



DIPLOMARBEIT

Aktivierungsanalytische Bestimmung von Quecksilber in Energiesparlampen

Ausgeführt am Atominstitut
der Technischen Universität Wien
unter der Anleitung von

Ao.Univ.Prof. Dr.phil. Max Bichler
und
Univ.Ass. Mag.rer.nat. Dr.techn. Georg Steinhauser

durch

Christoph Stettner
Ernst Pfiel Gasse 1
2460 Bruck an der Leitha

Ort, Datum

Unterschrift (Student)

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Quecksilber	2
3	Physikalische Grundlagen	8
3.1	Zerfallsarten	11
3.2	Neutronenaktivierung	13
3.3	Wechselwirkung und Detektion von Gammastrahlung	16
4	Vorbereitungen	22
4.1	Der äußere Druck	22
4.2	Inhaltsstoffe im Glas	24
4.2.1	Bestimmung des Natriumgehalts im Glas	25
4.2.2	Neutronenabsorption im Glas	27
4.3	Erwartete Aktivität von Quecksilber	29
5	Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse	31
5.1	Präparation der zu messenden Lampe	31
5.2	Präparation des Standards	32
5.3	Neutronenaktivierung	33
5.4	Gammaspektroskopie	35
5.4.1	Vergleich des Neutronenflusses der einzelnen Bestrahlungen . .	35
5.4.2	Gammaspektroskopische Messung von Standard und Lampen	36
6	Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse	42
6.1	Verwendete Materialien und Chemikalien	42
6.2	Chemische Auftrennung aktivierter Lampen	43
6.3	Aktivierung chemisch aufgetrennter Lampen	51
7	Element-Massenspektrometrie mit ICP-MS	57
7.1	Analyse der Emissionen	58
7.2	Quantitative Bestimmung der Emissionen	60
8	Analyse der Trapping-Solutions	64
9	Analysenergebnisse im Überblick	67
10	Abschließende Diskussion	68

A	EU-Gesetz	73
B	Es werde Licht, oder: Die Geschichte der künstlichen Beleuchtung	74
B.1	Die Glühlampe	74
B.1.1	Halogenglühlampe	77
B.1.2	Linienlampe	78
B.2	Nernstlampe	79
B.3	Leuchtdiode	79
B.4	Gasentladungslampen	81
B.4.1	Dampflampen	81
B.4.2	Leuchtstofflampen	82
B.4.3	Leuchtröhre	83
B.4.4	Induktionslampen	83
B.4.5	Kompaktleuchtstofflampen	84

Danksagungen

Diese Diplomarbeit wäre nicht ohne die tatkräftige Unterstützung zahlreicher Personen möglich gewesen.

Bedanken möchte ich mich deshalb bei den Mitarbeitern des Atom institutes, die mit ihrem Interesse an dem gewählten Thema oft Motivation für eine zeitaufwendige Laborarbeit geliefert haben. Speziell erwähnen möchte ich Frau Michaela Foster. Sie hat mit ihrer großartigen Unterstützung und als Engel des Radiochemie-Labors die Voraussetzungen für einen zügigen Ablauf der Probenherstellung geschaffen. Die Messung der optischen Spektren verschiedener Lichtquellen hat erst Prof. Summhammer mit seinem Gitterspektrometer, das er kurzfristig wieder in Betrieb genommen hat, ermöglicht.

Die Mitarbeiter der Abteilung für analytische Chemie der Universität für Bodenkultur möchte ich an dieser Stelle besonders hervorheben. Für die Entwicklung einer neuen Messmethode unter Zuhilfenahme ihres Massenspektrometers gilt mein Dank Dr. Lisa Fischer, Prof. Gunda Köllensperger und Prof. Stephan Hann.

Besonders verbunden bin ich auch Herrn Lindenlaub, dem Glasbläser der TU-Wien. Nur durch sein fachmännisches Wissen und Können war es möglich die einzelnen Bauteile für viele der Versuche herzustellen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dr. Georg Steinhauser. Er hat mit seinem unermüdlichen Einsatz den Grundstein für die Durchführung dieser Arbeit gelegt. Außerdem hat er sich immer Zeit genommen bisher ungeahnte, naturwissenschaftliche Zusammenhänge zu erklären und so für ein tieferes Verständnis der Materie zu sorgen. Über den Umgang mit radioaktiven Stoffen konnte ich von ihm ebenso viel lernen wie über das Erarbeiten von Lösungsansätzen für die verschiedensten Problemstellungen. Durch seinen Einsatz bekommt der Ausdruck „forschungsgeleitete Lehre“ Berechtigung. Seine Liebe zur Forschung und seine vielfältigen Untersuchungen von Themen mit Alltagsrelevanz sowie seine ruhige, überlegte Arbeitsweise haben bei mir einen bleibenden Eindruck hinterlassen.

Es ist mir eine Freude mit dem Abschluss dieser Diplomarbeit auch meiner Mutter für ihre Geduld und Liebe danken zu können. Sie war es, die mich Zeit meines Lebens unterstützt und mein Studium überhaupt erst ermöglicht hat.

1 Motivation

Die europäische Union hat, zur Wandlung der Energiepolitik, ein schrittweises Verbot von Glühlampen¹ eingeführt. Sie reagiert damit auf den von Jahr zu Jahr steigenden Stromverbrauch, vor allem in Privathaushalten, und die damit einhergehende Zunahme klimaschädigender Emissionen bei der Produktion dieser Energie. Als Ersatz dafür hat sich die Kompaktleuchtstoffröhre, umgangssprachlich genannt Energiesparlampe^a, am Markt etabliert. Die zugrunde liegende Technik ist dabei nicht neu, sie wurde ungefähr zur gleichen Zeit entwickelt wie die Glühbirne und hat in Form von Leuchtstoffröhren seit Jahrzehnten einen fixen Platz in unserem Alltag.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Inhaltsstoffe einer im Handel erhältlichen Kompaktleuchtstoffröhre zu untersuchen. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die enthaltene Quecksilber-Menge in der Gasfüllung gelegt. Zur Quantifizierung dieses giftigen Schwermetalles in Energiesparlampen gibt es seit 2002 eine offizielle europäische Vorschrift². Besonders diese Vorgabe gilt es näher zu hinterfragen. Die Anleitung zur Durchführung einer Bestimmung der Inhaltsmenge ist Anhang A zu entnehmen.

Außerdem ist es das Ziel eine alternative Analyseform mit ihren Vor- und Nachteilen zu evaluieren.

^a„Lampe“ bezeichnet die technische Ausführung einer künstlichen Lichtquelle. Beispiele: Glühlampe, Energiesparlampe oder Kompaktleuchtstofflampe

2 Quecksilber

Quecksilber ($_{80}\text{Hg}$) ist ein silberweißes Schwermetall aus der Gruppe der Übergangselemente mit der Ordnungszahl 80 und einer Dichte von $13,55 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$. Damit ist es sogar noch dichter als Blei. Das Metall ist bereits seit der Antike bekannt und neben Brom das einzige Element, das schon unter Normalbedingungen flüssig ist. Es benetzt wegen seiner besonders hohen Oberflächenspannung kein anderes Material. Obwohl es einen edlen Charakter hat, bildet Quecksilber mit vielen anderen Metallen Amalgame, also Legierungen. Bekannt sind heute laut Nuklidkarte Isotope mit einer Massenzahl zwischen 174 ($^{174}_{80}\text{Hg}$) und 210 ($^{210}_{80}\text{Hg}$). Die relativen Häufigkeiten der stabilen Isotope sind in Tabelle 1 aufgetragen.

Die moderne Physik hat ein besonderes Interesse an dem Metall, weil es unterhalb einer Temperatur von $4,2 \text{ K}$ supraleitend wird. Die Anwendungsmöglichkeiten sind aber auch unter Normalbedingungen vielfältig: Durch die lineare thermische Ausdehnung zwischen 0°C und 100°C eignet sich Quecksilber beispielsweise für den Einsatz in Flüssigkeitsthermometern. Weil das ausdampfende Metall aber stark toxisch ist, darf es heute nur noch in wissenschaftlichen und medizinischen Anwendungen benutzt werden. Außerdem findet sich Quecksilber auch heute noch in Trockenbatterien, Knopfzellen, speziellen Schaltern und anderen elektronischen Bauteilen, in Form parabolischer Spiegel in preisgünstigen Teleskopen für die Astronomie³, zur Goldgewinnung, als Arbeitsmittel in Vakuumpumpen und Gaskraftwerken oder zur Kühlung von schnellen Brütern⁴, einem speziellen Typ von Kernreaktoren und natürlich in Gasentladungslampen.

Der Schmelzpunkt von Quecksilber liegt bei $-38,83^\circ\text{C}$, der Siedepunkt wird in der Literatur mit $356,73^\circ\text{C}$ angegeben⁵. Trotz des geringen Dampfdruckes (Tabelle 2, Abbildung 1) verdunstet es auch schon bei Raumtemperatur, diese Dämpfe

Isotop	Relativer Anteil [%]
^{196}Hg	0,15
^{198}Hg	9,97
^{199}Hg	16,87
^{200}Hg	23,10
^{201}Hg	13,18
^{202}Hg	29,86
^{204}Hg	6,87

Tabelle 1: Relative Häufigkeit der stabilen Quecksilber-Isotope

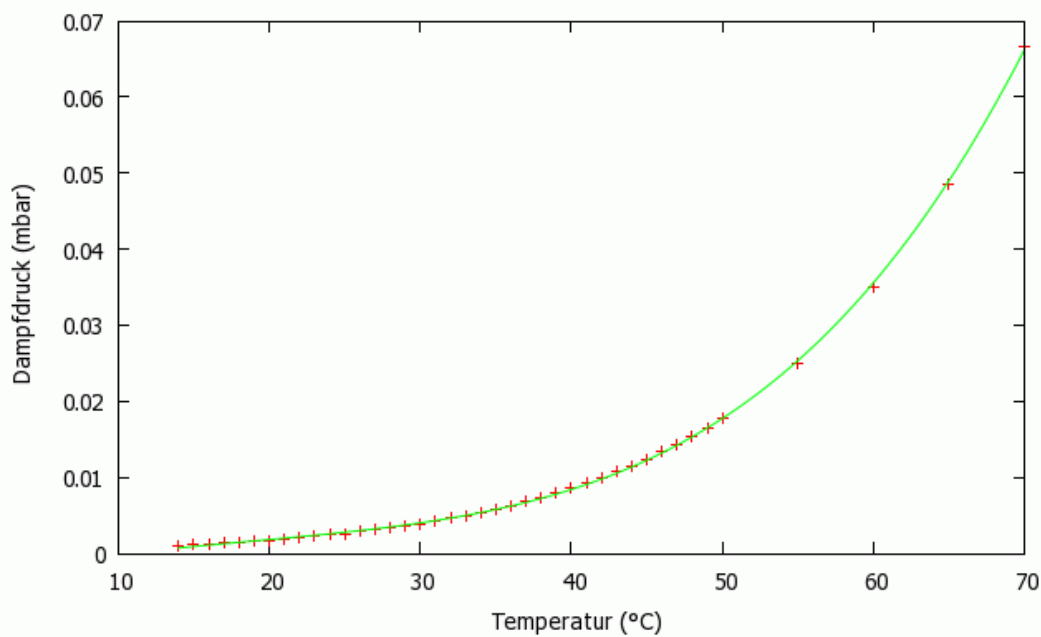


Abbildung 1: Dampfdruck von Quecksilber

wirken besonders stark toxisch, weil sie leicht durch Zellmembranen diffundieren. Hg^0 -Dampf wird vom Körper vor allem in der Lunge aufgenommen. Seine Resorptionsquote beträgt beim Erwachsenen 80%⁶, sie kann bei Kindern sogar noch höher sein. Der Dampf gelangt über die Alveolen (Lungenbläschen) ins Blut und löst sich so gut, dass das elementare Hg^0 sogar die Blut-Hirn-Schranke überwinden kann. Deren Schutzfunktion sorgt sonst wie ein Filter dafür, dass Krankheitserreger und Toxine aus dem Blut nicht auf das Gehirn übergreifen können. Im Gehirn wird das Quecksilber zu Hg^{2+} -Ionen oxidiert und kann so die Blut-Hirn-Schranke nicht mehr durchdringen, das Gehirn also nicht mehr verlassen. Die Hg^{2+} -Ionen haben die Eigenschaft sich stark an Proteine zu binden, sie lagern sich auch in den Nieren (hier werden zwischen 50 und 75% der Gesamtquecksilbermenge im Körper eingelagert) oder der Leber ab. In diesen Organen ist auch mit Langzeitschäden zu rechnen. Außerdem sammelt sich das Metall auch dauerhaft im Gebiss und dem Rückenmark an⁷. Akute Vergiftungen durch Aufenthalt in einer Atmosphäre mit mehr als $0,1 \frac{\text{mg Hg}}{\text{m}^3}$ können bereits ernste Auswirkungen nach sich ziehen.⁶

Wie der chronische Krankheitsverlauf aussieht kann seit den 1950er Jahren in Japan wissenschaftlich nachvollzogen werden. Die Minamata-Krankheit wurde durch einen dort niedergelassenen Chemiekonzern hervorgerufen, der durch seine abgeleiteten Abwässer für schwere Umweltschäden in der Gegend rund um den Yatsushiro-See verantwortlich ist. Über das Trinkwasser und die Nahrungskette (hier vor allem über die Meeresalgen und im Weiteren den Fischbestand) haben sowohl die Tierwelt als

auch die Bevölkerung beträchtliche Mengen Quecksilber aufgenommen. Die Folgen daraus waren Lähmungen, zittrige Finger und Hände, fehlende Bewegungskoordination, Psychosen, Reizbarkeit oder in schweren Fällen sogar das Koma. Für ungefähr 3000 Menschen dieser Gegend dürften die Auswirkungen der Quecksilberaufnahme bis heute tödlich geendet haben, für mehr als 10000 der weiteren Opfer hat der Chemiekonzern inzwischen Entschädigungszahlungen geleistet.⁸

Im Gegensatz zum chronischen Krankheitsbild zählen zu den akuten Symptomen einer Quecksilber-Vergiftung vor allem starke Kopfschmerzen, Schwindel und Übelkeit. Dass dieser Krankheitsverlauf auf keinen Fall unterschätzt werden sollte, zeigt das Beispiel der amerikanischen Forscherin Karen Wetterhahn, die schon wenige Monate nach einem zunächst unbeachteten Zwischenfall verstarb. Wegen der langen Latenzzeit ist es aber in vielen Fällen schwer, einen Zusammenhang zwischen der Inkorporation und dem Todesfall herzustellen.

Besonderes Augenmerk ist daher bei der Arbeit mit Quecksilber einerseits auf die eigene Sicherheit zu legen, indem man Barrieren wie Glas oder Eisen zum Schutz errichtet. Außerdem ist darauf zu achten, dass Quecksilber nicht in die Umwelt oder ins Wasser gelangt. Quecksilber zählt mit Kategorie 3 zu den wassergefährdeten Stoffen⁹. Laut dem deutschen „Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts“¹⁰ kann eine Energiesparlampe mit einer Inhaltsmenge von 5 mg (das ist der von der EU festgesetzte Grenzwert für Quecksilber in Kompaktleuchtstofflampen) 1000 l Wasser bis zu seiner höchsten zulässigen Konzentration verseuchen. An jedem Arbeitsplatz gilt seit 1970 für die Umgebungsluft eine maximale Luft-Konzentration von $100 \frac{\mu g}{m^3}$.¹¹ Die „Senatskommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe“ geht bei dem genannten Grenzwert jedoch schon davon aus, dass bei Personen durch diese Konzentrationen in der Atemluft subjektive Beschwerden sowie biologische Veränderungen möglich sind¹². Da Luft nur bis maximal $35 \frac{ng}{m^3}$ als unbelastet gilt¹³, müsste sich der Dampf aus einer einzigen Lampe auf knapp $143000 m^3$ ausbreiten können, bevor man wieder von einer reinen Atmosphäre sprechen kann. Allein an diesen Werten ist unschwer zu erkennen, wie wichtig ein verantwortungsvoller und bewusster Umgang mit dem Schwermetall und vor allem dessen korrekter Entsorgung ist. Dass von den 2011 in Wien entsorgten 210000 Energiesparlampen nur 30000¹⁴ den korrekten Weg in den Sondermüll einer Problemstoffsammelstelle gefunden haben, zeigt jedoch, dass ein großer Teil der Bevölkerung und der dafür Verantwortlichen noch viel stärker auf das Problem sensibilisiert werden muss.

Die größte Gefahr geht wie zuvor erwähnt von ausgetretenem Quecksilber-Dampf

Temperatur [°C]	Dampfdruck [hPa] $\hat{=}$ [mbar]
-38,83	$2,985 \cdot 10^{-6}$
-30	$9,451 \cdot 10^{-6}$
-20	$3,160 \cdot 10^{-5}$
-10	$9,625 \cdot 10^{-5}$
0	$2,699 \cdot 10^{-4}$
10	$7,028 \cdot 10^{-4}$
20	0,001713
30	0,003931
40	0,008551
50	0,01771
60	0,03508

Tabelle 2: Dampfdruck von Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen

aus. Wie geht man also richtig mit einer zerbrochenen Energiesparlampe um? Wichtig ist es vor allem Ruhe zu bewahren und Kinder sowie Haustiere zügig aus dem betroffenen Raum zu bringen. Anschließend empfiehlt es sich ausgiebig zu lüften um die Quecksilberkonzentration in der Atemluft zu senken, ein über sichtbare Quecksilbertropfen gestülptes nichtmetallisches Gefäß kann die weitere Dampfentwicklung reduzieren. Auch im Laborbetrieb gilt es zunächst Ruhe zu bewahren. Hier wird die Luft automatisch mehrmals stündlich austauscht. So können zu hohe Atemluftkonzentrationen vermieden werden. Ist Quecksilber auf den Boden gelangt, so ist es ratsam den Bereich zu sperren, sodass niemand versehentlich die Kontamination verbreitet.

Das ausgetretene Quecksilber muss nun weiträumig, zeitnah und vor allem gründlich entfernt werden. Auf keinen Fall darf man dafür einen Staubsauger verwenden, da dieser das Quecksilber erwärmen und den gasförmigen Anteil gleichmäßig in die Luft verteilen würde. Stattdessen eignen sich einige andere Methoden sowohl für das Labor als auch für den Heimgebrauch.

- Mit einem Handbesen können die Quecksilbertropfen gemeinsam mit dem Bodenschmutz aufgekehrt werden. Um die Tropfen vom Staub zu trennen kann man die große Dichte des Metalls nützen. Dafür werden die Tropfen mit dem Besen angestoßen, sie rollen wegen ihrer starken Oberflächenkraft und der hohen Masse viel weiter als der Staub. Gemeinsam mit dem Besen muss das Quecksilber als Sondermüll entsorgt werden.
- Quecksilberzangen eignen sich vor allem zum Abheben größerer Quecksilber-

mengen von ebenen Flächen.

- Liegt das flüssige Metall in gut sichtbaren Tropfen vor, so lassen sich diese auch ohne Weiteres pipettieren.
- In diesem Fall eignet sich auch ein Zinkblechstreifen, der mit etwas Salzsäure an der gewünschten Kontaktstelle angeätzt wurde. Quecksilber ist bestrebt mit dieser Kontaktstelle eine Bindung einzugehen. So aufgenommen können die Metall-Tropfen in einem nichtmetallischen Gefäß gesammelt werden. Der Zinkblechstreifen ist mehrmals verwendbar, verbraucht sich aber mit der Zeit und muss wie das Quecksilber gesondert entsorgt werden.
- In Apotheken und im Fachhandel sind außerdem noch eigens entwickelte, relativ teure Sets mit einem Absorptionsmittel erhältlich. Dieses Mittel wird über die kontaminierte Stelle gestreut und kann im Anschluss gemeinsam mit dem Quecksilber einfach aufgekehrt werden. Auch Schwefel-Pulver und andere Materialien eignen sich für diesen Zweck.
- Mit Trockeneis gekühlte Quecksilberkügelchen erstarren und können so besser weggekehrt werden. Ein wesentlicher Vorteil ist dabei, dass aufgrund des fehlenden Dampfdruckes kein weiterer Verlust in die Gasphase stattfindet.

Für den wissenschaftlichen Nachweis von Quecksilber, selbst in geringsten Mengen, gibt es heute verschiedene Methoden. Unter anderem verwendet wird die Amalgamprobe, die Voltammetrie und die Massenspektrometrie. Besonders diese Technik kann mit einer Nachweisgrenze von wenigen $\frac{ng}{kg}$ punkten. Dabei wird vor allem auf die beiden häufigsten Isotope $^{201}_{80}\text{Hg}$ und $^{202}_{80}\text{Hg}$ geachtet. Diese Arbeit beruht hauptsächlich auf der Neutronenaktivierungsanalyse. Die Aktivität eines durch Kernreaktionen erzeugten Radionuklids ist proportional zur Konzentration des Targetnuklids in der Probe. Dieser Zusammenhang ist allgemein gültig und lässt Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe zu. In manchen Fällen achtet man dabei speziell auf das Isotop $^{196}_{80}\text{Hg}$ mit seiner relativen Häufigkeit von nur 0,15%. Durch Neutroneneinfang wird es zu $^{197}_{80}\text{Hg}$, welches mit einer Halbwertszeit von 64,1 Stunden zerfällt und dabei unter anderem mit einer Emissionswahrscheinlichkeit von 18,8% charakteristische Gammaquanten mit einer Energie von $77,3\text{ keV}$ aussendet. Vorteil bei der Verwendung dieses speziellen Isotops ist der große Wirkungsquerschnitt von 3000 *barn* für thermische Neutronen. Stattdessen eignet sich auch noch ein anderes Nuklid, das stabile $^{202}_{80}\text{Hg}$, mit seiner relativen Isotopenhäufigkeit von 29,86% zur Neutronenaktivierung. Sein Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen ist

jedoch mit 5 *barn* vergleichsweise klein. Das Tochternuklid $^{203}_{80}\text{Hg}$ zerfällt mit einer Halbwertszeit von 46,59 Tagen. Dabei sendet es mit einer Emissionswahrscheinlichkeit von 81,48% Gammaquanten mit einer Energie von 279,20 *keV* aus. In diesem Energiebereich ist die Efficiency der Halbleiterdetektoren sehr gut, außerdem ist diese Gammalinie ungestört von den Peaks anderer Elemente in den untersuchten Proben.

3 Physikalische Grundlagen

Ein Atomkern besteht aus zwei verschiedenen Arten von Kernteilchen, den Nukleonen. Es handelt sich dabei um die ungeladenen Neutronen N und die einfach positiv geladenen Protonen Z . Beide haben annähernd die gleiche Masse. Die Kernbausteine nehmen insgesamt nur einen winzigen Bruchteil des Volumens im Zentrum des Atoms, aber 99,9% seiner Gesamtmasse, ein. Die Ordnungs- oder Kernladungszahl Z bestimmt das vorliegende Element. In einem neutralen Atom legt sie außerdem die Anzahl der Elektronen in der Atomhülle fest. Diese werden dabei über die Coulomb-Kraft in einem vergleichsweise großen Bereich rund um den Kern gehalten. Die Massenzahl A des Kerns ist die Summe der darin enthaltenen Nukleonen, es gilt: $N + Z = A$. Die verschiedenen Isotope zu einem Element und deren unterschiedliche Kernmassen sind somit allein von der Anzahl der Neutronen (N) im Kern abhängig. Ihre chemischen Eigenschaften unterscheiden sich dabei nur minimal. In Versuchen misst man stets leichtere Atomkerne, als man durch die Summe der enthaltenen Kernbauteile eigentlich erwarten würde.

