

Erzeugung gleichmässiger Metallfilme zur Messung der weichen Betastrahlung von Zinn-121*

D. SCHMIDT, K. STARKE

Institut für Kernchemie der Universität Marburg

Department of Chemistry, University of Kentucky

Zur Messung der weichen Betastrahlung des ^{121}Sn wurden dünne Filme aus metallischem Zinn durch die Erzeugung und Zersetzung des Stannans hergestellt. Die Zinnfilme besitzen eine sehr einheitliche Stärke, haften fest an der glatten Quarzglasoberfläche und haben eine Flächendichte in der Größenordnung von 1 mg/cm^2 .

Die Aktivitätsmessung reiner weicher Betastrahler, für die beispielsweise keine Gammaenergien zusätzlich zur Messung verfügbar sind, stellt besondere Anforderungen an die Beschaffenheit der Meßpräparate [1]. Wegen der kurzen Reichweite der weichen Strahlung (Maximalenergie unter etwa $0,4 \text{ MeV}$) soll die Schichtdicke der Proben möglichst gering sein, damit nicht ein erheblicher Teil der vorhandenen Aktivität durch Selbstabsorption verloren geht. Außerdem müssen die Niederschläge sehr gleichmäßig über die gesamte Fläche der Probe verteilt sein [2]. Zur Vermeidung großer Absorptionsverluste durch Wand oder Fenster des Zählrohrs werden Innenzähler bevorzugt, für die eine elektrisch leitende Form des Präparats günstig ist, da es direkt in den Zählraum eingeführt wird.

Übersichtsarbeiten von L. Yaffe [3], W. Parker und H. Slätis [4] weisen auf die Bedeutung der Entwicklung neuer Methoden zur Herstellung dünner radioaktiver Präparate hin, da die bisher veröffentlichten Verfahren vielfach noch nicht ausreichen. Diese dünnen Präparate sind auch für die Alpha- und Betaspektrometrie und für die Messung absoluter Zerfallsraten von Alpha- und Betastrahlern wichtig [3].

Bei der Bestimmung von Zinn als Spurenelement durch Neutronenaktivierungsanalyse ist mit ziemlich niedrigen Total-Aktivitäten nach der Bestrahlung und Abtrennung zu rechnen. Dabei zeigt unter den gebildeten Isotopen der reine Betastrahler ^{121}Sn ($0,38 \text{ MeV}$ maximale β -Energie, $27,5 \text{ h}$ Halbwertszeit) die weitaus höchste Einzel-Aktivität.

Dünne Präparate aus radioaktivem Zinn wurden durch Vakuumaufdampfung [5, 6] und durch Abscheidung im elektrischen Feld [5] erzeugt. Die Vakuumaufdampfung benötigt meist einen sehr hohen Überschuss des radioaktiven Ele-

* Vorgetragen auf der Konferenz über Radiochemie in Bratislava, ČSSR, am 6.—10. September 1966.

ments, da nur ein geringer Bruchteil davon am Auffänger niedergeschlagen wird. Auch ist der hohe Siedepunkt von Zinn (2270 °C) hinderlich.

A. E. Greendale und D. L. Love [7] beschrieben ein sehr schnelles Verfahren zur Abtrennung von Radiozinn, das über die Erzeugung von gasförmigem Zinnhydrid (Stannan SnH_4) und dessen anschließende thermische Zersetzung zum Metall verläuft. In der vorliegenden Arbeit wurde daraus eine Methode entwickelt, mit der dünne gleichmäßige Filme von radioaktivem Zinn zur Messung des weichen Betastrahlers ^{121}Sn durch Zersetzung des Stannans an einer geeignet geformten Fläche abgeschieden werden können.

Experimenteller Teil

Chemikalien und radioaktive Tracer

Proben von 0,7—1,0 g Zinnmetall in Barrenform (Reinheit 99,9995 %) der Firma Fluka AG., Buchs (Schweiz) wurden eingewogen und 6 Stunden lang im Forschungsreaktor Frankfurt bei einem Fluß von $3 \cdot 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bestrahlt. Nach einer Abkling- und Transportzeit von 3 Stunden wurden die Proben unter Erwärmen in konzentrierter Salzsäure gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. Die Gesamtkonzentration von Träger und Tracer in etwa 1 N-HCl war damit von der Größenordnung 10 mg Sn/ml.

In den ersten Tagen nach der Aktivierung stammte der größte Teil der Gesamtaktivität von der weichen Betastrahlung des ^{121}Sn .

Die Natriumboranatlösung (1,3 M-NaBH₄ in 0,2 N-NaOH) wurde jeweils frisch hergestellt.

