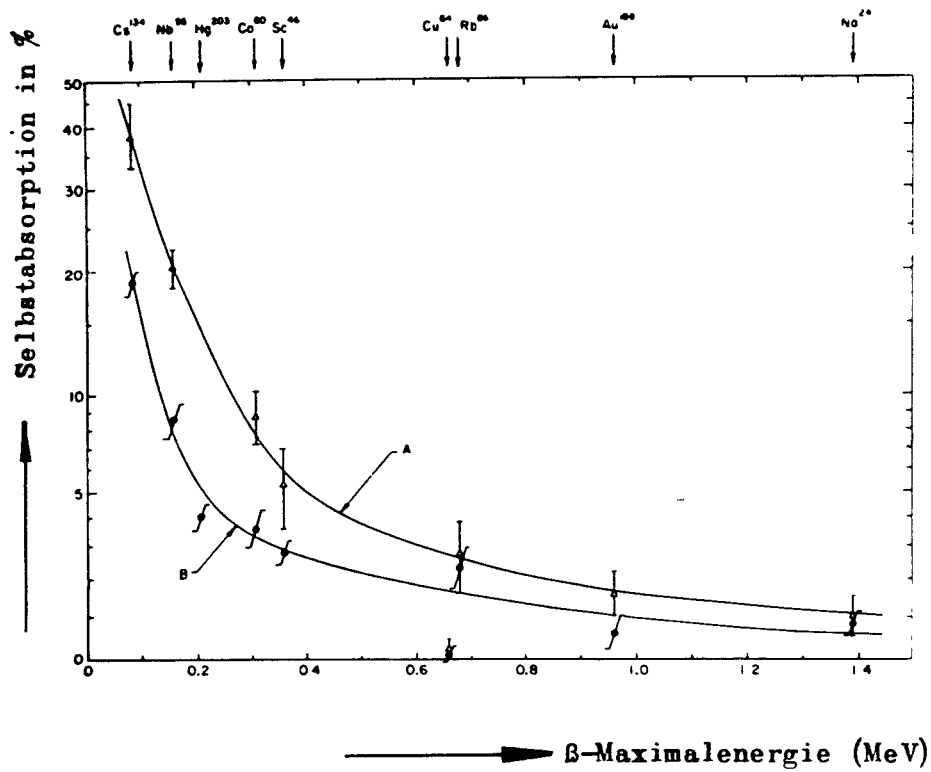


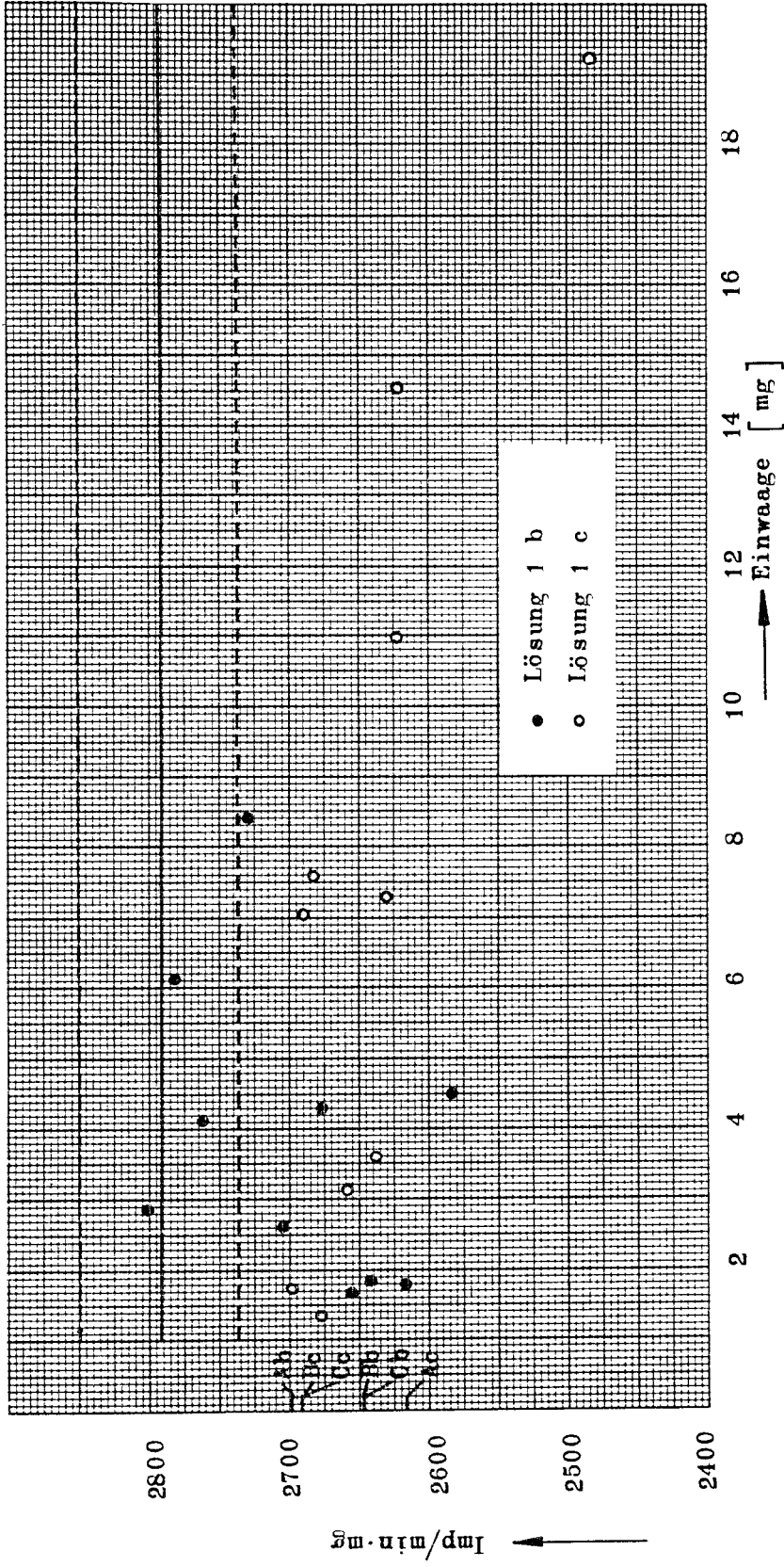
Abb. 2 Selbstabsorption für Präparate, die nach dem Destillationsverfahren hergestellt werden (nach Yaffe und Fishman (121) )



**Abb. 3** Selbstabsorption für Präparate mit einer mittleren Flächenbelegung von  $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  (nach Merritt, Taylor, Campion (76) )

Kurve A: Präparate hergestellt durch normales Eindampfen

Kurve B: Präparate hergestellt durch Eindampfen bei Gegenwart von kolloidaler Kieselsäure



**Abb 4:** Eichung von S-35

Für Abb. 4 bis 9 gilt:

- Ermittlung des Eichwertes: a, b, c = Bezeichnung der Lösungen
- A durch Mittelwertbildung
- B durch lineare Extrapolation
- C durch halblogarithmische Extrapolation