Aus der relativistischen Physik ist bekannt, dass man mit $E = mc^2$ die Verbindung zwischen der Masse eines Teilchens und seiner Ruhe-Energie ableiten kann. Die Bindungsenergie zwischen den Nukleonen eines Atomkerns vermindert jedoch die Summe der Einzel-Energien aller Kernbausteine. Die so freigesetzte Energie nennen wir Massendefekt. Ein einfacher Zusammenhang dazu findet sich in Gleichung (1)^b. Dieser Zusammenhang gibt an, wie viel Energie aufgewendet werden muss um ein Nuklid aus seinem Kern zu heben. Eine größere Bindungsenergie entspricht damit auch einem stabileren Kern.

$$\Delta m = Z \cdot m_p + N \cdot m_n - m_K \quad (1)$$

Trägt man die einzelnen Elemente und ihre Isotope nach ihren jeweiligen Neutronen- und Protonenzahlen in ein Koordinatensystem ein, so erhält man eine Nuklidkarte. Fügt man als dritte Achse auch noch ihre dazugehörigen Bindungsenergien hinzu, so erhält man eine Figur wie in Abbildung 2 dargestellt. Zwischen den beiden Bergen an den Flanken der bisher bekannten Isotope ist eine Art Tal, in dem die Bindungsenergie größer ist als auf den Erhebungen. Hier sind die stabilen Isotope zu

^b Δm ... Massendefekt, für die Bindungsenergie folgt $\Delta E_B = \Delta mc^2$
 m_p ... Masse der Protonen
 m_n ... Masse der Neutronen
 m_K ... Tatsächliche Kernmasse

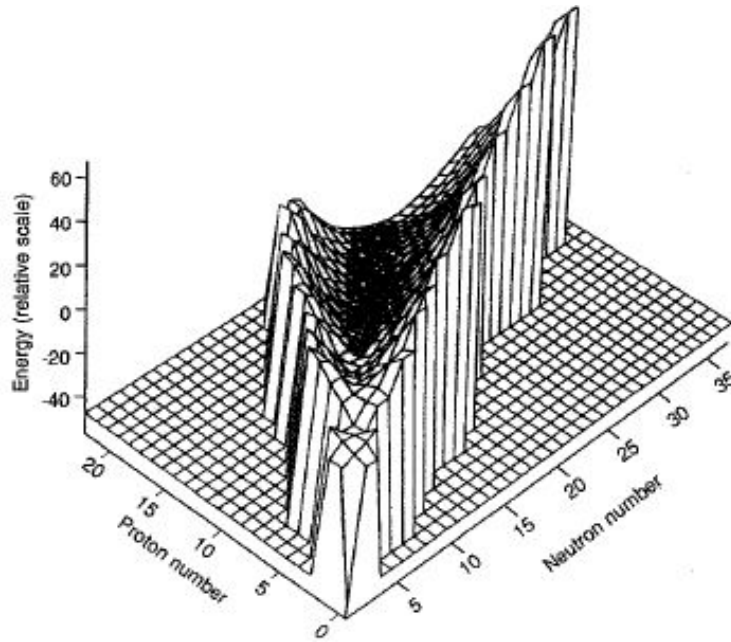


Abbildung 2: Bindungsenergien in einer Nuklidkarte, Bild-Quelle: G. Gilmore, J. D. Hemingway, Practical Gamma-Ray Spectrometry, 1995

finden. Generell gilt, dass die Zahl der Neutronen in einem stabilen Kern ungefähr der Zahl der Protonen entsprechen sollte, oder dass sie ein wenig größer ist. Für das Tal in der Abbildung gilt also der Zusammenhang $N \approx Z$.

Beim genaueren Blick in die Nuklidkarte fällt auf, dass besonders bei Elementen mit geraden Ordnungszahlen, beziehungsweise mit magischen Kern-Zahlen, die meisten stabilen Isotope zu finden sind. Bei großen Massenzahlen wird die Bindungsenergie immer kleiner, weil die kurzreichweitige starke Wechselwirkung, die die Nukleonen zusammen hält, immer mehr von der gegenseitigen Coulomb-Abstoßung der Protonen verdrängt wird.

Zur Berechnung der Bindungsenergien im Kern wurden, je nach Fragestellung, verschiedene Rechenmodelle entwickelt. Das Schalenmodell nutzt zum Beispiel quantenmechanische Zusammenhänge und die Wechselwirkung der Nukleonen um die Stabilität von Kernen, besonders bei magischen Zahlen, zu bestimmen. Das Fermigas-Modell hingegen, sieht den Kern als unendlich ausgedehnt und beschreibt die Nukleonen über ebene Wellen.

Besonders anschaulich ist das Tröpfchenmodell, das von George Gamow entwickelt und von Carl Friedrich von Weizsäcker zu seiner Massenformel weiterentwickelt wurde. Mit diesem klassischen Modell kann zum Beispiel die Kernspaltung gut er-

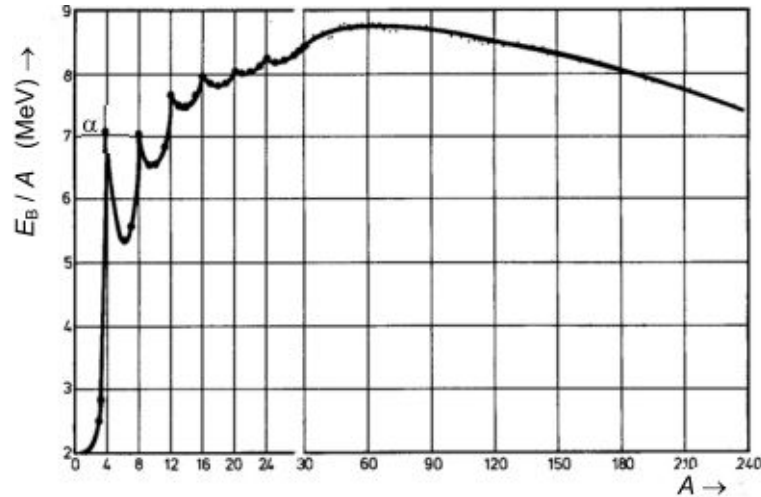


Abbildung 3: Bindungsenergien pro Nukleon, Bild-Quelle: F. J. Maringer, Skriptum Strahlenphysik und gesellschaftliche Aspekte des Strahlenschutzes, 2011

klärt werden. Es setzt sich dabei nur aus den fünf Faktoren der Gleichung (2)^c zusammen.

$$B(Z, N) = a_v A - a_s A^{\frac{2}{3}} - a_c Z^2 A^{-\frac{1}{3}} - \frac{a_a (N - Z)^2}{A} \pm \frac{a_p}{A^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

Weil Elemente auf den Bergen einem großen Asymmetrieterm unterliegen, haben sie entsprechend Gleichung (2) eine deutlich geringere Bindungsenergie und gelangen auf unterschiedlichen Wegen über radioaktive Zerfallsreihen in dieses Tal. Die dabei auftretenden Zerfallsarten sind meist die spontane Spaltung oder der Alpha- und Betazerfall. Eine Art Nebenprodukt dabei ist die Gammastrahlung. Sie entsteht durch Energieaussendung angeregter Kerne, die in einen tieferen Zustand fallen und so schlussendlich zu Kernen im Grundzustand werden.

Die verschiedenen Bindungsenergien pro Nukleon der unterschiedlichen Isotope, geben technologischen Anwendungen erst die Möglichkeit, über Kernreaktionen Energie zu gewinnen. Eine Übersicht dazu gibt Grafik 3.

Über die Neutronenaktivierung wird im praktischen Teil dieser Arbeit einem stabilen Atomkern bei geeignetem Wirkungsquerschnitt ein ungeladenes Neutron hinzugefügt. Der Kern erhält dadurch einen weiteren Baustein. Das Isotop wird in der Nuklidkarte eine Stelle weiter nach rechts verschoben, die Massenzahl erhöht sich dabei um eins. Außerdem überträgt das Neutron nicht nur seine kinetische

^cBenennung der Terme von links nach rechts: Volumsterm, Oberflächenterm, Coulombterm, Asymmetrienergie, Paarungsterm

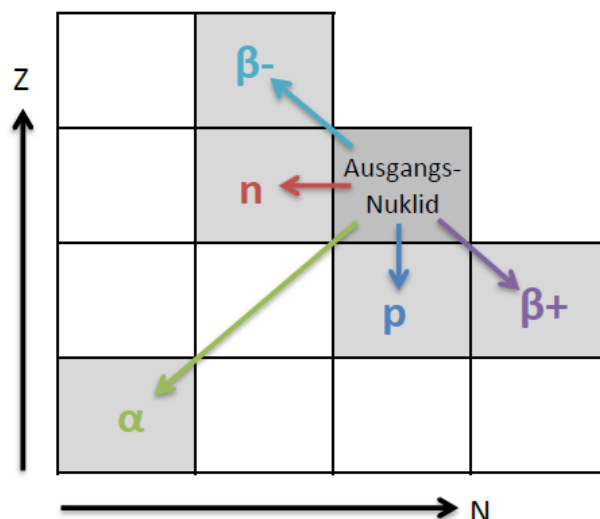


Abbildung 4: Erklärung der Zerfallsarten in einer Nuklidkarte

Energie an den Kern, es setzt auch noch eine gewisse Bindungsenergie frei wenn es sich an den Kern bindet. Diese Energien können gemeinsam einen Teil der großen Bindungsenergie eines Mutternuklides kompensieren. Der Atomkern wird instabil und zerfällt unter Aussendung von Gammaquanten. Weitere Informationen dazu erhalten Sie in den Kapiteln [3.2](#) und [3.3](#).

3.1 Zerfallsarten

Die Gammastrahlung ist ein Nebenprodukt bei verschiedenen Zerfallsarten. Sie wird im praktischen Teil dieser Arbeit noch von zentraler Bedeutung sein. Eine kurze Übersicht dieser Zerfallsarten soll das folgende Kapitel geben. Wie Zerfälle auf die verschiedenen Isotope einer Nuklidkarte wirken, und wo die nächste Generation der zerfallenden Kerne dann liegt, ist in [Abbildung 4](#) dargestellt.

Beim **Alphazerfall** sendet das Mutternuklid einen extrem stabilen Helium-4-Kern ${}^4_2\text{He}^{2+}$, also zwei Protonen und zwei Neutronen, aus. Besonders häufig passiert das bei Massenzahlen größer 140. In diesem Bereich wirkt die langreichweitige Coulomb-Abstoßung der Protonen schon zu stark gegen die kurzreichweitige starke Wechselwirkung. Es entsteht eine Art Coulomb-Wall, den der Helium-Kern aus klassischer, physikalischer Sicht nicht durchdringen kann. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit tritt jedoch ein quantenmechanischer Tunneleffekt auf. Dabei beobachtet man einen Alphazerfall. Bei den ausgesandten Projektilen handelt es sich um ionisierende Strahlung. Die Massenzahl des aussendenden Kernes verringert sich dabei um vier, die Kernladungszahl um zwei Einheiten. Der allgemeine

Zusammenhang ist in Gleichung (3) angeschrieben. Wie man sieht, wird ein Teil der Bindungsenergie in Form von ΔE frei. Sie steht im Anschluss als kinetische Energie für den Helium-Kern zur Verfügung. Der Rest wird in Form von Gammastrahlung an die Umgebung abgegeben. Die biologische Wirkung von α -Teilchen ist sehr stark, sie gilt im Strahlenschutz als überaus relevante Strahlenart. Die schweren Kerne haben einen Strahlungswichtungsfaktor von 20 gegenüber dem β^- -Zerfall und der γ -Strahlung. Dieser Faktor ist von der kinetischen Energie von Teilchen und der Strahlungsart abhängig und wird zur Berechnung der Effektivdosis herangezogen. Die für Lebewesen so gefährliche Strahlung kann jedoch schon durch dünne Schichten wie abgestorbene Haut, Papier oder Karton, aber auch durch einige Zentimeter Luft abgeschirmt werden. Der Grund dafür ist die große Masse in Verbindung mit der elektrischen Ladung des ausgesandten Kernes. Anwendungsgebiete sind heute vorwiegend Isotopenbatterien oder Rauchmelder.



Für den **Betazerfall** gibt es, je nachdem auf welchem Berg der Nuklidkarte aus Abbildung 2 man sich gerade befindet, zwei verschiedene Möglichkeiten. Beide haben gemeinsam, dass sie den direktesten Weg von einem der Berge aus ins Tal beschreiben. Die Massenzahl des Nuklids bleibt dabei jeweils gleich.

Beim in der Natur häufiger auftretenden β^- -Zerfall wandelt sich ein Neutron des Kernes zu einem Proton um und sendet dabei ein Elektron und ein Elektron-Antineutrino aus. Die Kernladungszahl erhöht sich dabei um eine Einheit: ${}^1_0\text{n} = {}^1_1\text{p} + e^- + \bar{\nu}_e$. Die nächste Nuklid-Generation ist also der direkte Nachfolger aus dem Periodensystem.



In protonenreichen Nukliden tritt das Gegenstück dazu, der β^+ -Zerfall, auf. Hier wandelt sich ein Proton im Kern zu einem Neutron um und sendet dabei ein Positron und ein Elektron-Neutrino aus. Die Kernladungszahl verringert sich um eins: ${}^1_1\text{p} = {}^1_0\text{n} + e^+ + \nu_e$. Das Element wird zu seinem Vorgänger im Periodensystem.



Als Konkurrenz-Prozess gilt der **Elektroneneinfang** ϵ . Ein Elektron aus einem

inneren Orbital wird vom Kern festgehalten. Gemeinsam mit einem Proton wandelt es sich zu einem Neutron um und gibt dabei ein Neutrino ab: $p + e^- = n + \nu_e$. So gewinnt der Kern weitere Bindungsenergie und wird stabiler.

Die **spontane Spaltung** tritt nur bei schweren Kernen, also bei Ordnungszahlen von 90 oder größer beziehungsweise Massenzahlen über 232, auf. Der Mutterkern teilt sich in mehrere mittelschwere Kerne. Diese Spaltung kann, wie der Alpha-Zerfall, mit dem Tunneleffekt beschrieben werden.

Die beiden weiteren Zerfälle aus Abbildung 4 sind überaus selten. Sie kommen nur bei Kernen vor, deren Kernbausteine deutlich außerhalb des Gleichgewichtes $N \approx Z$ vorliegen.

Bei der **Neutronenemission** zerfällt ein Kern durch Aussendung eines Neutrons. Dafür muss ein deutlicher Neutronenüberschuss im Mutterkern vorhanden sein. Bei natürlichen, radioaktiven Isotopen kann dieser Effekt weitgehend vernachlässigt werden.

Die **Protonenemission** findet analog statt. Hier kann ein Proton vom Kern emittiert werden, wenn die Bindungsenergie wegen des großen Überschusses der Protonen zu stark absinkt. Das Tochternuklid ist das Element mit der nächst niedrigeren Ordnungszahl.

3.2 Neutronenaktivierung

Die Neutronenaktivierung ist ein wesentlicher Bestandteil verschiedener Arten von Aktivierungsanalysen. Ein großer Vorteil ist dabei, dass die Proben während der Messung nicht unbedingt mechanisch zerstört werden müssen. Ein Atomkern wird einem, in der Regel thermischen, Neutronenfluss ausgesetzt. Die Neutronen können ausschließlich über die kurzreichweitigen, starken Kernkräfte mit dem Nuklid wechselwirken. Sie werden dabei mit oder ohne Energieübertrag am Kern gestreut oder kann in diesen hineingezogen werden. Dem Targetkern wird durch diese Wechselwirkung häufig so viel Bindungsenergie zugeführt, dass er instabil wird und radioaktiv zerfällt. Wegen der fehlenden Ladung des Neutrons findet dabei keinerlei Wechselwirkung mit den Elektronenhüllen der Atome statt, deshalb werden Neutronenstrahlen beim Durchdringen der Materie kaum geschwächt.

Der totale Wirkungsquerschnitt für Neutronen setzt sich aus der Summe der Partialwirkungsquerschnitte, also aus der Kombination aller möglichen Wechselwirkungsarten am Kern zusammen. Diese Definition ist für ungeladene Teilchen prak-

tikabler als ein Schwächungskoeffizient. Für den Einfang des Neutrons gilt in der Regel die Reaktionsgleichung $A(n, \gamma)B$. Nach diesem Zusammenhang ist das Produkt der Kernreaktion radioaktiv. Je nach Neutronenquelle müssen die ungeladenen Projektile für eine entsprechend hohe Wechselwirkungswahrscheinlichkeit zunächst abgebremst beziehungsweise moderiert werden, da der Wirkungsquerschnitt vieler stabiler Kerne zum niedrigen Energiebereich hin immer größer wird. Bis zu einer Bewegungsenergie von einigen Elektronenvolt ist der mathematische Zusammenhang zwischen dem Wirkungsquerschnitt des Targetnuklides und der Energie des Projektils beziehungsweise seiner Geschwindigkeit mit $\sigma \propto \frac{1}{v}$ indirekt proportional. In diesem Bereich passieren vorwiegend Neutroneneinfangprozesse. Dem Kern wird vom Geschoss so viel Energie zugeführt, dass entweder die Bindungsenergie für andere Nukleonen kompensiert werden kann, oder dass er die überschüssige Energie über Gammaquanten abgeben kann.

Die Wechselwirkungswahrscheinlichkeiten höherenergetischer Neutronen unterliegen Resonanzen, abhängig von den Einzelnukleonenzuständen in der durchstrahlten Probe.

Über gammaspektrometrisch aufgenommene Spektren können später Rückschlüsse auf Art und Anzahl - die Aktivität - der aktivierten Kerne gezogen werden. Besonders wichtige Faktoren für eine erfolgreiche Kernreaktion sind, wie man auch in Gleichung (20) auf Seite 30 sieht, ein möglichst großer Wirkungsquerschnitt für Neutronen im thermischen Energiebereich und ein hoher Neutronenfluss. Empfehlenswert ist außerdem eine hohe Konzentration des gesuchten Nuklids in der Probe und für den in Kapitel 3.3 vorgestellten Mess-Prozess eine hohe Gammaemissionswahrscheinlichkeit für die Peaks der gesuchten Isotope. Diese Wahrscheinlichkeit hat allerdings nichts mit der Bestrahlung an sich zu tun, sondern beeinflusst erst die anschließende Messung.

Bevor die Aktivierung einer Probe durchgeführt wird ist es von Vorteil, wenn sich die Inhaltsstoffe einigermaßen einschränken lassen. Die Bestrahlungsdauer kann mit dieser Einschränkung so gewählt werden, dass kurzlebigere Radionuklide nach einigen Halbwertszeiten in der Bestrahlungsposition bis in ihren Sättigungsbereich aktiviert sind, und durch eine geeignete Wahl der Abklingdauer vor der Messung schon wieder abgeklungen sind. Primär muss die Bestrahlungsdauer jedoch nach den gesuchten Elementen, den relativen Häufigkeiten ihrer Isotope, deren Halbwertszeiten und ihrem jeweiligen Wirkungsquerschnitt gewählt werden.

Am Atominstitut können für die Durchführung von Bestrahlungen, Aktivierungen und anderen Versuchen als Neutronenquelle der TRIGA (Training Isotope

Production General Atomic) Mark-II Forschungsreaktor der TU Wien benutzt werden. Dieser Reaktor ist seit 1962 durchschnittlich 220 Tage pro Jahr im Betrieb und zeichnet sich besonders durch einen stark-negativen Temperaturkoeffizienten der Reaktivität und die damit verbundene inhärente Sicherheit aus. Diese Eigenschaft verdankt der Reaktor vorwiegend der besonderen Mischung seines Brennstoffes (Uran-Zirkonium-Hydrid). Durch die Homogenität von Brennstoff und Moderator wird sogar das Pulsen der Reaktorleistung möglich¹⁵. Im Dauerbetrieb liefern die derzeit 83 Brennelemente des Kernes eine Gesamtleistung von 250 kW_{th} . Bei dieser Maximal-Leistung wird im zentralen Bestrahlungsrohr eine maximale Neutronenflussdichte von $10^{13}\text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ erreicht. Gleichzeitig können parallel auch noch fünf Reflektor-Bestrahlungsrohre, ein langsames und ein schnelles Rohrpostsystem, vier Neutronenstrahlrohre und die thermische Säule für Versuche herangezogen werden.

Weil der Abbrand bei dieser geringen thermischen Leistung jährlich nur einige wenige Gramm beträgt, ist ein Teil der Brennelemente seit der Inbetriebnahme vor mittlerweile 50 Jahren im Kern. Ihre Positionen werden dabei regelmäßig getauscht um den Abbrand für die einzelnen Elemente in einer vergleichbaren Größenordnung zu halten.

Für die ersten Aktivierungen in Kapitel 4.2 wird zur Bestrahlung des zermahlenden Glaskörpers der Energiesparlampen die langsame Rohrpost verwendet. Sie befördert mit Druckluft innerhalb weniger Sekunden Proben über ein Rohrsystem direkt aus einem Chemie-Labor in den Reaktorkern. Nach einer voreinstellbaren Zeitspanne schießt die Anlage die frisch bestrahlte Probe automatisch zurück in das Labor.

Für die Bestrahlung der kompletten Energiesparlampe bietet sich, wegen der großen Abmessungen des Glaskörpers, keine der bisher genannten Anlagen an. Aus diesem Grund muss eigens ein großes Trockenbestrahlungsrohr aus Aluminium (Abbildung 5) direkt neben dem, den Reaktorkern umgebenden, Graphit-Reflektor in den Reaktortank verbaut werden. Details zur Bestrahlung mittels Angelschnurverfahren folgen in Kapitel 5.3.

Sind höhere Neutronenflüsse nötig, so können die Proben auch direkt im zentralen Bestrahlungsrohr in der Mitte des Kernes positioniert werden. In diesem Bereich ist das Neutronenspektrum aufgrund mangelnder Moderation härter.

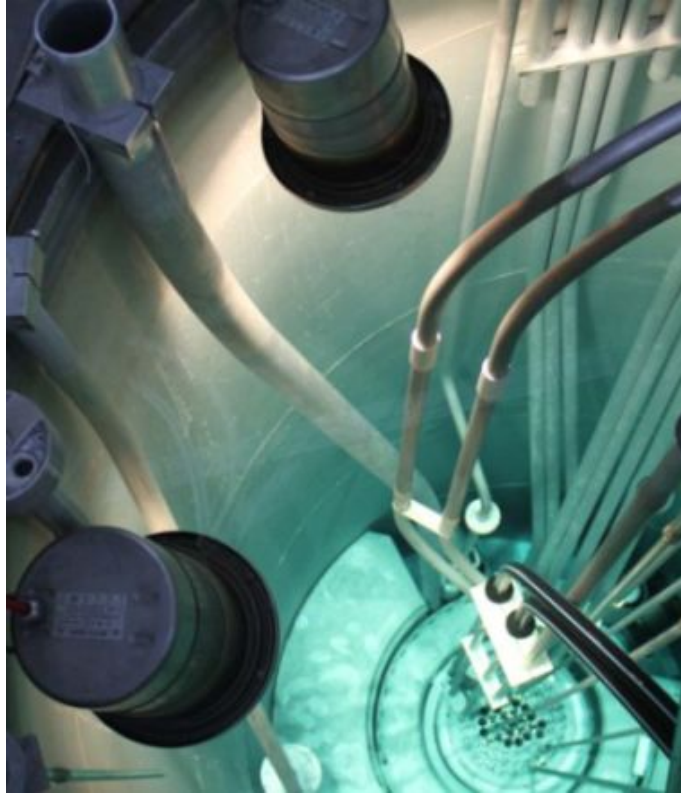


Abbildung 5: Trockenbestrahlungsrohr beim Blick in den Reaktortank

3.3 Wechselwirkung und Detektion von Gammastrahlung

Nach radioaktiven Zerfällen instabiler Nuklide liegen die Tochterkerne häufig in angeregten Zuständen vor. Reicht die überschüssige Energie des Kernes nicht, um die Bindungsenergie einzelner Nukleonen zu kompensieren und sie damit aus dem Kernverband zu lösen, so kann sie über hochenergetische, durchdringende, ionisierende Photonenstrahlung abgegeben werden. Diese Energieabgabe wird durch elektromagnetische Wechselwirkungen ermöglicht. Weil jedes Isotop nur bestimmte Energieniveaus einnehmen kann, und weil ein Strahlenquant den Atomkern immer nur von einem Energieniveau auf ein anderes bringen kann, ist die emittierte Strahlung charakteristisch. Über das gewonnene Gammalinien-Spektrum können Rückschlüsse (wie beim optischen Linienspektrum chemischer Elemente) auf die aktiven Nuklide gezogen werden. Der Zusammenhang zwischen der abgestrahlten Energie E und der dazugehörigen Frequenz ν ist $E = h\nu$. Die Energie für die γ -Strahlung ist meist in der Größenordnung bis etwa 3000 keV . Kosmische Gammastrahlung kann auch noch höhere Energien aufweisen.

Die Massenzahl des Kernes ändert sich beim Aussenden von Gammaquanten nicht. Durch die von Einstein gefundenen Äquivalenz von Energie und Masse ver-

ringert sich jedoch die Kernmasse um den emittierten Energieanteil.