Apparatur

Die zur Erzeugung und Abtrennung von Stannan verwendete Apparatur ist schematisch in Abb. 1 gezeichnet. Sie wurde, mit Ausnahme des Geräts für die Zersetzung von Stannan und Abscheidung von Zinn, aus der von A. E. Greendale und D. L. Love [7] angegebenen Anordnung weiterentwickelt.

Teil A dient zur Aufnahme der zu untersuchenden Probelösung in den oberen zwei Gefäßen; der mit einem Schliff NS 29 unten angefügte Kolben von 50 ml Volumen besitzt einen seitlichen Schliffansatz mit Gaseinleitungsrohr zum Durchblasen von Stickstoff und enthält die vorgelegte NaBH₄-Lösung. In diesem Kolben wird Stannan erzeugt. Es gelangt durch ein mit „Drierite“ (gekörntes wasserfreies Calciumsulfat, 10—20 mesh, der Firma W. A. Hammond, Xenia, Ohio) gefülltes Trockenrohr (Teil B) zu einem Dreiwegehahn, dessen einer Ausgang zum Abzug führt. Der andere Ausgang ist mit dem Puffergefäß C verbunden, das die während der Reaktion auftretenden großen Mengen an Wasserstoff, Stannan und Stickstoff kurzzeitig aufnimmt. Es besteht aus einem senkrecht eingespannten Glaszylinder von 100 ml Inhalt mit genau eingeschliffenem Kolben, der durch ein Zusatz-Gewichtsstück belastet ist, so daß bei Gleichgewichtslage in der Apparatur ein Druck von etwa 70 pond/cm^2 herrscht [7].

Das Gerät zur thermischen Zersetzung des Stannans und zur Abscheidung von metallischen Zinn (Teil D) ist vergrößert in Abb. 2 dargestellt. Es besteht aus einem halbkugelförmigen Oberteil aus Pyrexglas, das einen Auslaßstutzen für die nicht zersetzbaren Restgase und ein eingeschmolzenes Gaseinleitungsrohr besitzt. Letzteres verbreitert sich am Boden

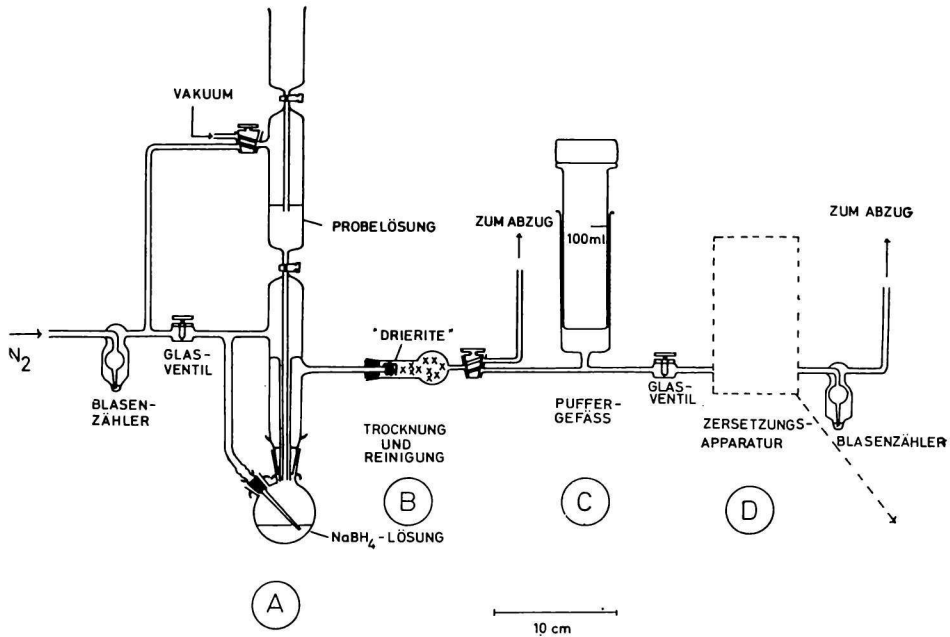


Abb. 1. Apparatur zur Erzeugung von Stannan.