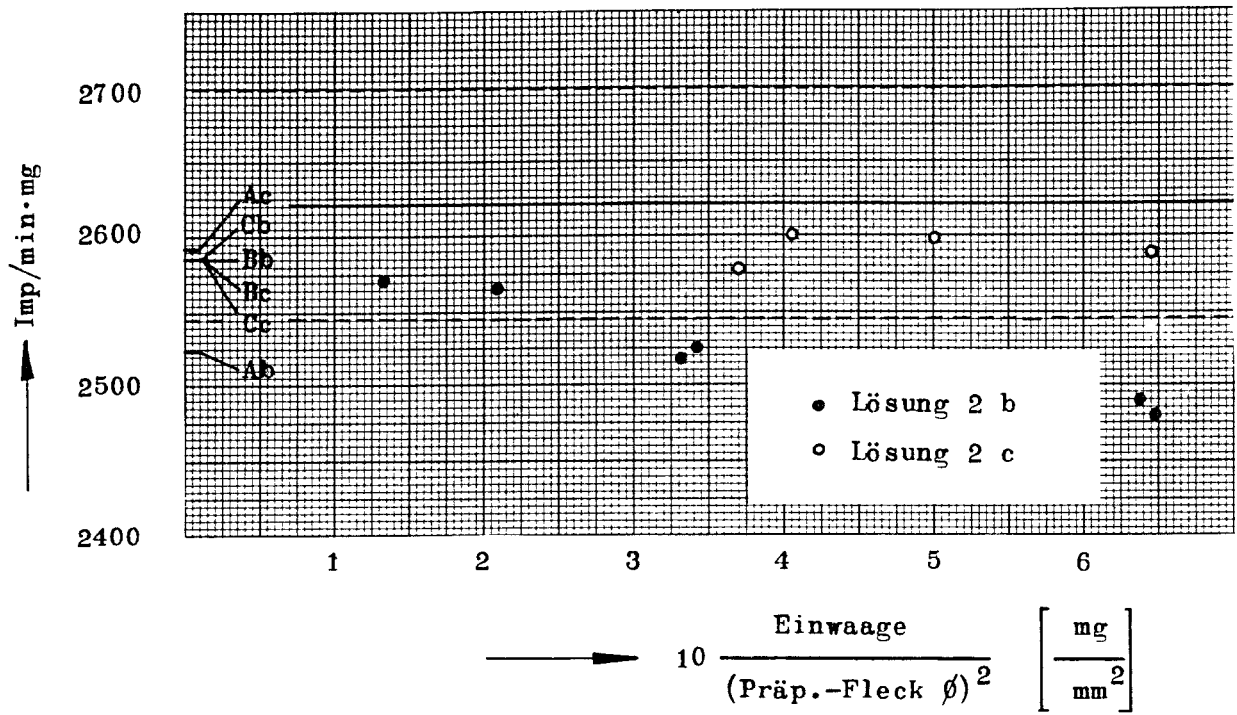


Abb. 5: Eichung von Tc-99

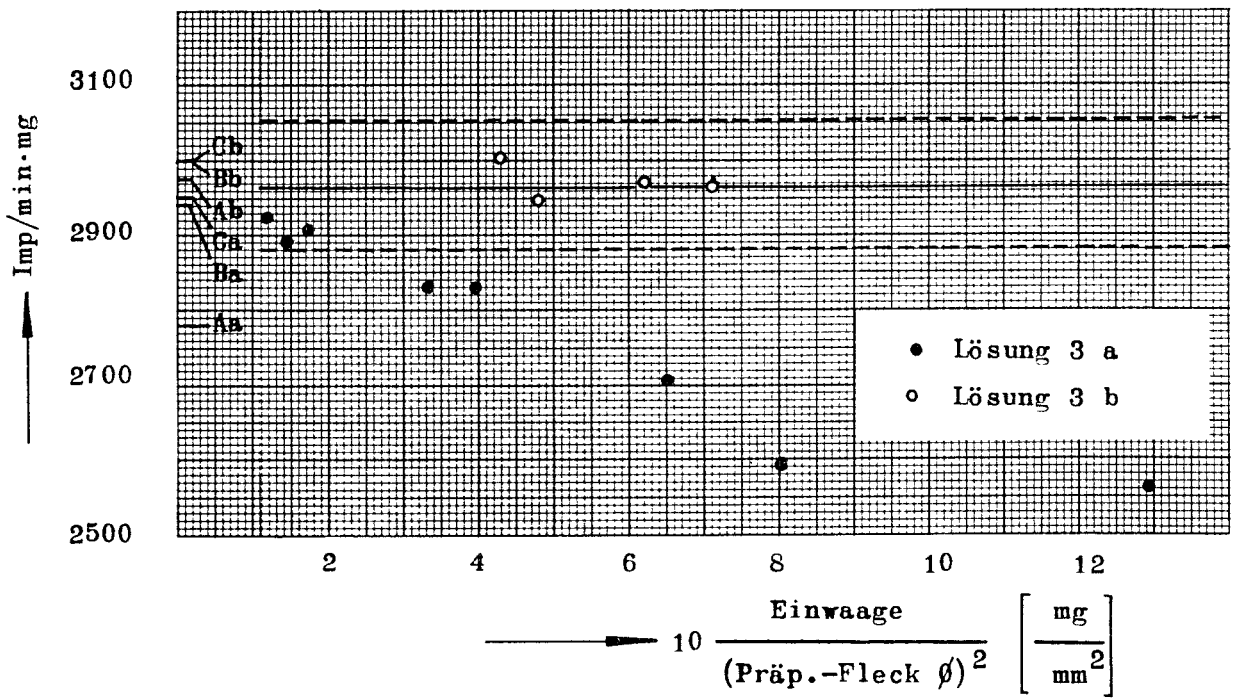


Abb. 6: Eichung von Tc-99

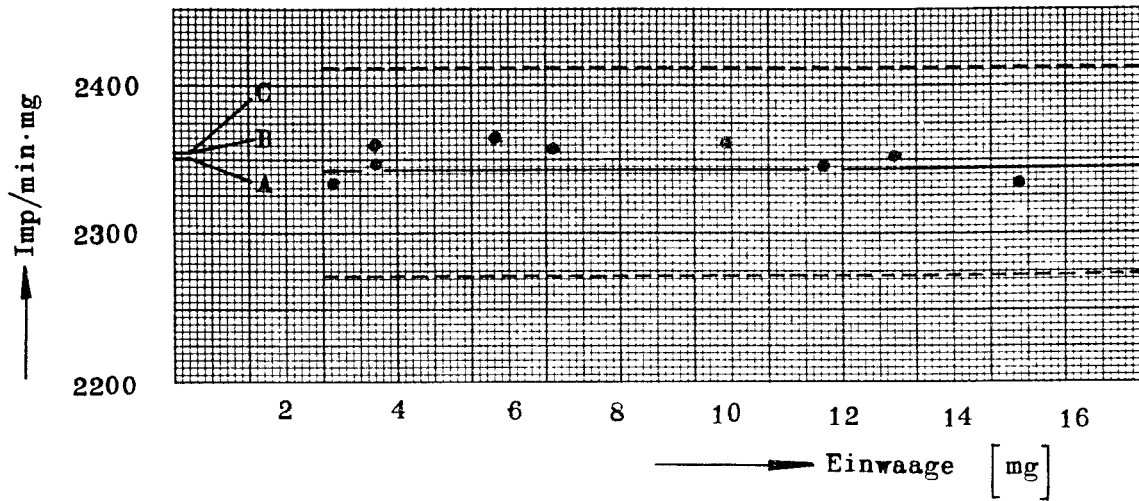