Eine Wechselwirkung von Gammaquanten mit Materie kann aufgrund ihrer elektromagnetischen Eigenschaften sowohl mit Atomhüllen (Photoionisation von Elektronen, inkohärente Compton-Streuung, kohärente Thomson-Streuung ohne Energieverlust), also auch mit Atomkernen (Kernphotoeffekt) und deren elektrischen Feldern (Paarbildung) auftreten. Die Summe der insgesamt fünf auftretenden Effekte wird vom makroskopischen Schwächungskoeffizienten erfasst. Daraus leiten sich Koeffizienten für Energieabsorption beziehungsweise Energieumwandlung ab. Bei der Schwächung eines Photonenstrahles kann es zur vollständigen oder teilweise Absorption kommen. Übertragene Energie kann dabei in Bindungs- oder Bewegungsenergie (Kerma) umgewandelt werden.

Bei niedrigen Energien auftreffender Gammaquanten auf die Atomhülle ist die **photoelektrische Absorption** dominant. Durch die eingebrachte Energie wird ein gebundenes Elektron aus einer der inneren Schalen gelöst. Beim Verlassen des Coulomb-Feldes ist seine kinetische Energie $E_{kin} = E_\gamma - E_B$.^d Das zurückgelassene Atom erleidet durch die Impulserhaltung einen entsprechenden Rückstoß. Für die verbleibenden Elektronen gibt es zwei Möglichkeiten wieder in einen energetisch günstigeren Zustand zurückzukehren: Ein Elektron aus einer höheren Schale kann in den freigewordenen Platz fallen, dabei wird eine für das Atom charakteristische Röntgenstrahlung frei. Der Konkurrenzprozess dazu ist die Emission von Auger-Elektronen. In diesem Fall wird die freiwerdende Bindungsenergie des nachfallenden Elektrons, statt für einen Röntgenquant, verwendet um ein weiteres Elektron aus einer der äußeren Schalen aus dem Kernpotential zu heben. Die Vorgänge können sich mehrfach wiederholen bis die gesamte Energie im Material absorbiert ist. Bei kleineren Detektorkristallen fallen in diesem Zusammenhang auch in den Spektren escape-peaks durch Randeffekte auf. Sie entstehen, wenn nicht die gesamte Energie im Kristall absorbiert wird, und wenn stattdessen Röntgenstrahlen aus dem Nahbereich der Oberfläche den Detektor verlassen.

Aus welchem Energielevel ein Elektron gehoben werden kann hängt vor allem von der Energie des auftreffenden Gammaquants ab. Die Wahrscheinlichkeit sinkt dabei mit steigender Energie der Strahlung ($\tau \propto \frac{1}{E^3}$). Häufig werden Elektronen aus der K-Schale gehoben. Reicht die Energie dafür nicht aus, so kann stattdessen ein Elektron aus einer der äußeren Schalen gezogen werden. Das Maximum der Wechselwirkungswahrscheinlichkeit liegt jeweils dann vor, wenn die Bindungsenergie

^d E_B ... Bindungsenergie des Elektrons
 E_γ ... Übertragene Energie des Gammaquanten

des Elektrons einer Schale genau mit der Photonenenergie übereinstimmt. Durch diese Effekte entstehen die Absorptionskanten.

Bei der **kohärenten Thomson-Streuung** wird ein niederenergetischer Gammaquant an der Atomhülle gestreut. Es findet jedoch keinerlei Energieübertrag statt.

Im mittleren Energiebereich herrscht die **inkohärente Compton-Streuung** vor. Arthur Compton fand 1922 heraus, dass die Wellenlänge von Strahlung durch inkohärente Streuungen länger wird¹⁶. Ein Teil der Energie wird also beim Stoß an ein Elektron der äußeren Schalen abgegeben. Durch viele nacheinander ablaufende Streuungen entsteht im durchstrahlten Material ein Comptonkontinuum. Die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit für diesen Effekt ist abhängig von der Energie der Strahlung und der Dichte des durchstrahlten Materials: ($\sigma_c \propto \rho \frac{Z}{AE_\gamma^n}$). Für die bei der Streuung übertragene Energie gilt:

$$E_c = E_\gamma \left\{ 1 - \frac{1}{1 + \frac{E_\gamma [1 - \cos\theta]}{m_0 c^2}} \right\} \quad (6)$$

Wird der Gammastrahl nicht an einem Elektron gestreut ($\theta = 0^\circ$), so gibt es nach der Gleichung (6) auch keinen Energieübertrag und somit keine Änderung der Energie und Wellenlänge. Erst mit größeren Ablenkwinkeln tritt dieser Effekt immer stärker auf.

Bei deutlich höheren Energien von mehreren *MeV* kann beim **Kernphotoeffekt** genügend Bindungsenergie aufgebracht werden, um ein Nukleon aus seiner Bindung zu heben. Die wichtigsten Reaktionen sind: (γ, n) , $(\gamma, 2n)$, (γ, α) , (γ, p) und (γ, f) . Damit wandelt sich die nächste Generation in jedem Fall zu einem anderen Isotop oder gar Element um. Viele der Tochterkerne sind radioaktiv und können abgesehen von weiteren Kernteilchen wiederum Gammaquanten abstrahlen.

Für hohe Energien muss außerdem noch die **Paarbildung** in Betracht gezogen werden. Hier wechselwirkt der eintretende Gammastrahl mit dem elektromagnetischen Feld des gesamten Atoms. Im Coulomb-Feld des Kerns bildet sich ein Teilchen-Antiteilchen-Paar, weil sich durch die Wechselwirkung des Photons mit dem elektrischen Feld fast seine gesamte Energie in Ruheenergie umwandeln kann. Im Kernfeld handelt es sich dabei um ein Elektron-Positron-Paar. Der Gammaquant muss dafür mindestens so groß sein wie die Summe der beiden Ruheenergien, also $E_\gamma > 2m_{0,e}c^2 = 1022 \text{ keV}$. Paarbildung ist in seltenen Fällen auch im Feld eines Hüllenelektrons möglich, in diesem Fall gilt für die auftreffende Energie $E_\gamma > 4m_{0,e}c^2 = 2044 \text{ keV}$. Die überschüssige Energie wird als kinetische Energie auf

die beiden erzeugten Teilchen übertragen.

Der entgegengesetzte Prozess zur Paarbildung ist die Annihilation. Nachdem die beiden emittierten Teilchen über viele Stöße hinweg ihre kinetische Energie abgegeben haben, kann das Positron gemeinsam mit einem Hüllenelektron in der Nähe zerstrahlen. Die beiden Ruheenergien von je 511 keV werden in entgegengesetzte Richtungen emittiert.

Für den Nachweis von ionisierender Strahlung eignen sich Halbleiterdetektoren, aber auch andere Systeme wie Szintillations-, Lumineszenz- oder Leitfähigkeitsdetektoren. Halbleiterdetektoren nützen die Wechselwirkung mit dem Detektormaterial sowie die Eigenschaft von Isolatoren beziehungsweise Halbleitern durch elektromagnetische Strahlung etwas besser zu leiten. Weil Gamma-Strahlung einen geringen LET (Linearer Energietransfer) hat, eignen sich dafür vor allem Materialien mit hoher Dichte. Aus diesem Grund eignen sich Silizium-Detektoren vorwiegend für die niederenergetischere Röntgenstrahlung während Germanium-Detektoren Gammastrahlung bis zu einigen MeV nachweisen können.

Zur Charakterisierung gibt es eine Vielzahl an Kriterien, abhängig von der Kristall-Geometrie, dem prinzipiellen Aufbau, verwendeten Materialien, Effizienz in verschiedenen Energiebereichen oder die erreichbare Auflösung.

Szintillationsdetektoren, zum Beispiel Natriumiodid-Detektoren, basieren auf der besonderen Eigenschaft mancher Materialien. Sie reagieren über Lichtemissionen auf auftreffende Strahlung. Die Anzahl der Lichtquanten ist dabei proportional zur übertragenen Strahlungsenergie. Sie werden in ein kaskadenartiges Verstärkersystem eingekoppelt, wo sie Elektronen aus Photokathoden lösen können. Die Elektronen setzten sich nach einer vielfachen Verstärkung zu elektrischen Impulsen zusammen, die von der nachfolgenden Elektronik detektiert werden können. Zu den größten Vorteilen dieser Detektorart zählen die hohe Efficiency und dass keine externe Kühlung für den Betrieb notwendig ist. Ein Nachteil ist jedoch die geringe Energieauflösung.

Im Detektorkristall von Halbleiterdetektoren bewirkt ionisierende Strahlung in einer großen Diode die Freisetzung von Ladungsträgerpaaren, also von Elektronen und Ionen. Die exakten Mechanismen sind bis heute nicht vollständig erforscht. Viele der Problemstellungen, sowohl von Halbleiter- als auch Lumineszenz-Detektoren, können jedoch mit dem Bändermodell unendlich ausgedehnter Festkörper¹⁷ erklärt werden. In dieser Modellvorstellung besetzen die äußeren Elektronen der Atome im Rahmen ihrer erlaubten Energieniveaus weite Bereiche des Kristallgitters¹⁸. Wird ihnen genügend Energie zugeführt, so können sie über eine „verbotene“ Bandlücke

hinweg in das Leitungsband gehoben werden. Dafür kann bei Raumtemperatur schon die thermische Energie reichen, oder auch ionisierende Strahlung die ihre mitgeführte Energie vollständig oder zumindest teilweise an Atome abgibt. Um die unkontrollierte Bildung von freien Ladungsträgern zu unterbinden, und um Ionisationsströme eindeutig nachweisen zu können, werden die Detektoren im Betrieb mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Lithiumgedriftete Halbleiterdetektoren müssen ununterbrochen auf derart niedrigen Temperaturen gehalten werden, weil sonst der Driftvorgang teilweise aufgehoben würde.¹⁹

Befinden sich die Elektronen erst einmal im Leitungsband, so können sie sich vollkommen frei bewegen. Der Kristall wird elektrisch leitend. Bekommt das negativ geladene Teilchen jedoch die Möglichkeit mit einem freien Platz aus dem Valenzband zu rekombinieren, so wird die Differenzenergie zwischen den Bandniveaus in Form von elektromagnetischer Strahlung an die Umgebung oder Bewegungsenergie an die Phononen (Gitterschwingungen) abgegeben.

Durch eine von außen angelegte Spannung kann ein Potentialgefälle in den unterschiedlich dotierten Halbleitern des Detektors erzeugt werden. Dieses Feld saugt die freien Ladungsträger aus der strahlungsempfindlichen Zone zwischen den beiden Diodenteilen und schiebt sie auf die Lithiumkontakte am Rand des Kristalles zu. Die Elektronen können von einer Verstärkerelektronik weiterverarbeitet werden und lassen so Rückschlüsse auf die absorbierte, ionisierende Strahlung zu.

Bei der Charakterisierung von Halbleiterdetektoren nach ihrer Kristallgröße ist zu beachten, dass Koaxial-Detektoren größer, und vor allem tiefer konstruiert werden können. Ihre größere Kapazität erhöht die erreichbare Auflösung. Sie haben eine bessere Niedrig-Energie-Auflösung und vor allem eine bessere Efficiency bei hohen Gamma-Energien. Außerdem ist es bei dieser Bauart egal aus welcher Richtung die Strahlung auf den Kristall auftrifft. Beim Planar-Detektor hingegen darf die Strahlung nur frontal eintreten. Seine geringe Auflösung und Ausbeute kann durch die etwas tiefere Bauweise im semi-planar-Detektor verbessert werden. Die äußere Form der Diode ändert nichts am physikalischen Prozess. Relevant ist nur das elektrische Feld in ihrem Inneren. Geeignete Formen sind deshalb Zylinder- oder Scheibenformen.

Im Laborbetrieb sind die Abmessungen eines Detektors und sein Gewicht unerhebliche Faktoren. Wichtig ist es in diesem Anwendungsgebiet vor allem eine möglichst große Menge analysierbarer Daten, in möglichst kurzer Zeit zu sammeln. Die Qualität der Daten kann unter anderem daran festgemacht werden, wie die Peaks eines Spektrums geformt sind, also beispielsweise ob sie symmetrisch sind. Für die

Auflösung nahe beieinanderliegender Energien ist eine kleine Halbwertsbreite wichtig. Außerdem sollten sich die Peaks deutlich von dem gemessenen Hintergrund abgrenzen.

Die Spezifikationen hängen jedoch nicht nur vom Kristalldesign ab, sondern auch von der Art der Dotierung. Der n-Typ hat, besonders in der planaren Form, eine bessere Niedrigenergie-Auflösung weil der dünne Lithium-Kontakt an der Außenseite die schwache Strahlung weniger abdämpft. Der p-Typ-Detektor hingegen zeigt in diesem Energiebereich deutliche Schwächen.

Es stellt sich die Frage, ob ein komplexerer Aufbau die Vorteile aller Bauformen nützen könnte. Das ist aufgrund physikalischer Grenzen nicht der Fall. Möglich ist es aber zum Beispiel die Hintergrundstrahlung durch einen zweiten (oder mehrere), rund um den bisher verwendeten Detektor, installierte(n) Detektor(en) zu minimieren. Fehlerhafte Messwerte könnten so rückgerechnet und verringert werden. Außerdem könnten auf diesem Wege jene Photonen detektiert werden, die bereits aus dem ersten Kristall ausgetreten sind. Der größte Nachteil eines solchen Systems ist der hohe Preis, und die komplizierte Einstellung und Wartung des Systems. Deshalb ist es, einige Spezialanwendungen ausgenommen, sinnvoller in einen größeren Detektor-kristall zu investieren. Dieser weist ein besseres Peak-to-Compton-Verhältnis auf als ein kleinerer Detektor und Randeffekte werden minimiert.

4 Vorbereitungen

4.1 Der äußere Druck

Zunächst ist es für einige der Versuche wichtig zu wissen, ob der Glaskörper einer Kompaktleuchtstoffröhre erhöhtem Druck, etwa im Reaktortank, standhalten würde. Beim Schwimmversuch in einer Schüssel mit reinem Wasser wird klar, dass ihre Dichte deutlich geringer als $1 \frac{kg}{dm^3}$ sein muss. Würde man die Lampe also im Angelschnurverfahren in den Reaktortank hängen, so müsste man sie zunächst mit Gewichten, beispielsweise mit Wismut, beschweren. Dort hat sie dann auf Kernhöhe dem Druck einer ungefähr fünf Meter hohen Wassersäule standzuhalten, denn um die Vorteile der zerstörungsfreien Neutronenaktivierungsanalyse in Kapitel 5.3 ausnützen zu können, muss unbedingt die Geometrie des Glaskörpers gewahrt bleiben. Nur so kann man später einen Standard mit der eigentlichen Probe vergleichen.

Um eine Vorstellung der im Wasser herrschenden Kräfte zu bekommen ist es wichtig, die mathematischen Zusammenhänge verschiedener gängiger Einheiten zur Angabe von Druck zu kennen. Sie sind in Gleichung (7) beschrieben. Die endgültige Auswertung für die Bedingungen im Reaktortank in der Nähe des Kernes passiert dann in Gleichung (8). Die Lampe muss also laut der Berechnung einer Belastung von einem halben Bar über den Normalbedingungen ohne jegliche Beschädigungen standhalten können.

$$1 \text{ bar} = 10 \frac{N}{cm^2} = 10^5 \frac{N}{m^2} = 10^5 \text{ Pa} \quad (7)$$

$$5 \text{ m} \hat{=} 5000 \frac{kg}{m^2} \approx 50000 \frac{N}{m^2} = 0,5 \cdot 10^5 \frac{N}{m^2} = 0,5 \text{ bar} \quad (8)$$

Im Vorversuch konnte eine Kompaktleuchtstoffröhre sogar einen Druck von einem Bar unbeschädigt überstehen.

Um sicherzugehen, dass im Falle des Bruches einer Lampe keinerlei Verunreinigungen und Glassplitter, und vor allem kein Quecksilber in den Reaktortank gelangen, werden sämtliche Lampen vor der Bestrahlung noch zusätzlich in Kunststoff eingeschweißt.

Eine noch größere Bedeutung hat der Druck allerdings für das Kapitel 7, denn um etwaige Emissionen von Quecksilber aus den Lampen feststellen zu können, müssen sie unter Normalbedingungen betrieben werden. Gesucht ist also der Druckverlust

Δp_V in einer Apparatur bestehend aus Schläuchen, Glasfritten, Flaschen und einem nachgeschalteten Gaszähler. Die Druckdifferenz, hervorgerufen durch die einzelnen Elemente, ist dabei linear superponierbar. So reicht es, die einzelnen Bauteile getrennt zu untersuchen und die Ergebnisse im Anschluss zu addieren.

Der größte Teil der Versuchsanordnung besteht zur Verbindung der einzelnen Flaschen aus Schläuchen mit einem Innendurchmesser von 6 mm . Für eine exakte Herleitung des Druckabfalles im System wäre es notwendig, die genaue Geometrie, besonders die Biegungen und Anschlussstücke, unter Zuhilfenahme der Euler- und Reynoldszahl herzuleiten. Ebenso wäre es notwendig, die Rauigkeit der Kontaktfläche zwischen dem Schlauch und der durchströmenden Luft, mit einer Rohrreibungszahl λ , die Körperumströmungen der Lampen und den Ausflussquerschnitt zu charakterisieren. All diese Werte wurden für das System in Kapitel 7 als vernachlässigbar angenommen. Aufgrund des geringen Volumenstromes genügt es für den Druckabfall in den Schläuchen, einen Überblick über die Approximation in Gleichung (9)^e zu haben. Setzt man hier die Werte des Versuchsaufbaues aus der Fußnote mit den richtigen Einheiten ein, so erhält man einen Druckabfall von $0,149\text{ mbar}$. Der hydrostatische Druck kann bei der geringen Höhendifferenz und der Nutzung von leichten Gasen vernachlässigt werden.

$$\left[\frac{\Delta p}{\text{mbar}} \right] = \frac{128}{6000\pi} \frac{\left[\frac{l}{\text{mm}} \right] \left[\frac{Q}{\text{ml/min}} \right] \left[\frac{\eta}{\text{mPa}} \right]}{\left[\frac{D}{\text{mm}} \right]^4} \quad (9)$$

Der zweite und noch wichtigere Anteil des Gegendruckes entsteht durch die Verdrängung der Flüssigkeit aus der Glasfritte. Bei drei seriell geschalteten Waschflaschen entspricht das einer Höhendifferenz von $10 - 15\text{ cm}$ und damit laut Gleichung (8) einem Gegendruck von $10 - 15\text{ mbar}$.

Vom Gaszähler geht bei dem geringen Durchfluss kein messbarer Widerstand aus.

Der Überdruck ist damit am Anfang der Apparatur am höchsten, und nähert sich Bauteil für Bauteil immer weiter dem Umgebungsdruck an. Für die eingebrachten Leuchtmittel macht das allerdings keinen nennenswerten Unterschied. Der gleichen Druckdifferenz wäre eine Lampe auch bei Verwendungsorten mit 100 m Höhenun-

^eFür den Aufbau aus Kapitel 7.2:

Länge: $l = 200\text{ cm}$

Durchmesser: $D = 6\text{ mm}$

Volumsstrom: $Q \approx 50\text{ l/h}$

Dynamische Viskosität: $\eta = 17,1 \cdot 10^{-6}\text{ Pa} \cdot \text{s}$ für Luft

terschied, also beispielsweise in einem Hochhaus, ausgesetzt.

4.2 Inhaltsstoffe im Glas

Von besonderer Bedeutung für die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse ist die chemische Zusammensetzung des Glases. Es erfüllt mit seiner innen aufgetragenen Leuchtschicht mehrere Aufgaben. Beispielsweise wandelt es die Frequenz des ultravioletten Lichtes aus dem Inneren des Glaskörpers, in sichtbares Licht um. Außerdem sorgt es dafür, dass die Gasfüllung von der Atmosphäre getrennt wird und diese in der gewünschten Form bleibt. So hat die Entladungsstrecke im Gas immer die gleiche Länge. Je nach Innendruck ändert sich dann unter anderem auch noch die erreichbare Leuchtdichte.

Sind aber in dieser einhüllenden Schicht Materialien mit extrem großen Wirkungsquerschnitt für Neutronen, wie etwa Bor-10 (^{10}B), Samarium-149 (^{149}Sm) oder Gadolinium-157 (^{157}Gd), so führt das zu Neutronenflussdepressionen. Mit diesen Probeneigenschaften wäre eine Grundvoraussetzung der instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (Kapitel 5) nicht erfüllt, in der der gleiche Fluss für Probe und Standard gefordert wird. Eine weitere Schwierigkeit stellen Elemente wie Brom oder Antimon dar, deren Aktivierungsprodukte den Hintergrund erhöhen und das Spektrum damit beinahe unbrauchbar machen können. Einziger Vorteil für die Bestimmung von Quecksilber ist die kürzere Halbwertszeit einiger Aktivierungsprodukte. Auf diese Probleme wird aber in den folgenden Kapiteln noch näher eingegangen.

Für die Untersuchung wurde eine Lampe in ihre Bestandteile zerlegt: Nach der Demontage des eingepressten Edison-Sockels folgt das Plastik-Gehäuse samt integrierter Vorschalt-Elektronik. In diesem Zustand kann man schon die Anschlüsse für die beiden Elektroden im Inneren des Glaskörpers erkennen. Außerdem wird so erstmals sichtbar wie die Verbindungen zwischen den einzelnen, gefalteten Glasröhren funktionieren. Sie sind in Serie zusammengeschweißt. So kann sich die Gasfüllung frei zwischen den beiden Elektroden bewegen und die kompakte Leuchtstoffröhre hat aufgrund ihrer Bauweise doch eine beträchtliche Entladungslänge.

Im Weiteren wurde der Glaskörper, wie auch in der EU-Verordnung empfohlen (Anhang A), unter einer Abzugshaube zerschlagen. Das gasförmige Quecksilber konnte dort ohne Gefahr für den Experimentator entweichen. Die Glasscherben wurden anschließend mehrmals gründlich mit Salpetersäure gewaschen und so von Verunreinigungen und vom flüssigen Quecksilber befreit. Auch die metallischen Reste der Elektroden wurden in diesem Schritt entfernt. Im Anschluss musste das Glas

einige Male mit deionisiertem Wasser gespült werden. Über einen pH-Test ließ sich feststellen, wie gut dabei die Rückstände der Salpetersäure entfernt wurden. Bei der Ableitung des benutzten und verunreinigten Wassers in ein gemeinsames Auffanggefäß mit der zuvor verwendeten Salpetersäure galt es einen Wärmestau durch regelmäßiges Schwenken des Gefäßes zu vermeiden. Die Trocknung der Scherben erfolgte in einem letzten Waschgang mit Aceton.

Sobald die Glassplitter getrocknet waren, konnten sie mit einem Mörser zu einem feinen, Pulver gemahlen werden. Dieses Pulver war das Ausgangsprodukt für die folgenden Messungen. Dabei wurde das Glaspulver jeweils mit einem Standard, bestehend aus reinem Siliziumoxid (SiO_2), verglichen.

Sowohl für den Standard, als auch für die Probe, wurden jeweils die gleichen Rahmenbedingungen ausgenützt. Sie wurden zunächst beide genau eingewogen und anschließend im Reaktor bei gleichem Neutronen-Fluss gleich lange aktiviert. Nach einer angemessenen Abklingphase wurden die Spektren der Proben am Gammadektektor mit der gleichen Messdauer analysiert. Für physikalisch exakte Rückschlüsse wurden die Ergebnisse abklingkorrigiert (Gleichung (12)), also für einen bestimmten Zeitpunkt, beispielsweise zur Entnahme aus dem Reaktor, berechnet. Die Stoffmenge ist proportional zur zugehörigen Aktivität. Die genaue Vorgangsweise während der Berechnung und der anschließenden Auswertung wird in Kapitel 4.2.1 näher beschrieben.

4.2.1 Bestimmung des Natriumgehalts im Glas

Nach der Aktivierung des Glaspulvers in Kapitel 4.2 durch einen Reaktor oder eine andere Neutronenquelle erhält man mit der Gammaspektroskopie eine ungefähre Übersicht über die vorhandenen und aktivierten Elemente. Wie erwartet befindet sich eine große Menge Natrium im Glas der Lampe ($C15 - 1$). Ihr relativer Anteil soll in diesem Kapitel ermittelt werden. Dafür wurden vor der Bestrahlung zwei Proben eingewogen. Probe 1 war das gereinigte Glas ($1,7772\text{ g}$), Probe 2 bestand als

Name der Probe	Abklingzeit (h:min)	Counts pro Sekunde (1368,6 keV)
$C15 - 1$	$1 : 11 \hat{=} 1,2\dot{3} h$	1807
$SiO_2 + Na_2SO_4$	$1 : 14 \hat{=} 1,18\dot{3} h$	216,7

Tabelle 3: Proben für die Bestimmung von Natrium

Vergleichsprobe aus einer Mischung aus Siliziumoxid (1,6657 g) und Natriumsulfat (0,0405 g). Die ermittelten Daten können Tabelle 3 entnommen werden.