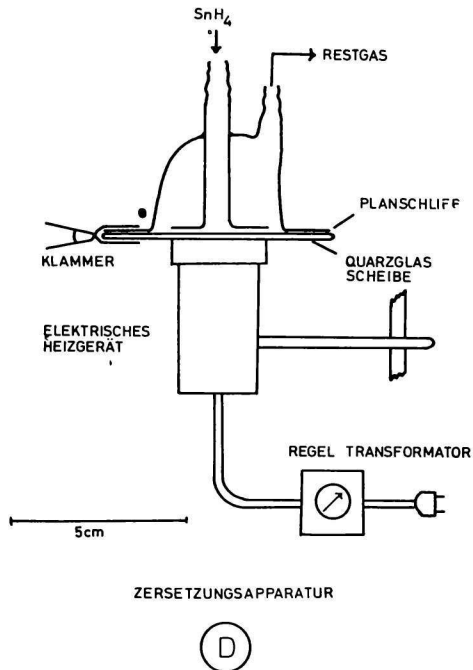


Abb. 2. Gerät zur thermischen Zersetzung von Stannan und Abscheidung dünner Zinnfilme.

des Geräts zu einer konzentrischen Scheibe, wodurch die Stannan enthaltende Gasmischung unmittelbar an der Quarzglasplatte möglichst gleichmäßig verteilt wird. Die Quarzglas-scheibe selbst (Firma Engelhard Industries) hat einen Durchmesser von 6,3 cm, eine Stärke von 3 mm und ist klar durchsichtig, planparallel und poliert. Durch zwei Klammern wird sie ohne Schliffett druckdicht mit einem am Rande angebrachten Planschliff an das Oberteil gepreßt. Andererseits läßt sie sich leicht zur Wägung des niedergeschlagenen Metalls von der Apparatur abnehmen und paßt gut in normale Betazählgeräte. Von unten wird die Quarzscheibe durch eine nach Maß gebaute elektrische Heizplatte von 3,0 cm Durchmesser erhitzt, deren Temperatur über einen Regeltransformator eingestellt werden kann. Die Quarzglasoberfläche ist sehr resistent gegen das durch die Wärme bewirkte Hineindiffundieren von Zinn.

Die gesamte Apparatur ist, mit Ausnahme der beiden direkt in den Abzugsschacht führenden Gasableitungsschläuche, während der Reaktion völlig geschlossen. Wegen der Radioaktivität und hohen chemischen Toxizität des Stannans wurde sie zusätzlich in einem gut ziehenden Abzug aufgebaut.

Messungen der 0,38 MeV-Betastrahlung des ^{121}Sn wurden im Proportionalbereich vorgenommen mit einem Großflächen-Methan-Durchflußzähler (6 cm-Meßtopf) der Firma Münchener Apparatebau.

Durchführung

Vor Beginn eines Versuchs wurde die ganze Apparatur einige Minuten lang mit Reinstickstoff (A 28 der Firma Edelgas GmbH, Düsseldorf, $\text{N}_2 \geq 99,85\%$, $\text{O}_2 \leq 3$ Vol.-ppm) gespült, der auch während der Reaktion in langsamem Strom als Trägergas hindurchgeschickt wurde. In der von A. E. Greendale und D. L. Love [7] angegebenen Weise wurde mittels des Puffergefäßes die Druckdichtheit des gesamten Geräts geprüft und das zweite Glasventil auf eine Durchflußgeschwindigkeit von 10 ml/s eingestellt.

Von der ^{121}Sn und inaktiven Träger enthaltenden Probelösung wurden 5 ml in das oberste Gefäß von Teil A eingebracht und durch Anlegen von Vakuum am Dreiwegehahn (oder einfacher mit einem daran angebrachten Peleus-Ball) in das mittlere Gefäß übergeführt. Ebenso wurde mit 2 ml 0,6 N-HCl nachgespült. Durch Drehung des Dreiwegehahns konnte die Zinnlösung mit Stickstoff in den Reaktionskolben gedrückt werden. Dieser enthielt 20 ml Boranatlösung und wurde in einem Eisbad gekühlt. Durch das seitlich eingeführte zugespitzte Gaseinleitungsrohr wurde Stickstoff in die Reaktionslösung geblasen, um das sofort gebildete Stannan schnell aus der Lösung zu entfernen und dadurch seinen Zerfall zu verhindern. Die je nach der Eintropfgeschwindigkeit entstehenden Gasmengen hoben den Kolben des Puffergefäßes zeitweilig bis zur Marke. Gleich nach Beginn der Umsetzung schied sich auf der Quarzglas-scheibe des Zersetzungsgefäßes ein Zinnfilm ab, während im Reaktionskolben langsam Flocken von metallischem Zinn ausfielen. Das elektrische Heizgerät wurde jeweils einige Minuten vor Beginn der Reaktion eingeschaltet. Nach Abschluß der Umsetzung wurde die Apparatur durch Betätigen des mittleren Dreiwegehahns gelüftet und Gasreste gefahrlos zum Abzug weggeführt. Nach wenigen Minuten war die Quarzglasplatte des Zersetzungsgefäßes hinreichend abgekühlt, so daß sie zur Auswägung und anschließenden Betazählung abgenommen werden konnte.