Abb. 7: Eichung von Sr-90 / Y-90

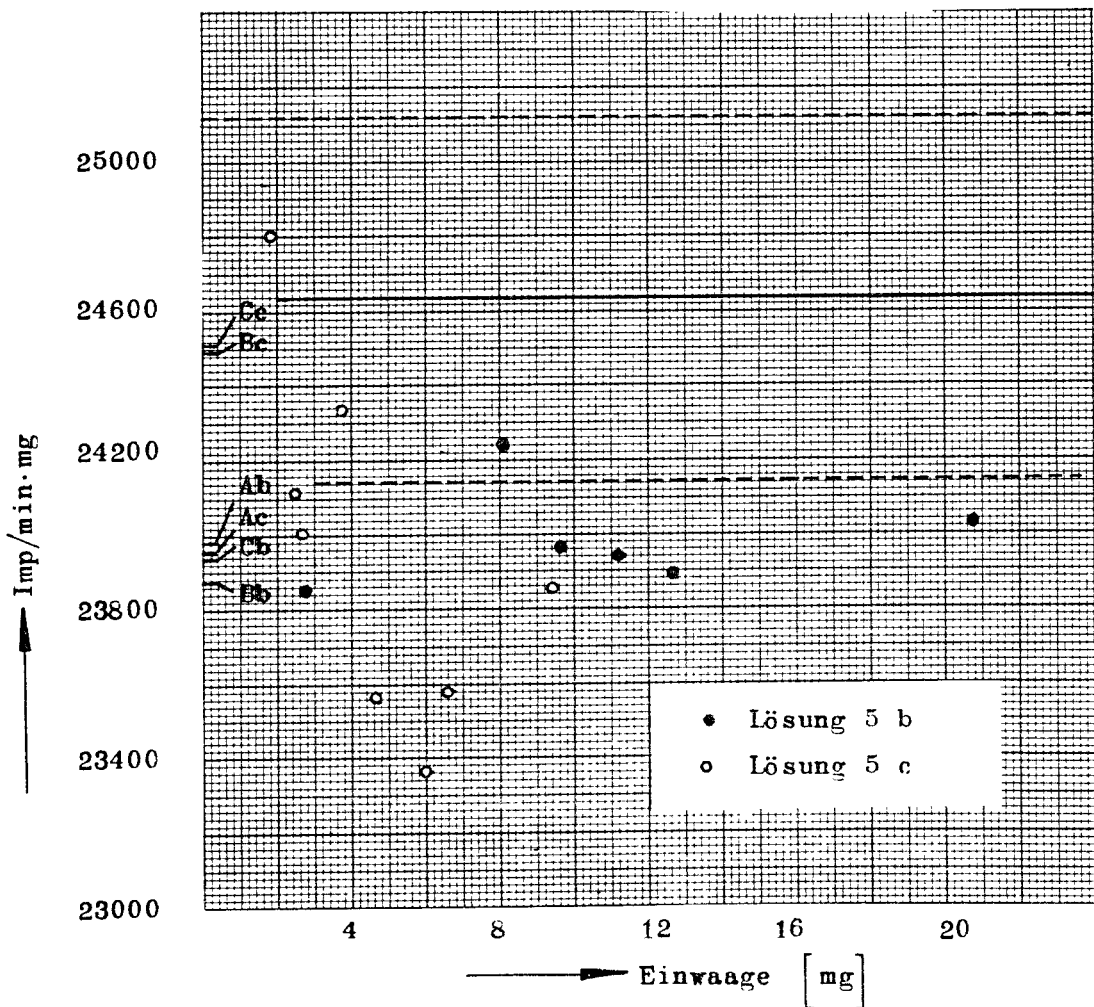


Abb. 8: Eichung von Cs-137

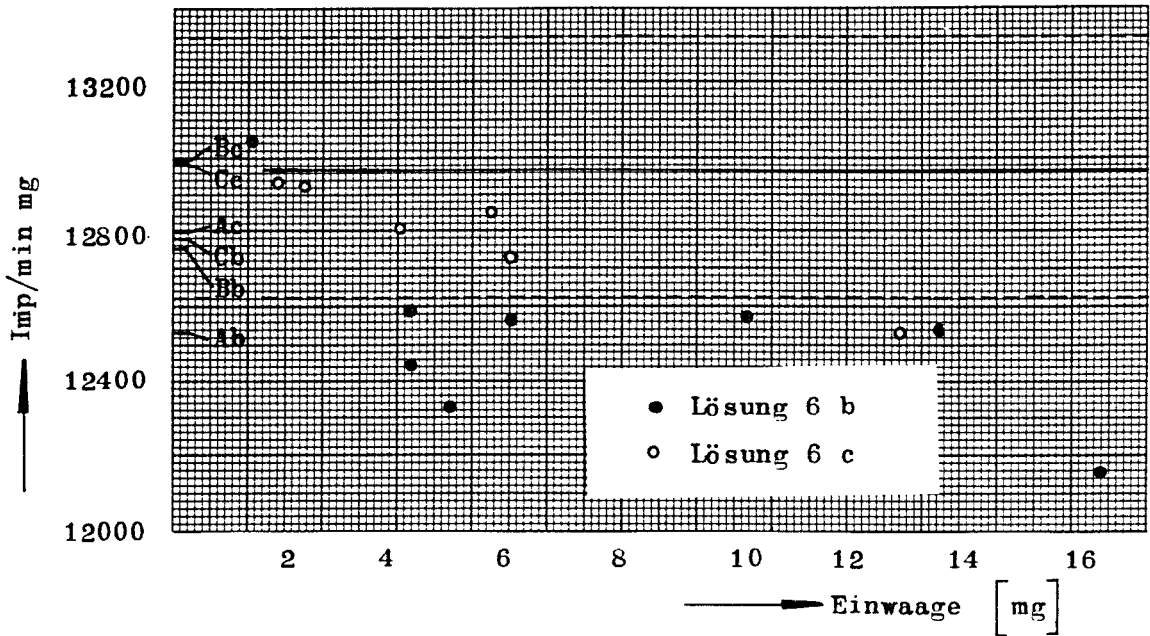