Bei der Probenvorbereitung werden die kleinen, eingewogenen Polyethylen-Proben-Phiolen dicht verschlossen, gründlich mit deionisiertem Wasser abgespült und in größere Probenbehälter gefüllt. Über die langsame Rohrpost werden sie für jeweils 20 Sekunden in die Bestrahlungsröhren des Reaktorkerns geschossen. Um nicht der hohen Dosis von frisch bestrahlten Proben beziehungsweise ihren kurzlebigeren und damit aktivsten Elementen ausgesetzt zu sein, bleiben die Proben nach der Bestrahlung noch einige Minuten in der Rohrpost. Sie werden erst entnommen nachdem die Strahlendosis unter 2 Millisievert pro Stunde in 30 cm Entfernung fällt.

Die Phiolen werden wieder aus den Probenbehältern gezogen und mit warmem Wasser und Einwegtüchern von äußerlichen Kontaminationen gereinigt. Über Wischtests und deren Messung am Kontamaten kann der Fortschritt eingeschätzt werden.

Nach einer gewissen Abklingzeit werden die Proben mittels Gammaspektroskopie, in diesem Fall über eine Messdauer von 100 Sekunden, untersucht. Zur Auswertung wurde der 1368,6 keV-Peak von ^{24}Na gewählt. Die Flächen dieses Peaks werden nun für beide Proben verglichen. Die Software ermittelt nach Abzug des „backgrounds“ für diesen Bereich bei Probe 1 einen Wert von $1807 \frac{\text{counts}}{\text{s}}$. Der Standard, Probe 2, emittiert mit $216,7 \frac{\text{counts}}{\text{s}}$ im gleichen Energiebereich deutlich weniger Gammaquanten. Die Inhaltsmengen der Probe 2 sind aus der Wiegung bekannt, über die gemessenen Aktivitäten können Rückschlüsse auf Probe 1 gezogen werden. Dafür wird in den Formeln (10) und (11) der relative Anteil von Natrium im eingewogenen Natriumsulfat bestimmt.

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 22,99 + 23,96 + 4 \cdot 15,99 = 142,04 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (10)$$

$$m_{\text{Na}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{2 \cdot 22,99}{142,04} = 32,37\% \hat{=} 0,0131 \text{ g} \quad (11)$$

Weil die beiden Proben zwischen der Aktivierung und der jeweiligen Messung unterschiedlich lange abklingen konnten, muss auch noch die Abklingkorrektur aus Formel (12) berücksichtigt werden. Mit ihrer Hilfe wird in (13) und (14) die Aktivität direkt am Ende der Bestrahlung bestimmt. Die Halbwertszeit von ^{24}Na beträgt 14,959 h.

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda t} = A_0 \cdot e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot t} \quad (12)$$

$$A_0(Probe1) = 1807 \cdot e^{\frac{\ln 2}{14,959} \cdot 1,23} = 1912,98 \frac{C}{s} \quad (13)$$

$$A_0(Probe2) = 216,7 \cdot e^{\frac{\ln 2}{14,959} \cdot 1,183} = 228,91 \frac{C}{s} \quad (14)$$

Die Menge eines Elementes einer Probe ist proportional zu ihrer jeweiligen Aktivität. Aus der absolut eingewogenen Menge Natriumsulfat in der Probe 2 und dem Verhältnis der Aktivitäten erhält man in Gleichung (15) die absolute und relative Menge von Natrium in der bislang unbekannten Glasprobe. Zu berücksichtigen ist noch, dass die Menge wegen der neutronenabsorbierenden Wirkung anderer Elemente im Glas auch noch etwas höher sein kann. Dieser Effekt wird im Kapitel 4.2.2 überprüft.

$$m(Na) = 0,0131g \cdot \frac{1912,98}{228,91} = 0,1095g \hat{=} 6,16\% \quad (15)$$

4.2.2 Neutronenabsorption im Glas

In Kapitel 4.2.1 wurde bereits erläutert, wie man mit Hilfe eines eingewogenen Vergleich-Standards und der Neutronenaktivierung die Menge gewisser Inhaltsstoffe einer unbekannten Probe bestimmen kann. Dieses Prinzip funktioniert aber leider nicht bei allen Stoffen, denn dafür muss man immer erst ein geeignetes Isotop mit möglichst großem Wirkungsquerschnitt, einer großen relativen Häufigkeit und gut messbaren Gamma-Emissionslinien finden.

Vermutet man jedoch durch verschiedene Elemente der Probe eine große lokale Änderung des Neutronenflusses, so lässt sich die Neutronenaktivierungsanalyse

Name der Probe	Abklingzeit (h:min)	Counts pro Sekunde (411,8 keV)
<i>C15 - 1 + Au</i>	0 : 25 $\hat{=}$ 0,416	165,6
<i>SiO₂ + Au</i>	0 : 29 $\hat{=}$ 0,483	195,3

Tabelle 4: Proben für die Bestimmung der Neutronenabsorption

(Instrumental Neutron Activation Analysis) nicht mehr direkt anwenden. Beinhaltet das Glas beispielsweise eine gewisse Menge Bor oder ein Nuklid mit einem ähnlich großen Wirkungsquerschnitt, das im später aufgenommenen Spektrum keine Gammaemissionen zeigt, so wird das Ergebnis für die ganze Probe verfälscht. Die beiden einzigen stabilen Isotope von Bor sind $^{10}_5\text{B}$ und $^{11}_5\text{B}$. Die natürliche Häufigkeit beträgt für $^{10}_5\text{B}$ ungefähr 19,9%. Durch den großen Wirkungsquerschnitt von 3840 barn ist besonders dieses Isotop ein starker Neutronenabsorber. Aus $^{10}_5\text{B}$ wird durch Neutroneneinfang $^{11}_5\text{B}$. Das so erzeugte Nuklid liegt in der Natur mit einer Wahrscheinlichkeit von 80,1% vor. Sein Wirkungsquerschnitt ist jedoch mit 0,005 barn extrem klein, deshalb kann es selbst nur wenige Neutronen absorbieren um zu $^{12}_5\text{B}$ zu werden. Stattdessen kommt es in der Regel zu einem Alpha-Zerfall mit dem Tochternuklid ^7_3Li . Als Gesamtreaktion kann man somit $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ anschreiben. Genau aus diesem Grund ist Bor im Gammaspektrum unsichtbar.

In diesem Fall ist der Umweg über die Neutronenabsorptionsaktivierungsanalyse (Instrumental Neutron Absorption Activation Analysis) nötig.

Dafür muss ein weiteres Element sowohl zur Probe als auch zum Standard hinzugefügt werden. Auf diesem Weg kann die Wirkung der Neutronen auf die beiden Proben verglichen werden. Das beigemischte Element darf im Glas nicht natürlich vorkommen. Es eignet sich die seltene Erde Lantan für diese Zwecke. Weil sich aber Spuren davon im Glas-Spektrum aus Kapitel 4.2 befinden, kann man stattdessen auch Gold verwenden.

Probe 5 besteht nach der Präparation aus einer eingewogenen Menge des gereinigten und zermahlenen Glases (1,57335 g) und der flüssigen Goldlösung (1 mg/ml, 0,30454 g). Probe 6 besteht als Standard aus Quarz (1,75992 g) und der gleichen Goldlösung (0,29838 g). Das Quarz- beziehungsweise Glaspulver ist von der Goldlösung gleichmäßig durchtränkt und wird von einer Schicht Wachs in der Phiole auch bei der Benutzung einer Rohrpost an seinem Platz gehalten. Die genauen Daten und Probennamen sind in Tabelle 4 dargestellt.

Der weitere Arbeitsablauf funktioniert wie schon in Kapitel 4.2.1. Nach einer Bestrahlungsdauer von 30 Sekunden im Reaktor muss die Probe ungefähr eine halbe Stunde abklingen. Erst im Anschluss macht es Sinn sie gammaspektroskopisch mit einer Messdauer von 100 Sekunden zu untersuchen.

Im vorliegenden Fall gilt es einen Peak von Gold mit einer möglichst hohen Intensität für beide Proben zu vergleichen. Bei 411,8 keV liegt mit einer Emissionswahrscheinlichkeit von 95,54% ein Peak von ^{198}Au vor. Für Probe 5 enthält die

Peakfläche $165,6 \frac{\text{counts}}{\text{s}}$, bei Probe 6 sind es bei gleicher Geometrie $195,3 \frac{\text{counts}}{\text{s}}$. Mit der für ^{198}Au gültigen Halbwertszeit von 64,68 Stunden erhält man in den Gleichungen (16) und (17) die minimal höheren Aktivitäten zum Zeitpunkt der Entnahme aus dem Reaktor.

$$A_0(\text{Probe5}) = 165,6 \cdot e^{\frac{\ln 2}{64,68} \cdot 0,416} = 166,34 \frac{\text{cts}}{\text{s}} \quad (16)$$

$$A_0(\text{Probe6}) = 195,3 \cdot e^{\frac{\ln 2}{64,68} \cdot 0,483} = 196,31 \frac{\text{cts}}{\text{s}} \quad (17)$$

Diese Ergebnisse müssen mit den eingewogenen Mengen an Goldlösung in Verbindung gesetzt und verglichen werden. Für die Glasprobe passiert das in Gleichung (18), für den Standard in Gleichung (19).

$$A(\text{Probe5}) = \frac{166,34}{0,30454g} = 546,27 \frac{\text{cts}}{\text{s} \cdot g} \quad (18)$$

$$A(\text{Probe6}) = \frac{196,31}{0,29838g} = 657,93 \frac{\text{cts}}{\text{s} \cdot g} \quad (19)$$

Man erkennt aus dem Verhältnis der Ergebnisse, dass ungefähr 17% weniger Neutronen im Glas der Energiesparlampe das zugefügte Gold aktivieren als im reinen Quarz-Standard. Mit dieser Methode lassen sich keinerlei Rückschlüsse auf das unbekannte Element im Glas oder seiner Menge ziehen. Die nicht vernachlässigbare Neutronenabsorption der Probe im Vergleich zum SiO_2 -Quarz-Standard ist jedoch bewiesen.

4.3 Erwartete Aktivität von Quecksilber

Um die voraussichtliche Aktivität der Probe durch die erwartete Menge Quecksilber abschätzen zu können, muss der Fluss in der Bestrahlungsposition bekannt sein. Die gewünschte Bestrahlungsdauer kann dann gemeinsam mit dem Wirkungsquerschnitt einberechnet werden. Den Zusammenhang zwischen diesen Faktoren zeigt die Aktivierungsgleichung (20)^f. Der letzte der Faktoren hat hauptsächlich für kurze

^f $A(t)$... Berechnete Aktivität zum Zeitpunkt t , $A(t=0) = A_0$
 N_0 ... Anzahl der Atome
 σ ... Wirkungsquerschnitt des Nuklids in barn ($1b \hat{=} 10^{-24} \text{ cm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$)
 Φ ... Neutronenfluss, neben dem Kern ungefähr $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Bestrahlungen eine Bedeutung. Später regelt er nur noch das Gleichgewicht zwischen Aktivierung und Zerfall. Für die Berechnung werden die wichtigsten Informationen für das Quecksilberisotop ^{202}Hg aus der Nuklidkarte oder Fachliteratur gesucht. Seine relative Häufigkeit beträgt 29,86%. Nach einem Neutroneneinfang wird daraus ^{203}Hg mit einer Halbwertszeit von 46,612 Tagen oder 67121 *min*. Der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozess beträgt 5 *b*. Für den Grenzwert von Quecksilber in Energiesparlampen, also für 5 *mg*, erhält man mit der Formel (21) zunächst die Teilchenzahl N_0 des Quecksilberisotops ^{202}Hg .

$$A(t) = N_0 \cdot \sigma \cdot \Phi \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \quad (20)$$

$$N_0 = \underbrace{29,86\%}_{\text{rel. Anteil}} \cdot \frac{\overbrace{0,005 \cdot 10^{-3}}^{\text{Gesamtmasse [kg]}}}{\underbrace{1,6605 \cdot 10^{-27}}_{\text{atomare Masse [kg]}} \cdot \underbrace{200,59}_{\text{Atommasse Hg}}} = 4,48 \cdot 10^{18} \quad (21)$$

Eingesetzt in Gleichung (20) erhält man in (22) als Ergebnis für die Aktivität nach einer Bestrahlungsdauer von 20 Sekunden etwas mehr als 200 Becquerel. Als Vergleich dazu gibt Gleichung (23) die Aktivität für eine Bestrahlungsdauer von einer Minute an.

$$A(20 \text{ s}) = 231,4 \text{ Bq} \quad (22)$$

$$A(60 \text{ s}) = 694,3 \text{ Bq} \quad (23)$$

Diese Näherung kann für jedes Isotop eines Elementes durchgeführt werden und trägt zur Gesamtaktivität einer Probe bei.

$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$... Zerfallskonstante (abhängig von der Halbwertszeit des Nuklids)
 t ... Bestrahlungszeit im Reaktor

5 Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse

5.1 Präparation der zu messenden Lampe

Um eine Energiesparlampe möglichst nahe und vor allem unbeschadet zum Reaktorkern zu bringen, musste sowohl ein Bestrahlungsrohr als auch der Lampenkörper selbst entsprechend vorbereitet werden. Dafür wurde zunächst bei jeder Lampe der Edison-Sockel abgebaut. Außerdem galt es das Plastikgehäuse und die Vorschalt elektronik zu entfernen, die Stromanschlüsse der Glühelektroden mussten möglichst knapp am Glaskolben abgetrennt werden. So konnte die vermeidbare Gesamtkativität nach der Bestrahlung minimiert werden. Das aufgenommene Spektrum re-präsentiert also nur das Glas, die Leuchtschicht und die Gasfüllung. Weil für die Untersuchung ausschließlich die Quecksilbermenge (sowohl flüssig als auch gasförmig) im Inneren des Glaskörpers interessant ist, wurde das Ergebnis der Messung mit dem Spektrum aus Kapitel 4.2 verglichen. So konnten Rückschlüsse auf die Gasfüllung allein gezogen werden. Wirklich wichtig für eine absolute Bestimmung war außerdem der Vergleich zum Spektrum des Standards aus Kapitel 5.2.

Am Forschungsreaktor des Atom institutes gibt es eine praktikable Möglichkeit die Bestrahlung nicht direkt im Reaktorwasser durchführen zu müssen. Würde die Lampe nämlich (wie ursprünglich geplant) in die Drehkranzmulde getaucht werden, so wäre wegen der mechanischen Beanspruchung durch den äußeren Wasserdruck sogar ein Platzen des Glaskörpers denkbar. In Kapitel 4.1 wurde dieser Druck auf 0,5 Bar geschätzt. Obwohl jede Probe zum Schutz in Plastik eingeschweißt ist, wäre die Gefahr für den Reaktortank denkbar hoch. Das Aluminium der Wände könnte durch austretendes Quecksilber dauerhaft Schaden nehmen. Eine Plastikschiicht alleine kann gasförmiges Quecksilber nicht vollständig zurückhalten, und Quecksilber würde gemeinsam mit dem Aluminium des Tanks ein Amalgam bilden, welches wiederum sehr korrosionsanfällig ist. Aluminiumbauteile könnten dadurch dauerhaft schwer beschädigt werden.

Im Reaktor befindet sich aber eine vergleichsweise große Bestrahlungsröhre aus Aluminium mit einem Innendurchmesser von sieben Zentimetern. Damit ist sie groß genug um eine komplette Energiesparlampe unbeschädigt und gefahrlos in die Nähe des Kernes zu bringen. Das untere Ende des Rohres liegt auf Höhe des Kernes direkt neben dem Graphit-Reflektor im Bereich der Messkammern. Es ist dicht verschlossen, deshalb ist das Rohr innen trocken. Der obere Teil ist zur Atmosphäre in der Reaktorhalle offen und endet direkt an der Reaktorplattform (Abbildung 5). Auf

die Proben wirkt so keinerlei Überdruck. An einer Schnur konnte jede der Proben manuell in die gewünschte Position im Tank und damit in den Neutronenfluss gebracht werden. Auf ihrem Weg zur Probe wurden die auftreffenden Neutronen vom Graphit moderiert und waren somit weitgehend thermisch als sie auf die Lampen trafen.

Über eine Flussmessung am Endpunkt der Bestrahlungsröhre wurde festgestellt, dass mit einem Neutronen-Fluss von $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ zu rechnen ist.

Um den genauen Gesamt-Fluss während jeder Bestrahlung, abhängig von der Reaktorleistung, Position und Bestrahlungsdauer zu messen, wurde jede Probe mit einem Golddraht oder einer Goldfolie präpariert. Das Gold wurde somit als Flussmonitor mitaktiviert. Im Anschluss konnten die leicht unterschiedlichen Flüsse während den verschiedenen Aktivierungen einberechnet und verglichen werden.

Bevor die Lampe an einer Schnur in die Röhre hinuntergelassen werden konnte, musste sie wie schon die Proben in Kapitel 4.2 auf die Bestrahlung vorbereitet werden. Es galt vor allem alle Partikel von aktivierbaren Elementen von der Oberfläche zu entfernen. Dafür wurde der Glaskörper gründlich mit deionisiertem Wasser abgespült. Zur Trocknung kamen Einwegtücher sowie eine Spülung mit Aceton zum Einsatz. Um den Glaskörper auf dem Weg hinunter in den Reaktor vor Stößen zu schützen, musste er gepolstert und in eine Plastikfolie eingeschweißt werden. An dieser Verpackung wurde auch die Schnur befestigt. Außerdem schützte sie die Probe vor Kontaminationen durch Partikel im Bestrahlungsrohr.

5.2 Präparation des Standards

Um die Aktivität einer Probe in Relation mit einer absoluten Quecksilbermenge zu setzen, musste ein vergleichbarer Standard hergestellt werden. Dafür kommen idealerweise baugleiche Lampenkörper oder einzelne Glasphiolen, die sich zu einer sehr ähnlichen Geometrie kombinieren lassen, zur Anwendung.

Weil die ausgelösten und gereinigten Glaskörper der Energiesparlampen nicht ausreichend mit flüssigem Glas verschlossen werden konnten, mussten Phiolen mit einer eingewogenen Menge eines Quecksilber-Standards in der Größenordnung einiger Milligramm befüllt und versiegelt werden. Abbildung 6 zeigt Herrn Lindenlaub, den Glasbläser der TU Wien, beim verschließen eines Glaskörpers.

Die Phiolen wurden äußerlich gereinigt und zu einer lampenähnlichen Form gebündelt, sodass die Geometrie und damit auch die Efficiency des Detektors im Ver-



Abbildung 6: Verschweißen des Glaskörpers durch Hr. Lindenlaub

gleich zum Lampenkörper annähernd erhalten bleibt.

5.3 Neutronenaktivierung

Bevor die Proben und der Standard für die Neutronenaktivierung in die Nähe des Reaktorkernes gebracht werden konnten, mussten sie, wie in Kapitel 4.2, vorbereitet und gereinigt werden. Für das Angelschnurverfahren wurde eine dünne Polyester-Schnur außen an der Kunststoffolie befestigt. Die Dauer jeder Bestrahlung wurde aufgezeichnet. Nach den vorangegangenen Berechnungen mussten die Lampen pro Aktivierung zwei Stunden im Neutronenfluss bleiben, bevor sie in einer Bleiburg abklingen konnten.

Der Grund für diese lange Bestrahlungsdauer ist die Wahl des stabilen Quecksilber-Isotops ^{202}Hg für die Aktivierung. In der Natur liegt es mit einer relativen Häufigkeit von 29,86% vor. Mit 5 barn hat dieses Targetnuklid einen kleineren Wechselwirkungsquerschnitt für thermische Neutronen als andere Isotope von Quecksilber (z. B. 3000 barn für ^{196}Hg). Durch Neutroneneinfang wird der Kern zum radioaktiven ^{203}Hg umgewandelt und emittiert Gammaquanten mit einer Energie von 279,20 keV. Außerdem hat es mit seiner Halbwertszeit von 46,594 Tagen wegen dem indirekt proportionalen Zusammenhang aus Gleichung (24) eine geringere spezifische Aktivität als beispielsweise ^{197}Hg ($T_{1/2} = 2,7 d$). Ein Vorteil der längeren Halbwertszeit ist aber, dass die Proben vor einer Messung einige Wochen abklingen

können. So haben andere, zwangsläufig mitaktivierte aber kurzlebigere Nuklide die Möglichkeit im Vorfeld abzuklingen. Ein wesentlicher Vorteil davon ist, dass sich der Compton-Hintergrund in dieser Zeit erheblich verkleinert.

$$A = N \cdot \lambda = N \cdot \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad (24)$$

Eine genaue Aufstellung der hergestellten Proben, deren Bestrahlungszeiten und der jeweils als Flussmonitor mitaktivierten Goldmenge können Tabelle 5 entnommen werden. „Edison“ ist dabei die Bezeichnung einer gebrauchten Kompaktleuchtstoffröhre aus indischer Herstellung, die das Film-Team von „Bulb Fiction“ von seinen Dreharbeiten mitgebracht hat. „Camelion“ ist als Vergleich ein frei erhältliches Produkt aus Mitteleuropa.

Nach 120 Minuten wurden die Proben an der Schnur aus dem Neutronenfluss gezogen. Um dem größten Teil der radioaktiven Strahlung zu entgehen, wurden sie aber nur 2-3 Meter angehoben und in dieser Position einige Minuten zwischen Kern und Plattform gehalten. In dieser Zeit konnten die kurzlebigsten und aktivsten Nuklide abklingen. Ein Dosisleistungsmessgerät lieferte nähere Informationen über die Strahlenexposition der Experimentatoren. Außerdem konnte damit abgeschätzt werden, ob die Proben schon in die nebenan vorbereitete Blei-Burg gehoben werden können. Hier hatten die Proben noch einige Tage die Möglichkeit weiter abzuklingen bevor sie zur weitere Lagerung in den Isotopen-Tresor im Labor transportiert werden konnten.

	Edison	Standard	Camelion
Bestrahlungszeit	28.04.2011 11:00 - 13:06	28.04.2011 13:14 - 15:25	28.04.2011 15:41 - 17:42
Effektive Bestrahlungsdauer (s)	7260	7260	7260
Masse Gold (mg)	0,95	1,01	1,18

Tabelle 5: Zusammenfassung der aktivierten Proben

5.4 Gammaspektroskopie

5.4.1 Vergleich des Neutronenflusses der einzelnen Bestrahlungen

Weil die ungewöhnlich großen Proben manuell gewechselt werden mussten, und weil der Reaktor nicht immer die exakt gleiche Leistung liefert, kann der Neutronenfluss der einzelnen Bestrahlungen leicht voneinander abweichen. Diese Faktoren mussten in die Messergebnisse einberechnet werden. Während der Bestrahlungen waren kurze Abschaltungen des Reaktors problematisch.

Um alle möglichen störenden Effekte zu berücksichtigen wurden schon während der Probenvorbereitung in Kapitel 5.1 kleine Golddrähte eingewogen und gemeinsam mit den Proben bestrahlt. Die einzelnen Massen sind in Tabelle 6 angeführt. Weil für den Draht keine Geometrie mit entsprechender Efficiency zur absoluten Rückrechnung auf den Neutronenfluss zur Verfügung stand, konnten aus den Ergebnissen der jeweiligen Spektren nur die relativen Unterschiede der einzelnen Bestrahlungen errechnet werden. Daraus wurden im Anschluss verschiedene Korrekturfaktoren für die einzelnen Proben bestimmt.