Ergebnisse und Diskussion

Je nach der Menge der Zinnlösung und der Eintropfgeschwindigkeit, die sich

wiederum nach dem Volumen der entstehenden Gase und der Kapazität des Puffergefäßes richten mußte, betrug die Dauer der eigentlichen Umsetzung 10 bis 30 Sekunden. Für den gesamten Versuch benötigte man etwa 5 Minuten vom Einbringen der Probelösung in das obere Gefäß (Abb. 1, Teil A) bis zur Abnahme der Quarzglasplatte.

Auf die beschriebene Weise wurden regelmäßig kreisförmige, fest haftende, metallisch glänzende Zinn-Niederschläge erzeugt. Da diese Filme im Licht durchscheinend bis durchsichtig waren, ließ sich visuell leicht feststellen, daß sie normalerweise in der Stärke recht gleichmäßig ausfielen. Die Flächendichten variierten von 0,3—1,3 mg/cm², die durch Auswägung der Scheibe bestimmten Mengen lagen in der Größenordnung von 10 mg. Die Zinnfilme hatten einen Durchmesser von 3,0 cm, der von der Größe der elektrischen Heizplatte bestimmt wurde.

Die so gewonnenen Zinnpräparate erwiesen sich als gut geeignet zur Messung der 0,38 MeV-Betastrahlung des ¹²¹Sn. Hierzu konnte ein Innenzähler verwendet werden, dessen besonderer Vorzug hohe Zählhausbeute durch günstige Geometrie und geringe externe Absorption ist [1]. Die Zinnfilme sind elektrisch leitend, so daß keine Aufladung und damit Veränderung des elektrischen Feldes innerhalb des Zählers und kein elektrostatisches Versprühen mit Kontamination der Meßeinrichtung zu befürchten ist. Die Niederschläge haften fest und sind mechanisch recht stabil (z. B. nicht pulverförmig), wodurch eine Bedeckung mit Folien zur Vermeidung von Kontaminationen unnötig wird. Sie sind auch chemisch ziemlich inert gegenüber Luft und dem Zählgas.

Bei den hier angegebenen Mengen und Konzentrationen der Zinn- und Boranatlösung wurden Ausbeuten an metallischem Zinn, durch Auswägen der Quarzglasscheibe bestimmt und auf die eingesetzte Zinnlösung bezogen, von 10—20 % erzielt. Greendale und Love hatten für die analytische Anwendung ihrer Trennmethode Werte von 10—14 % gefunden. Mit geänderten Mengenverhältnissen von uns durchgeführte Versuchsreihen ergaben Ausbeuten bis 40 %. Eine aus einem Trennungsgang herrührende Zinnprobe wesentlich niedrigerer Konzentration (0,075 mg Sn/ml) brachte 70 % Ausbeute. G. W. Schaeffer und M. Emilius [8] hatten schon früher die präparative Darstellung von Stannan mit Natriumboranatlösung untersucht und festgestellt, daß bei Verringerung der Zinnkonzentration in der Ausgangslösung von 11 mg Sn/ml auf 1 mg Sn/ml die Stannanausbeute von 9 % auf 84 % zunimmt. Die mit solch niedrigen Konzentrationen verbundenen großen Lösungsvolumina und langen Zutropfdauern sind jedoch für die routinemäßige Anwendung des Verfahrens zur Erzeugung dünner Meßpräparate wenig zweckmäßig.

Die Gesamtausbeute des Experiments wird im wesentlichen durch die Einzelausbeute bei der Stannanbildung eingeschränkt. Hier wirken sich zwei

Nebenreaktionen störend aus, nämlich einerseits eine nur partielle Reduktion der Zinn(II)- und Zinn(IV)-Ionen zur Stufe des elementaren Zinns, die sich durch das Ausfallen von schwarzen Metallflocken in der Boranatlösung bemerkbar macht. Andererseits konkurrieren die Protonen der Säure und des Wassers mit den Zinnionen um die Hydridionen aus dem Boranat unter Bildung großer Mengen an Wasserstoffgas. Dadurch läßt sich eine beobachtete Zunahme der Stannanausbeuten mit abnehmender Acidität der Probelösung erklären. Auch die Menge und Konzentration der Boranatlösung, die Reaktionstemperatur und die Umsetzungsgeschwindigkeit haben einen Einfluß auf die Ausbeute. Heftiges Durchblasen von Stickstoff entfernt das gerade gebildete Stannan rasch aus dem Kontakt mit der Reaktionslösung und vermindert dadurch dessen Rückoxidation zum Metall durch die weiter zutropfende Zinn(IV)-Lösung.