Abb. 9: Eichung von Ru-103

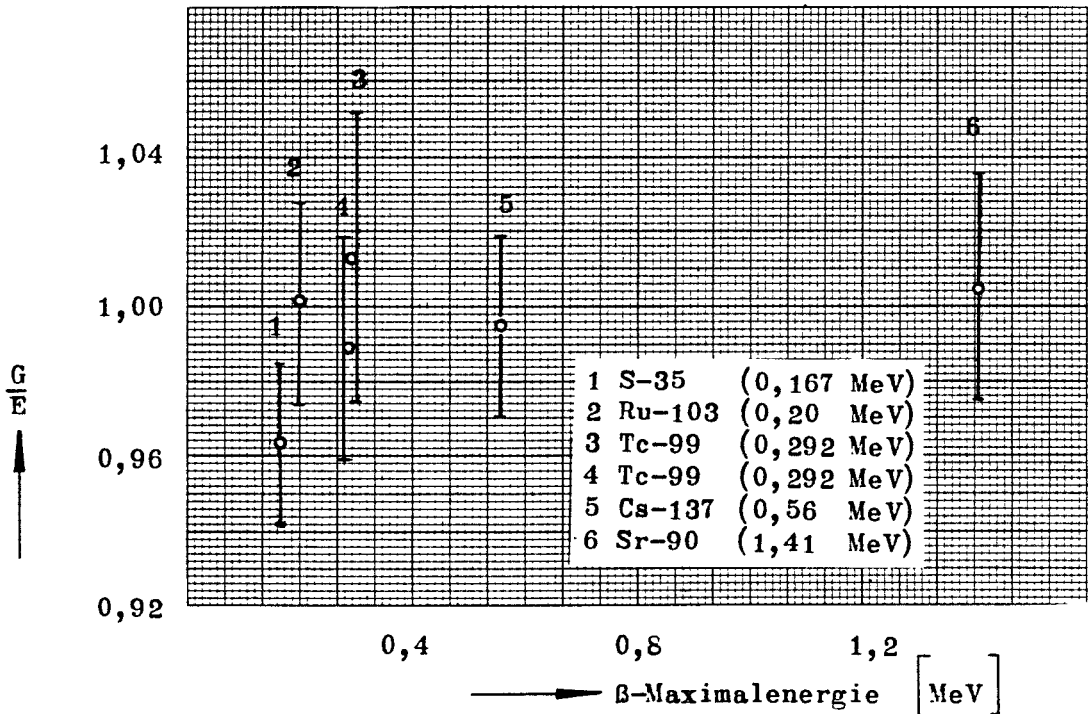


Abb. 10: Abweichungen unserer Eichwerte (G) von den Sollwerten (E)

Die eingezeichneten Standardabweichungen setzen sich zusammen aus den für E angegebenen Fehlern sowie den nur aus den experimentellen Abweichungen berechneten Standardabweichungen für G