Zum besseren Verständnis dieser Korrekturfaktoren wird nun exemplarisch für den Standard der Weg der Berechnung und eine daraus ableitbare Schlussfolgerung betrachtet. Weil es bei dieser Berechnung um den relativen Vergleich der Neutronenflüsse während der gesamten Bestrahlung geht, muss zunächst die korrigierte Aktivität des Peaks von ^{198}Au bei $411,8\text{ keV}$, beispielsweise am Ende der Bestrahlung, bestimmt werden. Dieser Schritt ist besonders wichtig, wenn zwischen den Bestrahlungen und Messungen der einzelnen Proben unterschiedlich viel Zeit vergangen ist. Im vorliegenden Fall waren bereits 1117080 Sekunden verstrichen, bevor die Probe vermessen werden konnte und die Software eine Peakfläche von 3861 Counts errechnete. Aus Gleichung (12) ist bekannt, dass für die weiteren Berechnungen die Zerfallskonstante beziehungsweise die Halbwertszeit des Isotops gebraucht wird. Für ^{198}Au wird in der Literatur eine Halbwertszeit von 2,69517 Tagen angegeben. Die Aktivität ist damit in der Zwischenzeit über ungefähr fünf Halbwertszeiten auf $\frac{1}{32}$ ihrer Anfangsaktivität zurückgegangen. Die Zerfallskonstante für das Gold-Isotop folgt in Gleichung (25) direkt aus der Halbwertszeit. Damit kann in Gleichung (26) die Aktivität zum Zeitpunkt der Bestrahlung bestimmt werden. Außerdem weiß man, dass die Aktivität direkt proportional zur vorhandenen Teilchenzahl beziehungsweise zur eingewogenen Menge Gold ist. Deshalb muss die Aktivität aus (26) noch in Gleichung (27) über die Masse normiert werden. So wird ein Wert ermittelt, der nur noch vom Fluss, jedoch nicht mehr von Masse, Abkling- und Halbwertszeit

des Isotops abhängig ist.

$$\lambda_{Au-198} = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = \frac{\ln 2}{2,69517 \cdot 24 \cdot 3600} = \frac{\ln 2}{232862,7} = 2,98 \cdot 10^{-6} \quad (25)$$

$$A_0 = A(t) : e^{-\lambda t} = 3861 : e^{-2,98 \cdot 10^{-6} \cdot 1117080} = 107346,9 \text{ } cts \quad (26)$$

$$A_0(1 \text{ } mg) = \frac{A_0}{m} = \frac{107346,9}{1,01 \text{ } mg} = 106284 \text{ } cts \quad (27)$$

Das gesamte Verfahren wird mit allen drei Drähten ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgelistet. Das Verhältnis der Endergebnisse ist gleichzustellen mit dem Verhältnis der Neutronenflüsse während der Bestrahlungen.

5.4.2 Gammaspektroskopische Messung von Standard und Lampen

Die Tabellen 7 und 8 beinhalten die relevanten Werte für alle weiteren Schritte.

Auch hier ist es sinnvoll als Anschauungsbeispiel die Berechnung der am 16. 5. 2011 gemessenen Edison-Lampe Schritt für Schritt durchzugehen. Dafür muss, wie auch schon im Kapitel 5.4.1, mit der Zeitspanne zwischen Bestrahlung und Messung der Lampe begonnen werden. Im vorliegenden Fall war das ein Zeitraum von 1558860 Sekunden. Die Peakfläche von ^{203}Hg bei 279,20 keV wird von der Software abzüglich Hintergrund mit 234376 Zählereignissen ausgegeben.

Weil die Messdauer von 89981 Sekunden nicht mehr vernachlässigbar klein gegen die Halbwertszeit des Nuklids ist, muss ein weiterer Abklingkorrekturfaktor für die Dauer der Messung eingeführt werden. Die Herleitung des allgemein gültigen Zusammenhanges für Messungen einer exponentiell veränderlichen Größe kann im Gleichungssystem (29) nachvollzogen werden. Daraus abgeleitet hat der Zusammenhang in Gleichung (30) allgemeine Gültigkeit. (31) zeigt die abklingkorrigierte Berechnung der tatsächlichen Counts pro Sekunde zum Beginn der Messung.

$$\lambda_{Hg-203} = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = \frac{\ln 2}{46,612 \cdot 24 \cdot 3600} = 2,605 \cdot 10^{-6} \quad (28)$$

$$\begin{aligned}
cts &= \int_{t_0}^{t_m} \frac{cts(t)}{s} dt = \\
&= \int_{t_0}^{t_m} \frac{cts(t=0)}{s} e^{-\lambda t} dt = \\
&= \frac{cts(t=0)}{s} \cdot \left(-\frac{1}{\lambda}\right) \cdot e^{-\lambda t} \Big|_{t_0}^{t_m} = \\
&= \frac{cts}{s} \Big|_{t_0} \cdot \left(-\frac{1}{\lambda}\right) \cdot \left[e^{-\lambda t_m} - \underbrace{e^{-\lambda t_0}}_1 \right] = \\
&= \frac{cts}{s} \Big|_{t_0} \cdot \left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot [1 - e^{-\lambda t_m}]
\end{aligned} \tag{29}$$

$$A(t_0) = \frac{cts}{s} \Big|_{t_0} = \frac{cts \cdot \lambda}{1 - e^{-\lambda t_m}} \tag{30}$$

$$A(t, \lambda) = 2,62495 \frac{cts}{s} \tag{31}$$

In Gleichung (32) kann daraus direkt die Zählrate am Ende der Bestrahlung bestimmt werden.

$$A(0) = A(t, \lambda) : e^{-2,605 \cdot 10^{-6} \cdot 1558860} = 3,43275 \frac{cts}{s} \tag{32}$$

Fügt man zu dem Ergebnis noch eine Abhängigkeit vom jeweiligen Neutronenfluss hinzu, so liegt der wichtigste Teil für eine sinnvolle Auswertung vor. Über ihn können von der eingewogenen Menge Quecksilber im Standard Rückschlüsse auf die Inhaltsmengen der anderen Proben gezogen werden. Genau aus diesem Grund ist es beim relativen Vergleich mehrerer Proben ohne eingemessene Geometrie und Efficiency so wichtig, einen geeigneten Standard herzustellen und über die Neutronenflüsse zu bewerten.

Da zwischen den einzelnen Messungen aber einmal die Detektor-Proben-Geometrie verändert wurde, müssen bei der abschließenden Schlussrechnung die richtigen Werte miteinander verknüpft werden. So gehören die ersten beiden Messungen der Edison-Lampe zur ersten Standard-Messung. Die zweite Tranche besteht aus den übrigen Werten. Die gewichtete Quecksilber-Aktivität ist nun ausschließlich von der Inhaltsmenge abhängig.

Im Standard war eine Quecksilbermenge mit 17,05 *mg* eingewogen. Für die Lampe wird damit, und über die errechneten Faktoren aus den letzten Zeilen der Tabellen 7 und 8 in Gleichung (33) die gesuchte Menge an Quecksilber bestimmt.

$$m(Hg) = \frac{17,05 \text{ mg}}{1,38 \cdot 10^{-4}} \cdot 3,34 \cdot 10^{-5} = 4,35 \text{ mg} \quad (33)$$

Die Berechnung ist nach dem gleichen Prinzip auch für die anderen Lampen anzuwenden. So ergeben sich die in Tabelle 9 dargestellten Ergebnisse. Die gefundene Masse lässt alle auftretenden Verluste durch Neutronen-Selbstabsorption während der Bestrahlung und Gamma-Selbstabschirmung während der Messung unberücksichtigt.

Für die Edison-Lampe ergeben sich in drei zueinander zeitversetzten Messungen drei zunächst verschiedene Ergebnisse. Während bei der ersten Messung der Quecksilber-Peak einen großen Fehler der Zählstatistik lieferte - diese Messung ergab schlussendlich 3,58 *mg* - wurden bei späteren Messungen schon deutlichere und besser auswertbare Peaks gefunden. Die so gewonnenen Ergebnisse lagen bei 4,37 *mg* beziehungsweise 4,35 *mg*. Grund hierfür ist das zwischenzeitliche Abklingen der kurzlebigeren Aktivierungsprodukte und die daraus resultierende Verringerung des Compton-Hintergrundes. Die Quecksilberbestimmung ergab für die Camelion-Lampe eine Menge von 4,01 *mg*.

Abschließend stellt sich die Frage, wie diese Werte interpretiert werden können und ob es sich dabei um sinnvoll verwertbare und allgemein gültige Ergebnisse handelt. Klar ist, dass eine Überprüfung des Quecksilbergehaltes von nur zwei Energiesparlampen, die nach dem Zufallsprinzip ausgewählt wurden, nicht mehr als ein Indiz für ungefähre Inhaltsmengen und eine erste Erfahrung für die Entwicklung eines Messsystems ist. Trotzdem gilt es zu überlegen welche Fehler, vor allem systematischer Art, passiert sein könnten.

In einem Vergleich der Aktivitäten des Standards abhängig von seiner Ausrichtung zum Detektor wurde für einen gleichbleibenden Abstand festgestellt, dass die Ergebnisse um bis zu 10% voneinander abweichen können. Für die Bestimmung dieses Fehlers wurde die Probe am selben Platz immer wieder um einem bestimmen Winkel gedreht. Der Fehler ist symmetrisch, muss bei allen Ergebnissen, sowohl nach oben als auch nach unten, gewertet werden.

Im Gegensatz dazu gibt es auch noch den Effekt der Neutronenabsorption im Glas, der schon in Kapitel 4.2.2 beschrieben und bewiesen wurde. Die 17% Neutro-

nenabsorption aus dem Vorversuch schwächen bei Messungen immer das Ergebnis, daher ist die Fehlerschranke für Zählraten und Quecksilbermenge weiter nach oben zu setzen. Weil die exakte Neutronenschwächung aber von der Geometrie des Lampenkörpers, der Dicke von Glas- und Leuchtschicht und deren Absorptionskoeffizienten für thermische Neutronen nicht ohne Weiteres aus den Ergebnissen bestimmbar ist, kann dieser Fehler jedoch nicht genauer bestimmt werden. Geht man bei einer vorsichtigen Schätzung dieses asymmetrischen Fehlers von weiteren 20% Verlusten aus, so wurde in der Camelion-Lampe ein Quecksilbergehalt von 3,61 bis 5,09 *mg* bestimmt. Die beiden zuverlässigeren und konsistenten Ergebnisse der Edison-Lampe lassen Ergebnisse zwischen 3,92 und 5,67 *mg* zu. Die Proben liegen somit alle um den Grenzbereich des maximalen Quecksilbergehaltes von Energiesparlampen (der Gesetzgeber hat in Endnote 1, Seite 87, eine Grenze von 5 *mg* angegeben) und könnten, je nachdem wie hoch die Neutronenabsorption im Glas und der Leuchtschicht wirklich ist, auch durchaus über dem vorgeschriebenen Grenzwert liegen.

Um also eine exakte und wirklich zuverlässige Aussage treffen zu können, müsste die absorbierende Eigenschaften des Glaskörpers sowohl für Neutronen, als auch für Gammaquanten, genauer bestimmt werden. Außerdem wäre es wichtig noch weitere Standards herzustellen, auch um sie später direkt miteinander vergleichen zu können. Dabei wäre es ratsam mit unterschiedlichen Mengen von Quecksilber zur Optimierung der Messmethode zu arbeiten.

	Edison	Standard	Camelion
Masse Au (mg)	0,95	1,01	1,18
Teilchenzahl	2,905E+18	3,088E+18	3,608E+18
Bestrahlungszeit	28.04.2011 15:41-17:42	28.04.2011 13:14-15:25	28.04.2011 11:00-13:06
Zeitdauer Bestrahlung (s)	7260	7260	7260
Messzeit	11.05.2011 13:47	11.05.2011 13:43	11.05.2011 13:49
Zeitdauer Messung (s)	60	60	60
Zeit Bestrahlung zu Messung (s)	1109100	1117080	1125780
Peakfläche (cts)	3601	3861	4296
Korrigierte Peakfläche (cts)	97768,0	107346,9	122574,7
Peakfläche pro mg (cts/mg)	102913,7	106284,0	103876,8

Tabelle 6: Relative Flusskorrektur durch aufgeklebte Gold-Drähte

	Edison		
Bestrahlungszeit	28.04.2011 11:00-13:06		
Zeitdauer Bestrahlung (s)	7260		
Messzeit	11.-13.05 16:19-8:19	13.05.2011 08:35	16.05.2011 14:07
Zeitdauer der Messung (s)	144000	2992	89981
Zeit Bestrahlung zu Messung (s)	1134780	1279740	1558860
Peak-Fläche (cts)	348524	8734	234376
Gemittelte Zählrate (cts/s)	2,42031	2,91912	2,60473
Korrigierte Zählrate (cts/s)	2,45042	2,91987	2,62495
Zählrate rückgerechnet (cts/s)	2,97895	3,63932	3,43275
Zählrate abhängig von Fluss	2,89E-05	3,54E-05	3,34E-05

Tabelle 7: Zusammenfassung der aktivierten Edison-Lampe

	Standard		Camelion
Bestrahlungszeit	28.04.2011 13:14-15:25		28.04.2011 15:41-17:42
Zeitdauer Bestrahlung (s)	7260		7260
Messzeit	13.05.2011	17.05.2011	17.05.2011
	09:29	15:10	15:42
Zeitdauer der Messung (s)	15334	1800	73119
Zeit Bestrahlung zu Messung (s)	1274640	1640700	1634400
Peak-Fläche (cts)	180218	18858	175199
Gemittelte Zählrate (cts/s)	11,75284	10,47667	2,39608
Korrigierte Zählrate (cts/s)	11,76835	10,47829	2,41119
Korrigierte Zählrate rückgerechnet	14,65521	13,89726	3,19447
Zählrate abhängig von Fluss	1,38E-04	1,31E-04	3,08E-05

Tabelle 8: Zusammenfassung der anderen Proben

	Edison 1	Edison 2
Messzeit	11.-13.05.2011	13.05.2011
	16:19-8:19	08:35
Zählrate abh. vom Neutronenfluss	2,89E-05	3,54E-05
Geometrienummer	1	1
Quecksilbermenge (mg)	3,58 (+1,07/-0,36)	4,37 (+1,31/-0,44)
	Edison 3	Camelion
Messzeit	16.05.2011	17.05.2011
	14:07	15:42
Zählrate abh. vom Neutronenfluss	3,34E-05	3,08E-05
Geometrienummer	2	2
Quecksilbermenge (mg)	4,35 (+1,31/-0,44)	4,01 (+1,20/-0,40)

Tabelle 9: Errechnete Quecksilbermenge für alle Messungen

6 Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse

Mit der Nutzung einer anderen Form der Aktivierungsanalysen können einige der Probleme aus Kapitel 5 elegant umgangen werden. Die Definition der RNAA (**R**adiochemische **N**eutronen**a**ktivierungs**a**nalyse) besagt, dass die gesuchten Elemente einer Probe vor der Bestrahlung oder spätestens vor der Messung chemisch getrennt werden. Die auf diesem Weg gewonnene kleinere und vor allem konzentriertere Probe ist in der Regel leichter handhabbar. Ein zentraler Vorteil davon ist eine verringerte Gesamtaktivität während der Messung. Weil viele Peaks anderer abgetrennter Elemente gänzlich im Spektrum fehlen, ergibt sich während die Analyse ein kleinerer Compton-Hintergrund. Damit steigt auch die Empfindlichkeit für einzelne, ausgewählte Stoffe. Außerdem können größere Volumina generell leichter gemessen als bestrahlt werden.

Je nach Qualität der einzelnen chemischen Abscheideverfahren kann die ursprüngliche Probe, gestaffelt nach Halbwertszeit und Wirkungsquerschnitt der einzelnen Nuklide, auf mehrere Aktivierungen und Analysen aufgeteilt werden. Durch diesen Umweg kann die jeweils geeignete Bestrahlungsdauer für jedes Element gewählt und damit eine geeignete Aktivität erzielt werden. So ist eine genauere Auswertung mit Rückschlüssen auf die ursprüngliche Probe möglich. Ob ein Element vor oder nach der Bestrahlung abgetrennt wurde ist dabei unwichtig, die chemischen Eigenschaften verändern sich durch den Neutroneneinfang nicht.

Weiters können bei der RNAA Zusammensetzungen von Proben, die in verschiedenen Aggregatzuständen vorliegen, getrennt analysiert werden.

Effekte wie in Kapitel 5.4.2, wo einzelne Isotope vor einer sinnvollen Messung erst langwierig abklingen müssen, fallen weitgehend weg.

Aufgrund all dieser Vorteile, und weil auf diesem Analyse-Weg alle störenden Effekte von Glas, Leuchtschicht, Geometrie und unnötig mitaktivierten Stoffen entfallen, ist es sinnvoll als Vergleich diese Untersuchungsform auf die Kompaktleuchtstoffröhre anzuwenden.

6.1 Verwendete Materialien und Chemikalien

- **Osram** Energy Saver: Energieeffizienzklasse A, Lichtfarbe: warmweiß, Lichttemperatur: $T = 2500\text{ K}$, Leistungsaufnahme: 14 Watt, Lichtstrom: 770 Lumen, 10000 Stunden Betriebsdauer, 20000 Startvorgänge, 2,9 mg Quecksilber

- **Brilliant** - The jewel of lighting: Energieeffizienzklasse B, Lichtfarbe warm-weiß, Lichttemperatur $T = 2700\text{ K}$, Leistungsaufnahme: 20 Watt, Lichtstrom: 1000 Lumen, 3000 Stunden Betriebsdauer
- **Quecksilber:** $\geq 99,9995\%$ p.a.^g, Carl Roth GmbH, Art.Nr. 8530.1
- **Aktivkohle:** $\approx 3\text{ mm}$, dampfaktiviert, Carl Roth GmbH, Art.Nr. 0998.2
- **Salpetersäure:** $\geq 65\%$ p.a., ISO, Carl Roth GmbH, Art.Nr. 4989.2
- **Schwefelsäure:** 96%, suprapur, Merck
- **Kaliumdichromat** $K_2Cr_2O_7$: $\geq 99,9\%$, AnalaR analytical reagent, EMSU-RE ACS, ISO, Reag.Ph.Eur.
- **Kaliumpermanganat** $KMnO_4$: $\geq 99,9\%$, puriss.p.a., Sigma-Aldrich, Art. Nr. 31404
- **Filterpapier:** Carl Schleicher & Schüll, pond. cineris unius filtr., 0,00002 gr, 5,5 cm
- **Radionuklid-Standard:** Product Code: QCY48, Hersteller: GE Healthcare Limited aus Amersham, Buckinghamshire, Solution-Nummer: R1/6/45, Referenz-Zeit: 1.4.2011, 12:00 GMT

6.2 Chemische Auftrennung aktivierter Lampen

Der erste Schritt der Probenvorbereitung begann, wie schon in Kapitel 5.1, mit dem Abbau all jener Anbauteile der Lampe, die nicht direkt mit der Füllung des Glaskörpers in Verbindung stehen. Übrig blieben die unbeschädigten, zusammenhängenden Glasbögen mitsamt ihrer innen aufgetragenen Leuchtschicht und den Elektroden. Dieses ausgelöste Gebilde wurde wie jede andere zu bestrahlende Probe gereinigt und entsprechend der Vorgaben aus Kapitel 5.2 stoßsicher und dicht verpackt. Für einen späteren Vergleich wurden noch einige Milligramm eines metallischen Quecksilber-Standards in zwei Glas-Phiolen eingewogen. Die Menge sollte dabei idealerweise in der gleichen Größenordnung liegen wie in den eigentlichen Proben. Das SuprasilTM Quarzglas der Phiolen ist für eine nachfolgende Bestrahlung und zur Lagerung des Schwermetalles geeignet und konnte über einer heißen Flamme dicht verschweißt werden.

^gpro analysi, für die Analyse

Während die beiden Standards mit ihren kompakten Abmessungen und wegen ihrer stabilen Form automatisch über die langsame Rohrpost direkt in den Reaktorkern geschossen werden konnten, waren die Lampenkörper vorsichtiger zu behandeln. Sie wurden über das Angelschnurverfahren in ein Trockenbestrahlungsrohr (Abbildung 5, Seite 16) geführt und dort für 120 Minuten bei einem Fluss von ungefähr $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ aktiviert. Die Entnahme hatte auch hier mit Bedacht und Sorgfalt zu geschehen. Erst nachdem die kurzlebigen Elemente abgeklungen waren, durfte die Probe ganz aus dem Rohr gezogen werden, um die Experimentatoren keiner zu großen Gammadosisleistung auszusetzen. In einer Bleiburg beziehungsweise im Isotopentresor konnten die Proben über einige Wochen weiter abklingen, bevor wieder ohne Gefahr über einen längeren Zeitraum mit ihnen gearbeitet werden konnte.

In der Zwischenzeit wurden auch die Standards über die Rohrpost für drei Minuten in einem noch höheren Fluss ($3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) mit Neutronen beschossen. Die Gesamt-Aktivität der Proben war wegen der kleineren Probenmenge und aufgrund des Fehlens anderer Elemente geringer. Die spätere Messung wurde davon aber nicht negativ beeinflusst, im Gegenteil.

Nachdem das Verhältnis der Aktivität von ^{203}Hg zur Gesamtaktivität der Probe ein akzeptables Maß erreicht hatte, konnte mit dem Versuchsaufbau für die chemische Abtrennung von Quecksilber aus dem Glaskörper begonnen werden. Dafür wurden exakt die vorgeschriebenen Schritte aus der Prüfvorschrift in Anhang A befolgt. Das Absonderung von Quecksilber wurde aber noch um einige zusätzliche Komponenten erweitert. Abbildung 7 zeigt diese Bauteile.

Während die Verordnung der EU vorsieht, dass der Glaskörper ohne weitere Maßnahmen unter einem Abzug geöffnet werden solle, wurde die Lampe für eine spezifischere Analyse in diesem Versuch in einem nicht wiederverwendbaren Plastikschlauch positioniert. Zur einen Seite hin war dieser Schlauch offen, zur anderen Seite konnte er über einen Glastrichter mit dem Rest der Apparatur verbunden werden. Die offene Seite wurde dabei mit dem Aufsatz eines Büchner-Trichters stabilisiert. Dieser verhinderte während dem Versuch Verwirbelungen im Schlauch und sorgte für eine annähernd laminare Strömung im Bereich der Lampe.

Vom Glas-Trichter aus konnte der Gasfluss über einen Schlauch in eine erste Waschflasche mit Frittengröße eins geführt werden. Als „Trapping-Solution“ diente eine $1 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$ (Herleitung dazu im Gleichungssystem (34)), zur Stabilisierung versetzt mit $0,1 \text{ Mol Kaliumpermanganat } \text{KMnO}_4$ (Gleichung (35))²⁰.

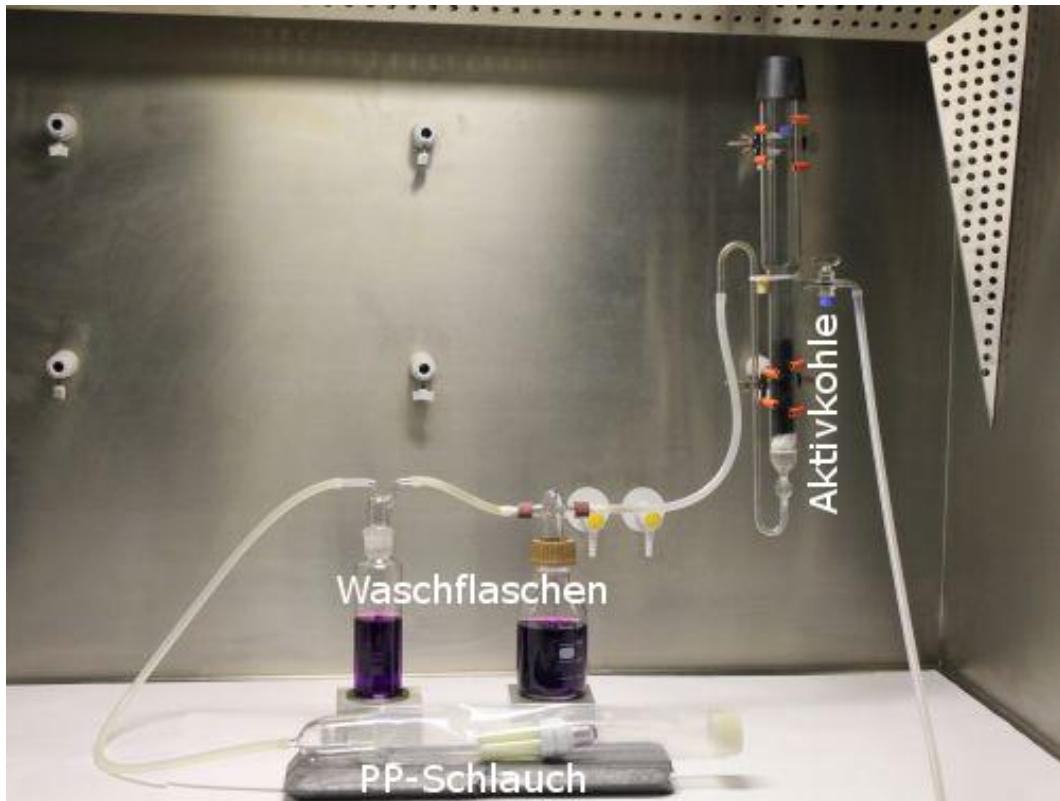


Abbildung 7: Versuchsanordnung im Abzug

$$\begin{aligned}
 M(H_2SO_4) &= 2 \cdot 1,0079 + 1 \cdot 32,065 + 4 \cdot 15,999 = 98,077 \frac{g}{mol} \\
 \rho_{(96\%)} &= 1,84 \frac{kg}{l} \\
 1,84 \frac{kg}{l} \cdot 0,96 &= 1,7664 \frac{kg}{l} \\
 1766,4 \frac{g}{l} : 98,077 \frac{g}{mol} &= 18,01 \frac{mol}{l} \\
 18 mol \cdot x ml &= 1 mol \cdot 1000 ml \\
 x &= 55,52 ml
 \end{aligned} \tag{34}$$

$$M(KMnO_4) = 1 \cdot 39,098 + 1 \cdot 54,938 + 4 \cdot 15,999 = 158,032 \frac{g}{mol} \tag{35}$$

Um später Rückschlüsse auf die Qualität dieser Auffanglösung ziehen zu können, wurde das durch die erste Waschflasche von Quecksilber gereinigte Gas durch eine weitere Waschflasche geleitet. Schlussendlich wirkte Aktivkohle als letzte Sicherheitsbarriere für die Umwelt. Weder in der zweiten Waschflasche noch im Aktivkohlefilter konnte in dieser Versuchsreihe jemals ^{203}Hg nachgewiesen werden. Die Effizienz der

Absorptionslösung lag (siehe Kapitel 8) bei 99,997%. In diesem Bereich befanden sich außerdem noch zwei Sperrventile zur Steuerung des späteren Luftstromes. All diese Zwischenstationen im Gasfluss wurden über Silikon-Schläuche mit einem Innendurchmesser von 6 mm verbunden. Von der Aktivkohle aus wurde der Luftstrom zu einer Wasserstrahlpumpe und von ihr direkt in Tanks für radioaktives Abwasser geführt.