Das einmal aus der Lösung abgeführte Stannan erwies sich als sehr stabil. Auch nach vielen Versuchen war in dem zwischen dem Reaktionskolben und dem Zersetzungsgerät liegenden Teil der Apparatur keine Spur einer Metallabscheidung festzustellen, die mit einem Zerfall des Stannans verbunden sein müßte. Eine fast vollständige thermische Zersetzung des Stannans an der dafür vorgesehenen Stelle ließ sich durch günstige Strömungsgeschwindigkeit der Gase, geeignete Form des Zersetzungsgeräts und richtige Art der Erhitzung erreichen.

Der Aufenthalt an der University of Kentucky wurde ermöglicht durch Stipendien der National Science Foundation (für K. S.) und des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (für D. S.). Den Mitgliedern des Department of Chemistry, insbesondere Herrn Prof. Dr. W. D. Ehmman und seiner Radiochemistry Research Project Group, danken wir für die bereitwillig gewährte Unterstützung. Die Arbeit wurde außerdem durch das Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung gefördert.

PRÍPRAVA ROVNOMERNÝCH KOVOVÝCH FILMOV NA MERANIE MÁKKÉHO β ŽIARENIA CÍNU-121

D. Schmidt, K. Starke

Institut für Kernchemie der Universität Marburg

Department of Chemistry, University of Kentucky

Problém merania mäkkého β žiarenia ^{121}Sn (doba polovičného rozpadu 27,5 hod.) s minimálnou samoabsorpciou dával príležitosť vyvinúť metódu na prípravu tenkých filmov kovového cínu. Pri vypracovanom postupe z kyslého roztoku cínu pôsobením alkalického roztoku tetrahydridoboritanu sodného NaBH_4 sa vytvára prehavý SnH_4 , ktorý sa po prečistení zavedie do rozkladacieho zariadenia. Cín sa vyzráža na disk z kremenného skla a jeho výťažok sa stanoví vážením a meraním mäkkého β žiarenia.

(maximálna energia 0,38 MeV) za použitia bezokienkového proporcionálneho počítača. Cínový film pevne prilne k hladkému povrchu disku z kremenného skla. Pripravene filmy mali rovnomernú hrúbku a povrchová hustota bola rádove 1 mg/cm².

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАВНОМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ МЯГКОГО БЕТА-ИЗЛУЧЕНИЯ ОЛОВА-121

Д. Шмид, К. Штарке

Институт ядерной химии Университета в Марбурге

Институт химии Университета в Кентуки

Для измерения мягкого бета-излучения олова-121 (период полураспада 27,5 часа) с минимальным самопоглощением был разработан метод приготовления тонких пленок металлического олова. В предлагаемом методе из кислого раствора олова под действием щелочного раствора борана натрия NaBH_4 образуется летучий SnH_4 , который после очистки вводится в прибор для разложения. Олово осаждается на диске из кварцевого стекла и его выход определяется взвешиванием и измерением мягкого бета-излучения (максимальная энергия 0,38 Мэв) пропорциональным счетчиком. Оловянная пленка прочно прилипает к гладкой поверхности диска из кварцевого стекла. Приготовленные пленки были одинаковой толщины с поверхностной плотностью порядка 1 мг/см².

Preložila T. Dillingeroová

LITERATUR

1. Kiefer H., *Chemie-Ingenieur-Technik* **37**, 1020 (1965).
2. Schweitzer G. K., Stein B. R., *Nucleonics* **7**, No. 3, 65 (1950).
3. Yaffe L., *Ann. Rev. Nucl. Sci.* **12**, 153 (1962).
4. Parker W., Slätis H., in: *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy* (Ed. K. Siegbahn), Vol. **1**, 379. North-Holland, Amsterdam 1965.
5. Parker W. C., de Croes M., Sevier K., Jr., *Nucl. Instr. Meth.* **7**, 22 (1960).
6. Da Silva E. M., *Rev. Sci. Instr.* **31**, 959 (1960).
7. Greendale A. E., Love D. L., *Anal. Chem.* **35**, 1712 (1963).
8. Schaeffer G. W., Emilius M., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1203 (1954).

Adresse der Autoren:

Diether Schmidt, Kurt Starke, Institut für Kernchemie der Universität Marburg, 355 Marburg/Lahn, Biegenstr. 12, BRD.