Da die Wasserstrahlpumpe im Betrieb an ihrem zweiten Eingang einen kleinen Unterdruck bewirkt, und weil das komplette System bis auf eine Seite des Plastikschlauches dicht verschlossen war, wurde die Luftfüllung der kompletten Apparatur, sobald das Wasser die Pumpe durchströmte, in Bewegung versetzt. Die Waschflaschen blubberten gleichmäßig, während sie vom gasförmigen Teil der Probe durchströmt wurden. So konnten jene Elemente einer Kompaktleuchtstoffröhre in die Auffanglösung gesaugt und anschließend analysiert werden, die im Falle eines Bruches leicht flüchtig sind und sofort an die umgebende Raumluft abgegeben würden. Dieser Teil wird in der EU-Verordnung vernachlässigt.

Beim Versuch selbst wurde ein Handkontamat bereitgelegt, der, sollte Aktivität durch die Apparatur bis in die Wasserstrahlpumpe verloren gehen, die Experimentatoren gewarnt hätte. In diesem Fall hätten sie entsprechend dem eigens entwickelten Notfallplan die Möglichkeit zügig den Abzug zu verschließen und das weitere Abpumpen der Probe über die Wasserstrahlpumpe zu stoppen. Gasförmige, aktive Elemente, die sich bereits im Abfluss befänden, würden in diesem Fall von vorbereiteten Wasserreservoirs in die Abwasser-Tanks gespült um Kontaminationen im Labor und vor allem Inkorporationen zu vermeiden. Damit wäre der Aufbau selbst gesichert, beim Verlassen des Labors würde dann noch die Notabsaugung betätigt werden, die einerseits den Luftaustausch im Raum vervielfacht und andererseits den Strahlenschutz und die zuständigen Personen im Haus informiert hätte. All dies war nicht notwendig.

Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt: Sind die Waschflaschen mit der frisch hergestellten Trapping-Solution befüllt, die Aktivkohle in den vorgesehenen Glaskolben eingewogen und alle Schläuche und Verbindungen dicht verschlossen, so kann der Start der Absaugung erfolgen. Im Anschluss daran wird die Lampe vorsichtig zerschlagen. Die gasförmigen Anteile werden zehn Minuten lang abgesaugt. Diese Zeitspanne erscheint mit der Dauer der Versuchsdurchführung nach EU-Vorschrift vergleichbar. In diesen zehn Minuten wird ein Volumen von 87 dm^3 durch die Waschflaschen bewegt. Pro Sekunde strömen also $0,145\text{ dm}^3$ durch den Plastikschlauch, was bei einem Durchmesser von $5,3\text{ cm}$ einem Luftstrom von $6,6\frac{\text{cm}}{\text{s}}$ entspricht. In

den beiden Normen DIN EN 13779²¹ und DIN EN 15251²² werden die üblichen Luftgeschwindigkeiten in geschlossenen Räumen mit $0,1 - 0,2 \frac{m}{s}$ angegeben. Laut diesen Normen wird bei einer Raumtemperatur von über $25^\circ C$ auch eine Luftgeschwindigkeit von bis zu $0,9 \frac{m}{s}$ als angenehm empfunden. Die gewählten Geschwindigkeiten im Plastikschauch entsprechen damit dem unteren Bereich alltäglicher Bedingungen und können keinesfalls als unrealistisches Absaugen oder Ausblasen der Probenreste gedeutet werden. Während der zehn-minütigen Separation der gasförmigen Phase vom Rest der Probe wird stetig die Aktivität am Abfluss gemessen.

Nach zehn Minuten wurde der Luftstrom gestoppt. Aus diesen Flaschen konnten nun jeweils 80 ml der gesamten Probenmenge gezogen werden. Das Verhältnis der entnommenen Menge wird in der späteren Berechnung berücksichtigt werden.

Der Glas-Trichter, sämtliche Schläuche, die beiden Waschflaschen und alle bei der Herstellung der Chemikalien benutzten Laborgegenstände mussten nach jedem Durchgang mit Salpetersäure gespült werden. Stabilere Teile wie Messkolben oder Bechergläser konnten im Anschluss in der Laborglaswaschmaschine, andere manuell mit destilliertem Wasser gründlich gereinigt werden. Relevante Teile wurden auf Kontaminationen überprüft.

Die Lampenreste wurden aus dem Plastikschauch direkt in die von der Verordnung geforderte große, robuste Polyethylenflasche mit Schraubverschluss umgefüllt. Nach dem Hinzufügen einer ein Zoll großen Porzellankugel gemeinsam mit 25 ml hochreiner, konzentrierter Salpetersäure, konnte die Flasche verschlossen und für einige Minuten geschüttelt werden. Der gesamte Inhalt der Flasche hatte die Möglichkeit für insgesamt 30 Minuten zu reagieren, das verbleibende Quecksilber wurde in dieser Zeit von der Salpetersäure aufgelöst. Der Inhalt der Flasche wurde im Anschluss über ein Filterpapier in einem Büchner-Trichter filtriert. Zur Lösung wurde in diesem Schritt noch Kaliumdichromat mit einer Konzentration von $1000 \frac{mg}{l}$ eingebracht: Gleichung (36). Mit aqua-tridest²⁴ wurde die gewonnene Lösung auf 100 ml verdünnt.

$$\begin{aligned}
 \rho_{(96\%)}(HNO_3) &= 1,42 \frac{kg}{l} \\
 25 \text{ ml} &\hat{=} 35,5 \text{ g} \\
 1000 \text{ ppm} &\hat{=} \frac{g}{kg} \hat{=} \frac{mg}{g} \\
 m_{(K_2Cr_2O_7)} &= 35,5 \text{ mg}
 \end{aligned} \tag{36}$$

Im Gegensatz zu den Vorgaben aus der EU-Verordnung lag das Quecksilber in dieser Probe in aktivierter Form vor. Sie konnte also direkt am Gammaspektrometer analysiert werden. Die Efficiency der Detektoren beziehungsweise der Probengeometrien wurde mittels QCY48-Kalibrierlösung bestimmt. Für alle Messungen in diesem Kapitel kam als Probenbehälter ein verschraubbarer Polyethylenbecher mit 80 ml Fassungsvermögen zur Anwendung. Diese Becher wurden über eine gefräste Plexiglas-Geometrie oder auf einer Plexiglas-Scheibe zentral auf dem Detektor positioniert.

Für eine Auswertung geht man wie folgt vor: Der OrtecTM-Detektor begann mit der Messung des Standards auf der Plexiglas-Scheibe um 13:47 am 30.12.2011. Diese Messung dauerte 276179 Sekunden. Als Ergebnis lieferte die Software in der Peakfläche von ²⁰³Hg bei einer Energie von 279,20 keV 109583 Counts. Eingesetzt in Gleichung (30) ergibt das $0,41 \frac{cts}{s}$ zu Beginn der Messung. Entsprechend der Vorgaben im Zertifikat wurde das Ergebnis auf ein Gramm Radionuklid-Standard normiert. Ein Gramm dieses Standards hätte zum gleichen Zeitpunkt ein Signal von $0,76 \frac{cts}{s}$ im Detektor verursacht.

Weil zwischen den angegebenen Werten aus dem Zertifikat und dem Start der Messung 23600820 Sekunden liegen, muss das Ergebnis über die Zeitdifferenz zurückgerechnet werden. Entsprechend der Halbwertszeit ergibt sich, dass die Probe auf dem Detektor zu diesem Zeitpunkt $44,25 \frac{cts}{s.g}$ geliefert hätte. Weil im Zertifikat jedoch einen Wert von $1943 \frac{cts}{s.g}$ angegeben wird, folgt für den OrtecTM-Gammadetektor und diese Geometrie bei einer Emissionsenergie von 279 keV eine Efficiency von 2,28%. Der CanberraTM-Detektor hat in diesem Bereich auf der Plexiglas-Geometrie eine Efficiency von 1,80%.

Diese Berechnung kann für jedes der zehn Nuklide aus dem Standard durchgeführt werden. Dafür müssen jeweils die entsprechenden Halbwertszeiten für eine korrekte Abklingkorrektur der Messung aus der Literatur entnommen werden. So wird insgesamt ein großer Energiebereich der typischen Gammastrahlung abgedeckt. Die Ergebnisse können im Anschluss gefittet werden. Nur so ist es möglich auch Werte für jene Nuklide und Gammaenergien zu erlangen, die nicht im Radionuklid-Standard vertreten sind. Dieser gesamte Ablauf kann natürlich auch mit anderen Geometrien und Proben und auf anderen Detektoren angewendet werden.

Damit sind die wichtigsten Proben und Daten für eine einzige Lampe vorbereitet, mit der Auswertung der Ergebnisse kann begonnen werden.

Die insgesamt vier Polyethylenbecher pro Lampe (Dichromat-stabilisierte Scher-

Probe	Hersteller	°C	Fehler Zählstatistik	Aktivität der ganzen Probe	Anteil in Gasphase
1.1 1.2	Osram	20,4	0,32% 16,21%	891 3	0,3%
2.1 2.2	Brilliant	ca. 20	2,39% 3,29%	38 20	34,0%
3.1 3.2	Osram	19,9	0,38% 5,00%	1440 9,0	0,6%
4.1 4.2	Brilliant	19,4	0,68% 9,01%	528 12	2,2%
5.1 5.2	Osram	21,1	1,25% 17,76%	161 4	2,4%
6.1 6.2	Brilliant	20,9	4,04% 3,41%	340 8,0	2,3%

Tabelle 10: Übersicht über die wichtigsten Messergebnisse

ben-Spülung entsprechend der EU-Verordnung, im Folgenden genannt Spüllösung; erste und zweite Waschflasche und Aktivkohle zur Messung der Gasphase) wurden auf zwei Detektoren gemessen. Der CanberraTM-Detektor wurde dabei für die ersten beiden Probenbehälter jeder Lampe herangezogen. Der OrtecTM-Detektor diente zur Kontrolle der verbleibenden Proben und dem Nachweis der Qualität der Trapping-Solution. In keiner der Proben am OrtecTM-Detektor konnte später ein Peak bei 279 keV nachgewiesen werden. Damit bewiesen die Messungen, dass das gasförmige Quecksilber quantitativ in der ersten Waschflasche adsorbiert wurde.

Die Messergebnisse von der Spüllösung und der Waschflasche aller sechs beprobten Lampen (drei Mal Osram und drei Mal Brilliant) sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Für eine exemplarische Berechnung kann beispielsweise die Brilliant-Lampe mit der Probennummer 4 herangezogen werden. Aus der Messdauer von 21443 Sekunden und der ermittelten Peakfläche von 69127 Counts kann über die Abklingkorrektur in Gleichung (30) eine Aktivität von $3,23 \frac{cts}{s}$ für den Beginn der Messung errechnet werden. Weil bis dahin vom Referenzzeitpunkt aus (Ende der Bestrahlung)

schon 3780900 Sekunden verstrichen sind, entspricht das einer Anfangsaktivität von $6,19 \frac{\text{cts}}{\text{s}}$. Das ist jener Teil, der nach Berücksichtigung von Emissionswahrscheinlichkeit der Gammaquanten (81,48%) und der Efficiency (1,80%) vom verwendeten Detektor gemessen würde. Das ^{203}Hg -Isotop in der gemessenen Probe hätte also zum Ende der Bestrahlung eine Aktivität von 402,3 Becquerel gehabt. Weil jedoch nur 80 ml von den ursprünglich 100 ml der Waschlösung im Gammadetektor gemessen wurden, entspricht das 527,87 Becquerel in der festen und flüssigen Phase in der gesamten Probe.

Auf dem gleichen Weg ist auch die Berechnung für die erste Waschflasche durchzuführen. Sie beweist, dass im kalten Zustand des Lampenkörpers immerhin 11,79 Becquerel vom gasförmigen Quecksilber ausgehen. Das entspricht 2,23% vom flüssigen Anteil.

Bei der Auswertung fällt auf, dass jeweils zwei der drei Lampen jeder Marke konsistente Ergebnisse liefern. Für alle Osram-Proben liegen die errechneten Quecksilbermengen in der Gasphase in der gleichen Größenordnung. Auch die Auswertung der flüssigen Phase der Proben 1 und 3 fügt sich in ein gemeinsames Bild ein. Daraus ergibt sich, dass die EU-Verordnung für diese Marke einen relativen Anteil von 0,3% beziehungsweise 0,6% vernachlässigt hätte. Durch ein Missgeschick im Laborbetrieb konnte der Zeitplan während des Versuches der Probennummer 5 nicht eingehalten werden. Die Stabilisierung mittels Kaliumdichromat erfolgte erst knapp zwei Stunden später, als es die Vorgabe eigentlich verlangt hätte. Das Messergebnis dieser Probe ist dadurch nicht mehr repräsentativ und kann aus diesem Grund nicht in eine endgültige Auswertung übernommen werden.

Auch bei der Brilliant-Lampe sind ausnahmslos alle Ergebnisse der Gasphase und damit des erweiterten Versuchsaufbaues konsistent. Diese Übereinstimmungen sind ein Indiz für die korrekte Funktionsweise der Anordnung. Bei der Beprobung der Lampe 2 dürfte jedoch bei der Herstellung von der Spüllösung ein Fehler passiert sein. Da es sich dabei um die erste erzeugte Probenlösung der Versuchsreihe handelt, kann ein Fehler im Probenablauf nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Weil die Unwiderlegbarkeit der Ergebnisse damit gefährdet würde muss auch dieses Ergebnis ausgeschlossen werden. Die beiden anderen Ergebnisse von 2,2% (Probe 4) und 2,3% (Probe 6) in der bisher vernachlässigten Gasphase stimmen jedoch auch bei diesem Lampentyp sehr gut überein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die gasförmigen Anteile von Quecksilber in Kompaktleuchtstofflampen von Faktoren wie der Marke, der Zusammensetzung der verwendeten Materialien sowie verschiedenen Konstruktionsdetails abhän-

gen dürften. Vor allem die Labortemperatur darf in diesem Fall nicht vernachlässigt werden. Für eine statistisch verwertbare Aussage müsste jedoch eine weit größere Probenmenge für verschiedenste Marken und Leistungsklassen analysiert werden.

6.3 Aktivierung chemisch aufgetrennter Lampen

Wie schon in der kurzen Einführung aus Kapitel 6 erwähnt wurde, muss der Versuch nicht unbedingt mit zuvor aktivierten Proben durchgeführt werden. Das Ergebnis ist dabei, zumindest theoretisch, unabhängig von der angewendeten Reihenfolge, also ob die Bestrahlung vor oder nach der chemischen Abtrennung des gesuchten Elements durchgeführt wird. Trotzdem gibt es verschiedene Vor- und Nachteile, die bei der Wahl dieser Reihenfolge und überhaupt bei der Wahl der Prüfmethode schon im Vorfeld gründlich abgewogen werden müssen.

Der offensichtlichste Vorteil, neben der verringerten Strahlendosis für den Experimentator, ist die Nutzung deutlich kleinerer zu aktivierender Proben. Dadurch wird nicht nur der radioaktive Abfall minimiert, auch eine Nutzung anderer Bestrahlungseinrichtungen wie der Rohrpost oder dem zentralen Bestrahlungsrohr wird durch die kleineren Abmessungen möglich. So können die kleineren Proben einem größeren Neutronenfluss ausgesetzt werden und können demnach viel früher wieder aus der Bestrahlungsposition entnommen werden. Weiters ziehen die kleinen Proben die Möglichkeit nach sich eine größere Anzahl an Proben gleichzeitig zu bestrahlen. Während bei der instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (Kapitel 5) maximal zwei Glaskörper gleichzeitig und übereinander im Trocken-Bestrahlungsrohr positioniert werden können, ist es bei der gewählten Phiolengröße dieser Methode möglich je 23 Proben in zwei Etagen gleichzeitig zu aktivieren. Störende Einflüsse wie eine leicht schwankende Reaktorleistung oder eine nicht exakt eingehaltene Bestrahlungsdauer wirken sich bei einer gemeinsamen Bestrahlung gleichermaßen auf alle Proben und auf die zeitgleich mitaktivierten Standards aus. Diese Einflüsse bewirken so keinerlei Fehler im Endergebnis.

Als Nachteil während der Probenherstellung muss jedoch bedacht werden, dass der Arbeitsplatz nicht regelmäßig, wie in Kapitel 6.2, von Kontaminationen freigemessen werden kann. Es gilt hier also noch sauberer zu arbeiten und die Apparatur und die Waschflaschen unbedingt zur Sicherheit nach jeder Probe mit Salpetersäure und Reinstwasser auszuwaschen. Auch die Porzellankugel und die benutzten Schläuche können nicht mehr am Gammadetektor von Verunreinigungen wie Quecksilber freigemessen werden. Aus diesem Grund empfiehlt es sich die aus Kapitel 6.2 be-

währten und dort mehrmals überprüften Reinigungsvorgänge beizubehalten.

Als wichtigster Vorteil für die genutzte Versuchsanordnung muss noch genannt werden, dass die Kompaktleuchtstofflampen nicht speziell auf die chemische Abtrennung vom Quecksilber vorbereitet werden müssen. Sowohl die Elektronik, als auch der Edison-Sockel können montiert bleiben. So liegen die Lampen bis zuletzt vollständig und funktionstüchtig vor. Deshalb ist es möglich, den Glaskörper erst im Betrieb zu zerbrechen, so wie es auch jederzeit im Alltag passieren kann. Nur so kann eine Analyse, bei den je nach Marke und Leistungsklasse unterschiedlich herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen im Lampenkörper, während des Betriebes durchgeführt werden. Nach der Dampfdruckkurve aus Abbildung 1 (Seite 3) ist eine entsprechend größere Quecksilbermenge in der Gasphase und nach dem Bruch in der Atemluft zu erwarten. Der Temperatureffekt wird von der Prüfmethode aus der EU-Verordnung nicht weiter behandelt.

Vom Versuchsablauf her gab es keinen Unterschied zur Probenherstellung der zuvor aktivierten Lampen aus Kapitel 6.2. Die Kompaktleuchtstofflampen wurden im Plastikschauch positioniert und zerschlagen. Auf diese Weise wurden die Proben für fünf Lampen pro Marke hergestellt, zwei davon befanden sich dabei jeweils in Betrieb. Die flüchtigen Bestandteile wurden von einem schwachen Luftstrom in eine Waschflasche eingebracht und dort in der Auffanglösung zurückgehalten und stabilisiert. Obwohl in den nachfolgenden Lösungen und der Aktivkohle bei keiner der Proben aus Kapitel 6.2 Quecksilberrückstände nachweisbar waren, wurde der Versuchsaufbau zum Schutz der Umwelt nicht abgeändert. Der zweiten Waschflasche wurden jedoch nicht für jede einzelne zerbrochene Lampe Proben entnommen. Stattdessen wurde die Auffanglösung dieser Flasche nach allen zehn zerbrochenen Energiesparlampen einmal analysiert und stand so für die gesamte, durch die erste Waschflasche verlorene, Quecksilbermenge aller Versuche.

Die Scherben der zerbrochenen Lampen wurden streng nach Prüfvorschrift (Kapitel A) in konzentrierter Salpetersäure gereinigt und im Anschluss mit der vorgegebenen Menge Kaliumdichromat stabilisiert.

Weil Kunststoffbehältnisse den großen Neutronenfluss im Reaktor nicht unbeschadet überstehen würden, mussten die aus der Spüllösung und den Waschflaschen entnommenen Proben in SuprasilTM-Glas-Phiolen eingeschweißt werden. Diese Phiolen waren nach entsprechender Bearbeitung dicht, hielten dem vorherrschenden Druck und den Temperaturen im Reaktorkern stand, konnten vor der Bestrahlung ausreichend gereinigt werden und mussten für eine spätere Messung am Gammadektektor nicht mehr geöffnet werden. Ein Nachteil dieser Probenbehälter war jedoch

die geringe maximal nutzbare Probenvolumen von nur ungefähr 300 μl . Außerdem war das Einschweißen von Flüssigkeiten ein heikler Punkt der Probenvorbereitung. Um Verluste durch das teilweise Verdampfen der eingewogenen Mengen beim Erhitzen der Glas-Phiole zu verhindern, wurde jede Phiole zunächst in flüssigem Stickstoff abgekühlt bis die Probe in ihrem Inneren vollständig erstarrte. Erst danach konnte mit dem Verschweißen begonnen werden. Dieser Vorgang hat sich mehrmals wiederholt, bevor das Glasbehältnis dicht verschlossen war und die richtige Länge für den Bestrahlungsbehälter hatte.

Zur Dichtheitsprüfung wurden die Phiolen in einem Becherglas in 70°C heißem Wasser gewaschen. Das Kaliumpermanganat aus ihrem Inneren hätte das Wasser bei seiner Ausdehnung durch den Temperaturunterschied sofort eingefärbt, wenn eine Phiole nicht absolut dicht gewesen wäre. Trotzdem wurden zur Sicherheit, und für die Möglichkeit einen späteren Vergleich anzustellen, von jeder Probe zwei Phiolen hergestellt. Sie wurden später auf die beiden übereinanderliegenden Etagen der Bestrahlungskapsel aufgeteilt. Als alle Proben für eine Bestrahlung vorbereitet waren, bestand jede der Etagen aus der Spüllösung und der Waschlösung von insgesamt zehn beprobten Lampen, außerdem aus einer kleinen Menge der Lösung aus der zweiten Waschflasche und aus zwei Standards. Die Standards beinhalteten beide einen eingewogenen Quecksilberstandard mit $1 \frac{\text{mg Hg}}{\text{ml}}$ und wurden, um mögliche Unterschiede zwischen den beiden Lösungen der Proben feststellen zu können, mit Wasser beziehungsweise der Kaliumpermanganat-Schwefelsäure-Lösung (entsprechend den Waschflaschen aus dem Versuch) aufgefüllt.

Weil der Probenbehälter im zentralen Bestrahlungsrohr eine gewisse Höhe einnimmt, und weil der Neutronenfluss im Kern über die Höhe aufgetragen einer Sinus-Funktion entspricht, müssen die späteren Aktivitäten der einzelnen Phiolen aus den beiden Etagen nicht genau zueinander passen. Gewichtet über die mitbestrahlten Standards jedoch müssen die Ergebnisse einander entsprechen. Das Backup der doppelten Proben dient also sowohl der Sicherheit, falls doch eine Phiole brechen sollte, als auch zum Vergleich der errechneten Daten untereinander.

Bestrahlt wurden die Proben über drei Reaktorbetriebstage bei voller Leistung im größtmöglichen Fluss, im zentralen Bestrahlungsrohr. Die Wahl dieser Aktivierung war nur möglich, weil andere kurzlebigere und damit aktivere Elemente, sowie Elemente mit größerem Wirkungsquerschnitt, schon bei der Probenherstellung entfernt wurden. Außerdem musste mit einer stärkeren Aktivierung die fast drei Größenordnungen kleinere Probenmenge kompensiert werden.

Nach einigen Tagen Abklingzeit konnte die Bestrahlungskapsel aus dem Reak-

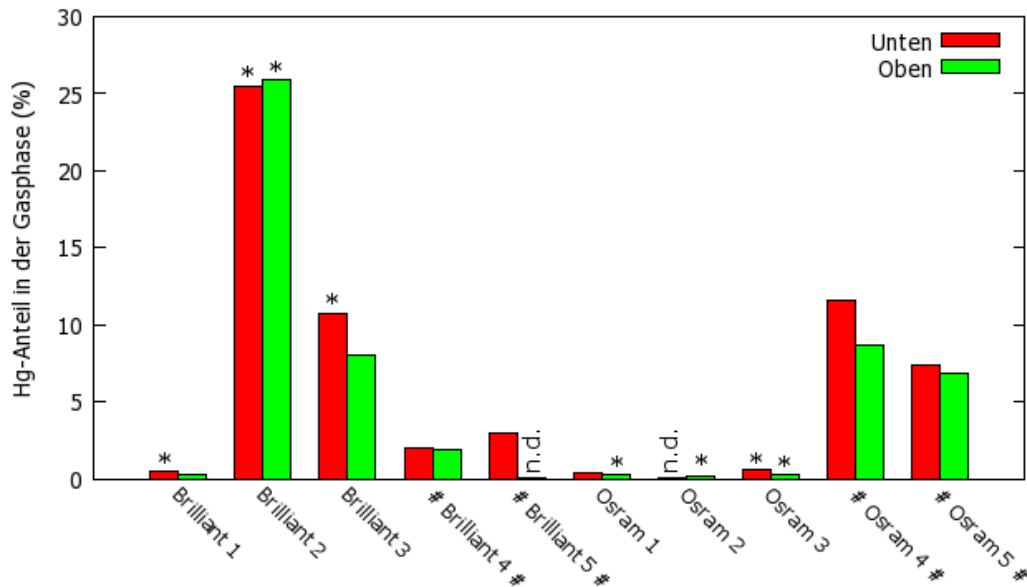


Abbildung 8: Gasförmiger Anteil des Quecksilbers bezogen auf die Gesamtmenge Hg einer Lampe, # = Lampe in Betrieb, n.d. = nicht detektiert, * = kleiner als, „Oben“ und „Unten“ sind zwei vollständige Probensets

Standard	<i>unten</i>			<i>oben</i>		
	eingewogenes Hg [mg]	$\frac{\text{cts}}{\text{s}}$	pro [mg]	eingewogenes Hg [mg]	$\frac{\text{cts}}{\text{s}}$	pro [mg]
(1)*	0,021		1833,853	0,021		1821,868
(2)*	0,021		1820,801	0,022		1761,658

Tabelle 11: Übersicht über die vier hergestellten Standards, angegeben ist jeweils die absolute, zugefügte Quecksilbermenge, Messung am OrtecTM-Detektor

tortank entnommen und geöffnet werden. Zwei der Phiolen waren geplatzt (siehe Tabelle 12). Aus diesem Grund war es wichtig die einzelnen Phiolen gründlich zu reinigen, um Kontaminationen durch die geplatzen Proben zu entfernen. Anschließend konnte das Magazin der Probenwechsleranlage am CanberraTM-Detektor aufgefüllt und eine automatische Messung gestartet werden.

Die Probenamen, sowie die jeweils eingewogenen Mengen aller Proben und ihre Ergebnisse können Tabelle 12 sowie Abbildung 8 entnommen werden. Die Werte für insgesamt vier Standards sind in Tabelle 11 dargestellt.

Zunächst geht aus den Ergebnissen hervor, dass in der zweiten Waschflasche kein Quecksilber-Peak gefunden werden kann. Es wurde also keine messbare Menge aus der ersten Auffanglösung abgegeben.

Nr.	Hersteller	°C	<i>unten</i>				<i>oben</i>			
			eingewogene Probe [mg]	Fehler Zählstatistik	Hg [mg]	Anteil in Gasphase	eingewogene Probe [mg]	Fehler Zählstatistik	Hg [mg]	Anteil in Gasphase
11.1	Brilliant	20,3	335,95	0,32%	3,01	< 0, 5%	330,45	0,35%	2,88	0,3%
11.2			319,75		< 0, 01		376,08	22,02%	0,01	
12.1	Brilliant	20,6	329,15	3,93%	0,04	< 25, 4%	328,35	6,12%	0,04	< 25, 9%
12.2			320,07		< 0, 02		321,35		< 0, 01	
13.1	Brilliant	20,9	317,31	4,46%	0,12	< 10, 7%	316,00	5,56%	0,110	8,0%
13.2			320,08		< 0, 01		319,48	101,30%	0,010	
14.1	<i>#Brilliant</i>	60,0	337,82	0,40%	3,55	2,0%	330,30	0,49%	3,38	1,9%
14.2			320,87	7,41%	0,072		319,80	7,31%	0,067	
15.1	<i>#Brilliant</i>	61,4	329,78	0,27%	3,88	3,0%	338,66	0,31%	3,20	n.d.
15.2			320,95	4,59%	0,122		320,48		gebr.	
16.1	Osram	20,9	345,12	0,59%	1,99	0,4%	339,08	0,56%	1,93	< 0, 3%
16.2			319,77	90,93%	0,008		320,89		< 0, 01	
17.1	Osram	21,4	343,51		gebr.	n.d.	351,61	0,19%	2,372	< 0, 2%
17.2			319,10		< 0, 01		320,18		< 0, 01	
18.1	Osram	19,3	337,77	0,19%	2,18	< 0, 6%	337,09	0,61%	1,992	< 0, 3%
18.2			320,90		< 0, 01		319,93		< 0, 01	
19.1	<i>#Osram</i>	80,3	337,60	0,28%	1,12	11,6%	336,49	0,91%	1,216	8,7%
19.2			321,54	3,15%	0,15		321,84	1,13%	0,116	
20.1	<i>#Osram</i>	75,7	332,93	0,35%	0,714	7,4%	330,30	0,42%	0,751	6,8%
20.2			320,50	2,01%	0,057		320,13	9,27%	0,054	

Tabelle 12: Übersicht über die eingewogenen Proben, n.d. = nicht detektiert, gebr. = gebrochen, # = Lampe in Betrieb

Im Weiteren gilt es zu beachten, dass die Standards vollkommen konsistente Ergebnisse liefern. Es sind auch nur minimale Unterschiede zwischen den beiden verschiedenen Arten von Standards (aufgefüllt mit Wasser und Trapping-Solution) zu erkennen. Aufgrund der kleinen Unterschiede wurde jedoch jede Spüllösung über den Standard (1)* ausgewertet. Die Lösung aus der ersten Waschflasche wurde mit der entsprechenden (2)* bestimmt.

Die Ergebnisse der oberen und unteren Etage zeigen sehr gute Übereinstimmung. Das ist besonders deshalb bemerkenswert, weil der Fluss der auf die Proben gewirkt hat unterschiedlich groß war. Sie sind nicht nur in der gleichen Größenordnung, sondern weichen nur um einige wenige Prozent voneinander ab.

7 Element-Massenspektrometrie mit ICP-MS

ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry) wird seit 1983 weltweit betrieben. Die Methode erfreut sich seitdem nicht nur wegen der geringen Nachweisgrenzen im ppt-Bereich (parts per trillion, ng/kg) stetig steigender Beliebtheit.

Einer der Vorteile ist, dass eine Probe auf verschiedene Arten in das Gerät eingebracht werden kann. Ursprünglich wurde ausschließlich mit flüssigen Proben gearbeitet. Diese können durch eine Kapillare in den Nebulizer (Zerstäuber) gesaugt werden, wo sie mit Hilfe von Argon in ein feines Aerosol verwandelt werden. Von der Sprühkammer aus kann das Aerosol direkt ins Plasma geleitet werden. Der Großteil der Probe wird von einem Zyklon ausgeschieden, während die kleinsten Tröpfchen aus dem Aerosol abgeschöpft werden. Im Plasma werden sie getrocknet, verdampft, atomisiert und ionisiert. Ein Kupferring induziert ein starkes, magnetisches Hochfrequenzfeld, das von mehreren Litern Argon pro Minute durchströmt wird. Von dem rasch wechselnden Magnetfeld wird das Gas ionisiert. Die Anzahl der so erzeugten Ionen charakterisiert die erreichbare Nachweisgrenze des ICP-MS.

Durch Konen (Düsen, Fenster) werden die Ionen in Richtung des eigentlichen Massenspektrometers gelenkt, wo ein Druck von wenigen Millibar herrscht. Ein wesentlicher Punkt dieses Ionen-Fensters ist, dass die weitere Apparatur vom viel höheren Spannungspotential des Plasmas getrennt wird. Dabei müssen die Ionen weitgehend ungehindert durch die Düse transportiert werden. Die Ionen befinden sich nun in einem Bereich mit einem Umgebungsdruck von wenigen Mikrobar, wo sie über eine elektromagnetische Optik für die anschließende Massenauftrennung fokussiert werden. Störende Photonen müssen spätestens in diesem Bereich absorbiert werden, um ein Signalrauschen am Detektor zu minimieren.

Im Massenspektrometer geschieht die Aufteilung der verschiedenen Massen bei einem Umgebungsdruck von einigen Nanobar. Dafür wird entweder ein Quadrupol, ein Magnetsektorfeld oder eine Flugzeit-Selektion verwendet. Alle drei Methoden haben die Aufgabe das Masse-zu-Ladung-Verhältnis der Ionen, aus der Probe zu analysieren. In den folgenden Versuchsanordnungen wird ein Sektorfeld-Massenspektrometer zum Einsatz kommen.

Zum Schluss müssen die Ionen noch zu einem verwertbaren, elektrischen Signal umgewandelt werden. Das passiert im eigentlichen Detektor. Die positiv geladenen Ionen schlagen dafür auf eine stark negativ geladene Anode. Durch Elektronenvervielfachung über 20 Kaskaden einer Dynode entsteht ein auswertbares Signal. Durch

die Eigenschaften der verwendeten Detektoren können Signale über acht Größenordnungen hinweg dynamisch erfasst werden.²³

7.1 Analyse der Emissionen

Bisher kann keine Literatur darüber gefunden werden, aus welchem Grund Kompaktleuchtstofflampen nach einer gewissen Betriebszeit ausfallen. Keine der kontaktierten Herstellerfirmen konnte oder wollte über die Gründe dafür Auskunft geben. Dass durch die thermische Beanspruchung beim Einschalten immer wieder ein Teil der Elektroden abgetragen wird, ließe sich noch als begrenzende Größe für die Zahl der Startvorgänge erklären. Dass Lampen aber auch im Dauerbetrieb ausfallen, muss einen anderen Grund haben. Weil auch kontinuierlicher Quecksilberverlust im Normalbetrieb zu einem Lampenausfall führen könnte, wurde die Idee geboren, die Emissionen der Lampen während des Betriebes zu analysieren. Da die hier notwendigen Nachweisgrenzen mittels Neutronenaktivierungsanalyse nicht erreicht werden können, wurde mit ICP-MS ein empfindlicheres Analyseverfahren gewählt. Ein Vorteil dabei ist die Möglichkeit gasförmige Proben direkt zu analysieren.

In Zusammenarbeit mit der Abteilung für Analytische Chemie der Universität für Bodenkultur wurde ein Setup entwickelt, das die Analyse der Quecksilber-Emissionen unter Normalbedingungen während des Betriebes von Energiesparlampen ermöglicht. Dafür wurde von Herrn Lindenlaub (Glasbläser der TU Wien) eine Duran-Laborglasflasche mit einem Fassungsvermögen von zwei Litern so präpariert, dass zwei Anschlussstücke für Schläuche auf der jeweils gegenüberliegenden Seite zur Verfügung stehen. Im schraubbaren Plastikdeckel wird eine luftdichte Kabeldurchführung mitsamt Lampenfassung angebracht. So kann die Stromversorgung in eine vollständig abgeschlossene Umgebung gewährleistet werden.

Die Atmosphäre rund um die Probe wird während der Analyse mit einem konstanten Argonstrom regelmäßig getauscht und in das Plasma gespült. Durch den geringen Fluss von nur $1 \frac{l}{min}$ entsteht dabei für die Lampe kein messbarer Überdruck. Nachdem das Gas über den Glaskörper gestrichen ist und so die Emissionen aufgenommen hat, wird es direkt ins Injektorrohr der Torch (Plasmafackel) geleitet und im Argon-Plasma ionisiert. Da das Plasma empfindlich gegenüber Sauerstoff reagiert, konnte für das Experiment statt dem Edelgas Argon keine Luft verwendet werden.

Die Messung der Signale aus der Dynode kann im Sekundentakt erfolgen, dabei wird zur Massentrennung das elektrische Feld jeweils für ausgewählte Isotope wie

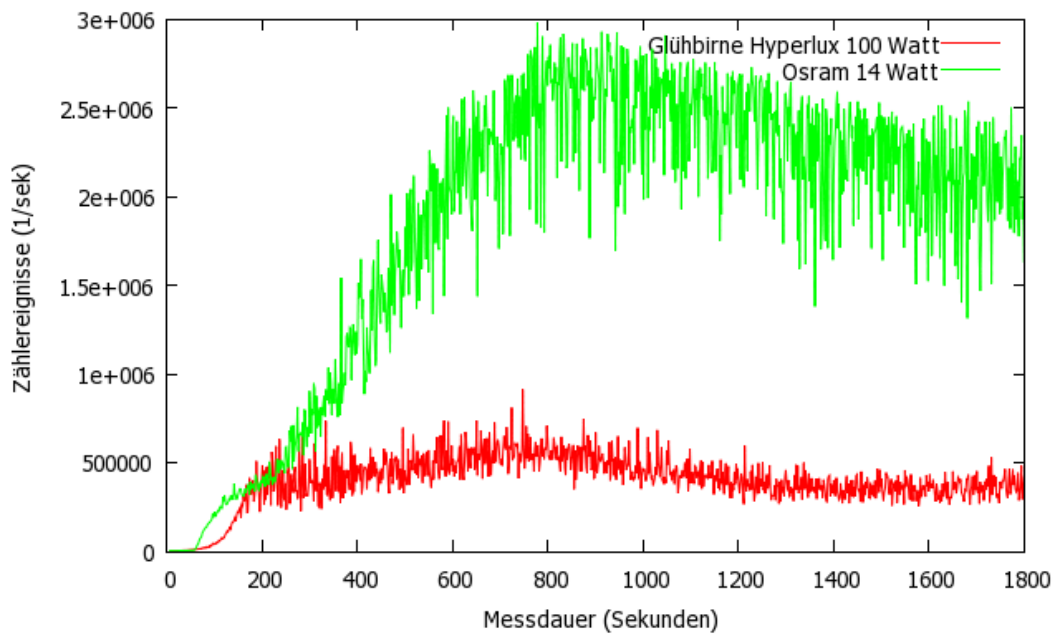


Abbildung 9: ICP-MS - Spektrum zweier Lampen während der Aufwärmphase

^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{201}Hg , ^{202}Hg , ^{121}Sb , ^{151}Eu und ^{153}Eu neu ausgerichtet. Das sind jene Elemente, die in der Gasfüllung und der Leuchtschicht erwartet werden. Als Probenmaterial werden die in Kapitel 5 und 6 analysierten Kompaktleuchtstofflampen (Osram- und Brilliant) sowie eine mittlerweile vom Glühlampenverbot betroffene 100-Watt-Hyperlux-Lampe herangezogen.

Das ^{202}Hg -Spektrum einer 100-Watt Glühlampe ist in Abbildung 9 rot dargestellt. Hier lässt sich erkennen, dass die Zählereignisse im Detektor ab dem Einschalten etwas zeitversetzt und für ungefähr drei Minuten ansteigen, bevor sich das Signal einigermaßen einpendelt. Im gleichen Zeitraum wird durch die Kompaktleuchtstofflampe (Osram) bei gleichen Messbedingungen ein Signal der gleichen Größenordnung erzeugt. Innerhalb von zehn Minuten steigt die Zählrate dieser Lampe allerdings auf ein Vielfaches an und bleibt auf diesem hohen Niveau.

Abbildung 10 zeigt im Gegensatz zu den beiden bisher behandelten Leuchtmitteln noch zusätzlich das Ergebnis der Brilliant-Energiesparlampe. Hier wird deutlich sichtbar, dass das Quecksilber-Signal vom Beginn der Messung an viel schneller steigt und selbst nach 30 Minuten noch kein Maximum erreicht hat. Im Vergleich dazu liegt das Signal der Osram-Lampe im Diagramm nur knapp über der Abszisse und ist damit beinahe unsichtbar.

Quantitative Rückschlüsse auf die emittierte Menge lassen sich daraus jedoch nicht ziehen. Einerseits kann nicht genau festgelegt werden wie effektiv das Argon

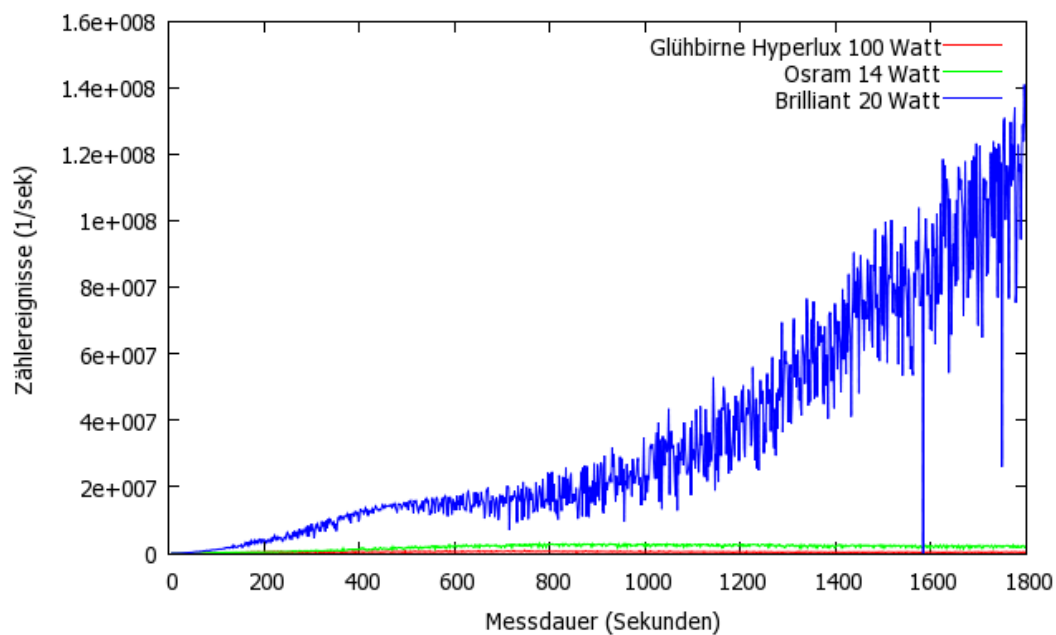


Abbildung 10: ICP-MS - Spektrum dreier Lampen während der Aufwärmphase

Quecksilber von der Probe aufnehmen kann, andererseits kann das gemessene Signal nicht mittels eines flüssigen Standards quantifiziert werden. Weiters lässt sich nicht feststellen, ob das Quecksilber von einer äußeren Kontamination, beispielsweise von der Produktion her, oder durch undichte Stellen im Glaskörper oder an den Anschlussstellen freigesetzt wird. Die absoluten Emissionen der verschiedenen Lampen können auf diesem Weg nur qualitativ nachgewiesen werden.

Ein Indiz für eine korrekte Messung mit geeigneten Parametern ist der Vergleich der Signalintensitäten zweier Isotope eines Elements. Sie entsprechen den Verhältnissen der relativen Häufigkeiten. So können Interferenzen anderer Isotope ausgeschlossen werden.

7.2 Quantitative Bestimmung der Emissionen

Um die in Kapitel 7.1 gefundenen Emissionen quantifizieren zu können, kann eine Versuchsanordnung mit flüssigen Waschlösungen zum Auffangen von gasförmigem Quecksilber entwickelt werden. Dafür sollen die Emissionen der Kompaktleuchtstofflampen, statt mit dem Argon-Strom direkt ins Massenspektrometer geleitet zu werden, mit einem Luftstrom durch Waschflaschen gezogen und dort stabilisiert werden. Ein wesentlicher Vorteil dieser Anordnung ist die Möglichkeit den Versuch über einen wesentlich längeren Zeitraum, zum Beispiel 24 Stunden, laufen zu las-



Abbildung 11: Aufbau zur absoluten Bestimmung der Quecksilber-Emissionen

sen. Außerdem kann die Auffanglösung in der Waschflasche schon von Beginn an mit einem Isotopen-Spike (Standard mit unnatürlichem Isotopenverhältnis) versetzt werden. Bei der Verwendung der Isotopenverdünnungstechnik wird durch Messung der Isotopenverhältnisse in der Probe und durch einen Vergleich mit den natürlichen Verhältnissen auf die Konzentration des Elements in der Probe rückgerechnet. Durch die Absolutmethode lassen sich Verluste von Quecksilber aus der Flüssigkeit, sowie Verluste wie Reduktion oder Wandabsorption bei der späteren Lagerung, kompensieren.

Weiters kann in diesem Versuch gezielt unterschieden werden, ob die Emissionen vom Inneren der Lampe oder von äußeren Kontaminationen herrühren. Dafür wird der Glaskörper für die Hälfte der Versuche, soweit es die Elektronik und der Plastiksockel zulässt, gewaschen. Verwendet wird dafür eine Reinigungsflüssigkeit²⁴, die zur Hälfte aus 65%iger Salpetersäure und zur Hälfte aus Reinstwasser der Qualität 1²⁵ besteht. Die Lampe wird dabei fünf Mal in die verdünnte Säure getaucht, bevor sie je fünf Mal in zwei aufeinanderfolgende Wasserbäder gehoben wird. Die Trocknung erfolgt über Aceton p.a. Ebenfalls mit Salpetersäure gewaschen werden nach jedem Versuch alle Schläuche, die Laborglasflaschen in denen die Lampen hängen und die Waschflaschen samt Fritten. So kann jegliche äußere Quecksilber-Kontamination von einem Versuch zum Nächsten ausgeschlossen werden.

Im Aufbau in Abbildung 11 (Erklärung von rechts nach links) fließt ein Luft-



Abbildung 12: Waschflasche im Betrieb

strom durch eine Waschflasche und nimmt dabei einen Teil der Emissionen auf. Über einen Schlauch werden diese Emissionen in eine Waschflasche geleitet. Das Ergebnis der ersten Flasche wird als Leerwert angesehen. Durch eine Fritte wird die Luft mit der darin aufgenommenen, gasförmigen Probe in feine Bläschen zerteilt (Abbildung 12) und kann im Idealfall vollständig gereinigt an der Oberseite der Flasche entnommen werden. Dieses Gas wird direkt über die nächste Probe, im vorliegenden Fall über eine gewaschene Lampe, geschickt bevor es ein weiteres Mal von allen Verunreinigungen befreit wird. Nach der dritten Stufe mit einer ungewaschenen Kompaktleuchtstoffröhre folgt ein Gaszähler, der für eine Aufzeichnung der durchströmenden Luftmenge notwendig ist.

Die hergestellten Flüssig-Proben werden gewogen, so kann der Verlust von Flüssigkeit über die Versuchsdauer hinweg durch Verdunstung sowie Aerosolbildung bestimmt werden.

Die verdünnte, flüssige Probe kann über eine peristaltische Pumpe (Schlauchquetschpumpe) in den Zerstäuber befördert oder angesaugt werden. Von dort aus kann sie, entsprechend der Erklärung aus Kapitel 7, weiterbehandelt werden. Über die gemessenen Isotopenverhältnisse und den zertifizierten Isotopen-Spike wird die Konzentration der unbekannten Probe ermittelt. In natürlich vorkommendem Quecksilber würden diese Peaks entsprechend der Isotopenhäufigkeit (abundance) zuein-

ander in einem festen Verhältnis stehen. Durch den Spike verschiebt sich dieses Verhältnis, daraus kann auf die Konzentration der ursprünglichen Probe zurückgerechnet werden. Der rechnerische Zusammenhang ist in Gleichung (37)^h angegeben.

$$c_x = c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{f_y}{f_x} \cdot \frac{(R_y - R_b)}{(R_b - R_x)} \quad (37)$$

Bei der Messung der Lösungen traten jedoch unerwartete Probleme auf, die eine Quantifizierung der emittierten Mengen unmöglich machten. Während durch die *KMnO₄-H₂SO₄*-Waschlösung²⁰ (Kaliumpermanganat und Schwefelsäure) aus den Kapiteln 6.2 und 6.3 Quecksilber aufgenommen wurde, kam es wie in Kapitel 8 beschrieben, zur Bildung von Braunstein. Die in Lösung verbliebenen Konzentrationen lagen unter der Bestimmungsgrenze. Eine zuverlässige Auswertung ist damit unmöglich. Stattdessen wurde in weiteren Versuchen mit einer *K₂Cr₂O₇-HNO₃*-Lösung²⁶ (Kaliumdichromat und Salpetersäure) zur Stabilisierung des aufgefangenen Quecksilbers und einem zugefügten Isotopen-Spike gearbeitet. Hierbei stellte sich jedoch heraus, dass sowohl Spike als auch eingetragenes Quecksilber, vermutlich durch das dauerhafte Durchsprudeln der Luftbläschen, ausgeblasen wurde. Aus diesem Grund ist auch auf diesem Weg keine Auswertung möglich.

Weil die Stabilisierungs-Lösungen aus den Normen beziehungsweise der EU-Verordnung nur unerwartete Ergebnisse geliefert haben, ist es vor weiteren Versuchen nötig, die Zuverlässigkeit dieser Lösungen gesondert zu untersuchen.

^hErklärung der Variablen:

c_x : Konzentration in der Probe, c_y : Konzentration im Spike

m_x : Gewicht der Probe im Blend, m_y : Gewicht des Spikes im Blend

f_x : Abundance des angereicherten Isotopes in der Probe, f_y : Abundance des angereicherten Isotopes im Spike

R_x : Natürliches Isotopenverhältnis, R_y : Isotopenverhältnis im Spike, R_b : Gemessenes Isotopenverhältnis im Blend

8 Analyse der Trapping-Solutions

Weil die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Stabilisierungs-Lösungen in Kapitel 7 eine spätere Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Proben mittels ICP-MS unmöglich gemacht haben, war es notwendig, die Qualität aller verwendeten Lösungen gesondert zu untersuchen. Auch können so die Ergebnisse der radiochemischen Neutronenaktivierungsanalyse (Kapitel 6) verifiziert werden.

Für einen ersten Anhaltspunkt zur Haltbarkeit der Kaliumpermanganat-Stabilisierungen wird ein Kunststoffbecher der ersten Waschflasche („.2“) einer Probe aus Kapitel 6.2 mehrere Wochen nach der eigentlichen Messung nochmals auf einem Gammadetektor analysiert. Die messbaren Zählereignisse von Quecksilber ^{203}Hg haben in diesem Zeitraum merklich abgenommen. Nach der Berechnung einer Abklingkorrektur zurück zum gleichen Referenz-Zeitpunkt zeigte sich jedoch, dass das neue Ergebnis einer einige Wochen alte Probe in den Fehlergrenzen der ersten Messung lag.

Bei der Handhabung des Kunststoffbechers fiel auf, dass ein Teil des Kaliumpermanganats KMnO_4 ²⁰ in der Zwischenzeit zu Braunstein MnO_2 reduziert wurde. Dieses Mangan(IV)-Mineral setzte sich allem Anschein nach an der Wand und am Boden des Kunststoffbechers ab. Für eine genauere Analyse eines etwaigen Quecksilber-Konzentrationsgradienten im Probenbehälter, wurden 60 der 80 ml in einen weiteren Kunststoffbecher umgefüllt und gammaspektroskopisch vermessen. Das Ergebnis beweist, dass keinerlei Quecksilber im flüssigen Teil der Probe zu finden ist. Als Gegenbeweis wurde der alte Kunststoffbecher mit einem kleinen Rest an Flüssigkeit, und dem Braunsteinpanzer in seinem Inneren, am Detektor analysiert. Das Ergebnis der Auswertung zeigt, dass der komplette Quecksilberanteil der Probe in dieser Randschicht stabilisiert vorliegt. Durch die leicht veränderte Geometrie wäre es nicht korrekt, mit der ursprünglich berechneten Detektor-Efficiency auf die Aktivität der Probe rückzuschließen. Weil die Unterschiede der Efficiency und der daraus resultierenden Aktivität jedoch nur marginaler Natur sind, konnte davon ausgegangen werden, dass die Stabilisierungs-Lösung als Ganzes keine Quecksilberverluste erlitten hatte. Die Probe liegt mit der Zeit inhomogen vor und kann demnach nicht mehr durch eine Teiluntersuchung analysiert werden. Durch die Braunsteinbildung konnten außerdem manche Probleme, wie etwa die Verstopfung der Kapillaren während der massenspektrometrischen Messung aus Kapitel 7.2, erklärt werden.

Neben der langfristigen Stabilisierung der Proben war es für einige Versuche wichtig zu wissen, wie die Lösungen reagieren, wenn sie von Luft durchströmt werden.

Als Probenbasis wurden 18,05 mg eines Quecksilberstandards in einer Glasphiole eingeschweißt und vier Stunden im Reaktor aktiviert. Danach wurde die Probe in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst und auf 10 ml aufgefüllt.

Der Versuchsaufbau bestand aus zwei seriell geschalteten Waschflaschen. In die erste Flasche wurde die zu analysierende Stabilisierungs-Lösung, gemeinsam mit 1 ml des aktivierten Quecksilber-Salpetersäure-Standards gefüllt ($\hat{=}$ 1,8 mg Hg). In der zweiten Waschflasche befand sich eine $KMnO_4$ - H_2SO_4 -Waschlösung²⁰ (0,1 M Kaliumpermanganat in 1 M Schwefelsäure). Von einer Wasserstrahlpumpe wurde für eine Zeitdauer von 10 Minuten Luft durch die beiden Flaschen gesaugt, dabei sollten alle Quecksilberverluste aus der ersten, mit der aktivierten Probe versetzten, Flasche von der zweiten Waschlösung aufgenommen werden. Für die spätere Messung war die absolute Menge und Aktivität des zugefügten Quecksilbers irrelevant, gesucht wurde einzig der relative Anteil der Quecksilber-Probe, der von der Luft in die zweite Flasche übertragen wurde.

Um dabei eine Verschleppung durch Aerosol-Bildung verfolgbar zu machen wurde neben Quecksilber noch ein weiteres, zuvor aktiviertes Element zur Probe hinzugefügt. Samarium ist als nicht flüchtiges Element besonders dafür geeignet, die Verbreitung von einzelnen Probentröpfchen nachzuweisen. Mit einer Halbwertszeit von 1,93 Tagen (^{153}Sm) hat das Isotop eine entsprechend hohe spezifische Aktivität und kann im Gammaspektrum bei 103,18 keV nachgewiesen werden. Damit ist seine intensivste Gammalinie niederenergetischer als die von ^{203}Hg und deckt mit seinem Compton-Hintergrund nicht dessen Peak bei 279,20 keV ab.

Getestet wurden auf diesem Weg die drei Stabilisierungs- beziehungsweise Oxidierflüssigkeiten die in dieser Arbeit zur Anwendung gekommen sind. Zwei der Proben analysierten die Kaliumdichromat-Lösung. Mit zwei Proben wurde die konzentrierte Salpetersäure aus der EU-Verordnung vor Zugabe des Kaliumdichromats überprüft. Bei jedem Versuch wurden aus beiden Waschflaschen Proben gezogen und für die spätere Messung in Kunststoffbecher sowie Glasflaschen abgefüllt. Auf dem gleichen Weg galt es auch die Kaliumpermanganat-Stabilisierungslösung zu überprüfen.

Zur Auswertung wurden jeweils die Peakflächen von Quecksilber und Samarium zweier zusammengehöriger Proben massenbereinigt und abklingkorrigiert und konnten so vorbereitet miteinander verglichen werden. Bei der Auswertung fällt auf, dass alle Messungen, die keine Ergebnisse in den gesuchten Energiebereichen lieferten, am CanberraTM-Detektor durchgeführt wurden. Dort sind die entsprechenden Peaks im Spektrum zwar schwach sichtbar, für eine Auswertung ist das peak-to-background-

Verhältnis jedoch zu klein.

Die Ergebnisse der relativen Anteile von Samarium aus der zweiten Waschflasche wurden von den Ergebnissen des Quecksilbers subtrahiert. Dadurch wird die Verschleppung der Probe durch Aerosolbildung, die die Ergebnisse verfälschen würde, in die Analyse mit einbezogen.

Für die Kaliumdichromat-Lösung ergibt sich auf diesem Weg für das Quecksilber ein relativer Verlust-Anteil von $-9,2 \cdot 10^{-5}$ bis $8,8 \cdot 10^{-5}$, in der konzentrierten Salpetersäure $-5,5 \cdot 10^{-5}$ bis $8 \cdot 10^{-7}$ und bei der Kalium-Permanganat-Lösung zwischen 0 und $-2,7 \cdot 10^{-5}$.

Damit sind die Verluste der Flüssigkeiten durch das Durchströmen mit Luft klein, aber zumindest für eine Versuchsdauer von 24 Stunden wie in Kapitel [7.2](#) nicht mehr vernachlässigbar.

9 Analysenergebnisse im Überblick

Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (Kapitel 5):

Bestimmung des gesamten Quecksilbergehaltes einer Lampe.

- Edison: 4,36 mg (+1,31 mg/ – 0,44 mg) Quecksilber
- Camelion: 4,01 mg (+1,20 mg/ – 0,40 mg) Quecksilber

Retentionsvermögen der Stabilisierungslösungen (innerhalb zehn Minuten, Kapitel 8):

Verluste von Quecksilber aus der Stabilisierungslösung.

- HNO_3 (65%ig): Verluste bis zu $8 \cdot 10^{-7}$
- 0,1 M $KMnO_4$ in 1 M H_2SO_4 -Lösung: Verluste bis zu $2,7 \cdot 10^{-5}$
- 0,12 mM $K_2Cr_2O_7$ in 17,5%iger HNO_3 : Verluste bis zu $8,8 \cdot 10^{-5}$

Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse (Kapitel 6):

Bestimmung der Quecksilber-Anteile in der Gasphase (bezogen auf den Quecksilber-Gesamtgehalt).

- Abtrennung der gasförmigen Hg-Anteile nach der Aktivierung:
 - Osram: 0,3%, 0,6%
 - Brilliant: 2,2%, 2,3%
- Abtrennung der gasförmigen Hg-Anteile vor der Aktivierung:
 - Osram kalt: 0,4%, <0,2%, <0,3%, <0,3%, <0,6%
 - Osram warm: 6,8%, 7,4%, 8,7% und 11,6%
 - Brilliant kalt: 0,3%, 8%, <0,3%, <0,5%, <10,7%, <25,4%, <25,9%
 - Brilliant warm: 1,9%, 2%, 3%

10 Abschließende Diskussion

Bei der Durchführung dieser Arbeit wurde offensichtlich, wie komplex sich die Analyse eines flüchtigen Materials wie Quecksilber in der Praxis darstellt, und wie schwierig es ist, qualitativ hochwertige und damit verwertbare Ergebnisse zu erhalten. Selbst im radiochemischen Universitäts-Labor treten mit einer genauen Arbeitsweise und ohne jeglichen Zeitdruck immer wieder Probleme auf, die Auftragsanalysen kompliziert und zeitraubend gestalten.

Für eine ernsthafte und umfassende Auseinandersetzung mit der Thematik wäre es dringend notwendig, die vorgegebene Analysemethode (Anhang A²) zu überarbeiten oder entsprechend ihrer bisherigen Schwächen zu erweitern. Es konnte gezeigt werden, dass die EU-Methode die Quecksilber-Verluste in der Gasphase (0,3–2,4%) unberücksichtigt lässt. Auch wenn der Dampfdruck von Quecksilber (Abbildung 1, Tabelle 1) bei Raumtemperatur vergleichsweise klein ist, führen dadurch bedingte systematische Messfehler zu einer Unterschätzung des wahren Quecksilber-Gehalts einer Lampe in der Größenordnung von einigen Prozent. Die in Kapitel 6 vorgestellte Apparatur kann als möglicher Ansatz zur Behebung dieses Fehlers gesehen werden.

Weiters wäre es eine wichtige Voraussetzung größere Menge von Stichproben aller im Handel erhältlichen Leuchtmittel auszuwerten, und so technisch realisierbare, aber gesundheitlich unbedenkliche Grenzwerte für die Inhaltsstoffe zu finden. Da es im Moment noch große Unterschiede zwischen den verschiedenen Produkten gibt, was durch diese Arbeit eindeutig nachgewiesen werden konnte, scheint durchaus noch Raum für Optimierungen dieser Technologie vorhanden zu sein.

Für den Konsumenten wird es in Zukunft besonders wichtig, auch mögliche Emissionen der Energiesparlampen im Normalbetrieb zu kennen. Ob eine Analyse direkt über einen Luftstrom in Waschflaschen beziehungsweise durch Aktivkohle zum Erfolg führen kann, muss in weiteren Versuchen bestimmt werden.

Außerdem ist eine Analyse der Lampen im warmen Zustand und den dabei entstehenden Emissionen ebenso wichtig wie das Wissen um die absoluten Quecksilbermengen. Nur so kann der Benutzer beim Bruch einer eingeschalteten Lampe einschätzen, in welchen Konzentrationen das Schwermetall in der Atemluft vorliegt.

Zur Analyse können verschiedenste Methoden beziehungsweise eine Kombination verschiedener Verfahren herangezogen werden. Die Vorteile der **instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse** werden in folgender Aufzählung verdeutlicht:

- Probe kann ohne jegliche Verluste als Ganzes aktiviert und analysiert werden
- Geringer Aufwand zur Probenvorbereitung
- Schneller Überblick über die detektierbaren Elemente einer Probe

Im Gegensatz dazu sind die Nachteile:

- Großer Wirkungsquerschnitt für Neutronen in der Leuchtschicht, dadurch inhomogener Fluss für die Probe und schwächere Aktivierung im Inneren des Glaskörpers
- Schwer quantifizierbare Selbstabschirmung für emittierte Gammastrahlen
- Entsprechende Standards für jede Lampen-Geometrie herzustellen ist aufwendig, numerische Abschätzungen sind nur näherungsweise möglich und kompliziert
- Keine Efficiency für die verschiedenen Proben bestimmbar
- Aufgrund der großen Abmessungen ist eine Bestrahlung der Proben schwierig und nicht mit jeder Neutronenquelle durchführbar
- Eine optimale Bestrahlungsdauer kann nur für kurz- oder langlebige Elemente gewählt werden, für eine entsprechende Analyse der Elemente reicht also eine einzelne Bestrahlung nicht aus
- Hohe Aktivität der Probe weil viele Elemente aktiviert werden, so wird Spektrum unübersichtlich und Auswertung schwierig

Für eine von Erfolg gekrönte instrumentelle Aktivierungsanalyse der Proben muss viel Wert auf die Herstellung passender Standards gelegt werden. Außerdem ist die Neutronenabsorption im Glas und der Leuchtschicht zu bestimmen. So kann diese Messmethode bis zu einer zuverlässigen absoluten Bestimmung weiterentwickelt werden.

Die **radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse** teilt sich in zwei Unterkategorien und kann so entsprechend der Anforderungen an die Methode flexibler genutzt werden. Die Aufgliederung einer inaktiven Probe mit anschließender Probenvorbereitung hat folgende Vorteile:

- Arbeit über einen langen Zeitraum mit inaktiven Stoffen

- Geringe, aber gut messbare Aktivität
- Lampen müssen nicht vorbereitet werden, sie sind also noch funktionsfähig
- Inhaltsstoffe können auf mehrere, passende Bestrahlungszeiten aufgeteilt werden
- Weniger radioaktiver Abfall
- Proben sind kleiner und können über die Rohrpostanlage in den Reaktorkern geschossen werden

Als Nachteile müssen folgende Punkte beachtet werden:

- Kleinere Probenmenge zu bestrahlen, deshalb ist eine endgültige Bestimmung schwieriger, geringere Nachweisgrenzen
- Funktioniert nur bei völlig homogenen Proben
- Schwierig die Proben auf die Bestrahlung und den hohen Fluss vorzubereiten
- Hoher Fluss nötig, deshalb nicht für jede Neutronenquelle geeignet
- Arbeitsplatz und Apparatur können nach einem Versuch nicht von Kontaminationen freigemessen werden
- $KMnO_4$ wird durch Bestrahlung reduziert, Probe muss also entsprechend eingeschweißt sein um flüchtige Anteile zurückzuhalten
- Bestrahlung von Flüssigkeiten

Werden aktivierte Lampen aufgetrennt und analysiert, so kann eine vergleichsweise große Probenmenge gemessen werden. Es ist möglich, schnellere und genauere Messergebnisse zu erhalten. Weiters kann ein größerer Anteil der Probe analysiert werden, während bei der Aufgliederung inaktiver Stoffe nur winzige Mengen für eine Bestrahlung herangezogen werden. Außerdem können die Scherben sowie die Porzellankugel und die Apparatur nach jedem Versuch von Verunreinigungen freigemessen werden.

Es ist also nicht einfach die optimale Messmethode für den Umfang der gesuchten Informationen zu wählen.

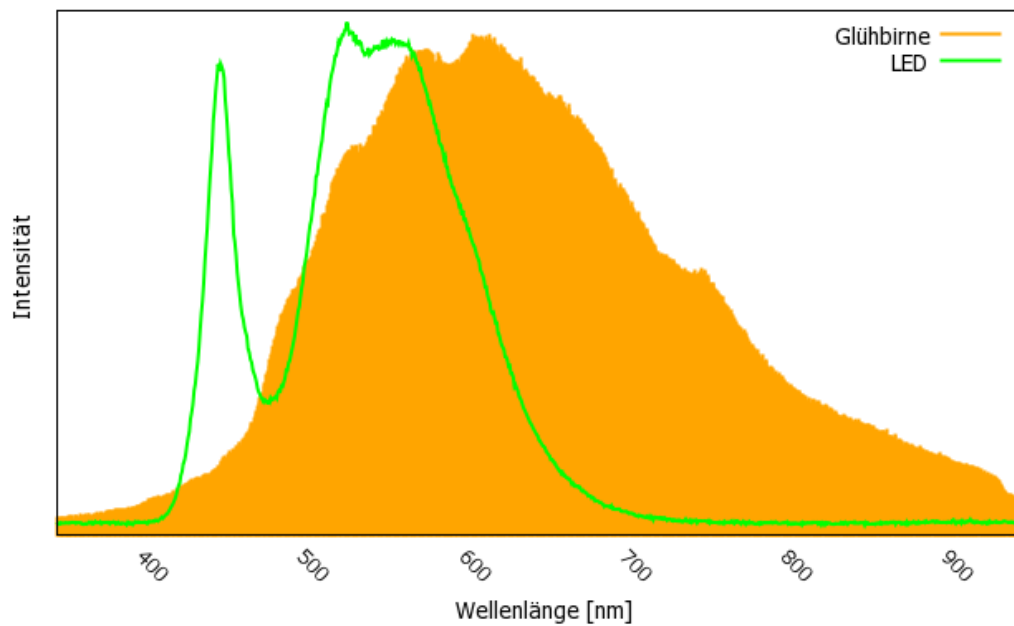


Abbildung 13: Lichtspektrum einer LED-Lampe im Vergleich zu einer Glühbirne

In Zukunft werden die zuständigen Stellen versuchen müssen, die Konsumenten besser über die angebotenen Produkte, und die damit verbundenen Möglichkeiten und Risiken zu informieren. Der Endverbraucher kann sich dann ein Bild vom Angebot machen und entscheiden, worauf er wirklich Wert legt.

Eine Entscheidungshilfe dabei könnten möglicherweise die Spektren aus den Abbildungen 13 und 14 liefern. Sie zeigen das Lichtspektrum einer konventionellen Glühlampe, einer LED (Luminea, High Power SMD-LED, 5 Watt) und als Vergleich dazu die Energiesparlampen von Osram beziehungsweise Brilliant. Deutlich sichtbar ist, dass außer der Glühlampe alle Leuchtmittel erhebliche Mängel im roten Lichtbereich ($650 - 750 \text{ nm}$) aufweisen. Abgesehen von der umstrittenen psychologischen Wirkung auf Lebewesen haben vor allem ältere Mitmenschen andere Ansprüche an die Lichtqualität. Durch den Alterungsprozess im Auge kommt es zu einer Verringerung der Pupillendurchmesser und der Lichtdurchlässigkeit der Augenlinse. Die Trübungen im Auge führen zu einer Streuung des Lichtes, vor allem kürzere Wellenlängen sind davon betroffen. Die Verschlechterung der Sehleistung liegt also vorwiegend im blauen Spektralbereich. Die Möglichkeiten der optischen Wahrnehmung verringern sich entsprechend wenn die Beleuchtung kaum rotes Licht emittiert²⁷.

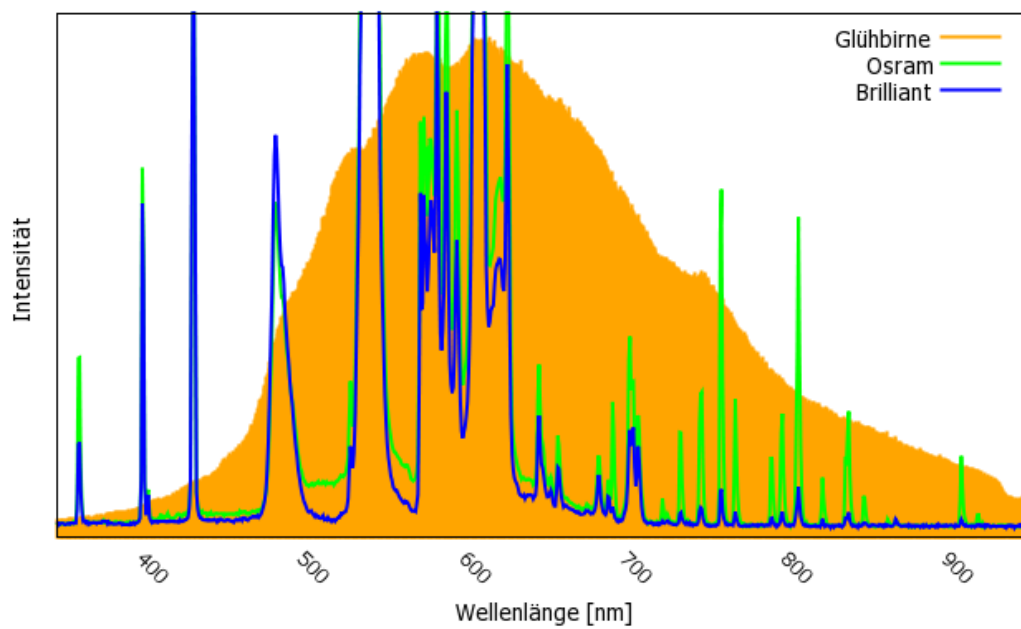


Abbildung 14: Lichtspektrum von Energiesparlampen im Vergleich zu einer Glühbirne

A EU-Gesetz

Die Entscheidung der Kommissionⁱ aus dem Jahr 2002 gibt zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes in Energiesparlampen folgende Schritte vor:

„Der Antragsteller muss einen Prüfbericht vorlegen, aus dem hervorgeht, dass der Quecksilbergehalt unter Verwendung der nachfolgend beschriebenen Methode ermittelt wurde. Der Bericht muss Angaben zum durchschnittlichen Quecksilbergehalt enthalten, der wie folgt errechnet wurde: Bestimmung an zehn Lampen, Streichung des höchsten und des niedrigsten gemessenen Werts, anschließend Errechnung des arithmetischen Mittels der restlichen acht Werte.

Der Quecksilbergehalt wird mittels folgender Prüfmethode bestimmt: Zunächst werden die Kunststoffteile und die zugehörige Elektronik von der Bogenentladungsröhre entfernt. Die Zuleitungsdrähte werden so nah wie möglich an der Glasdichtung abgeschnitten. Die Röhre wird unter einen Abzug gelegt und in Stücke geschnitten. Anschließend werden die Stücke in eine ausreichend große, robuste Plastikflasche mit Schraubverschluss gesetzt, und eine Porzellankugel von 1 Zoll Durchmesser sowie 25ml hochreine, konzentrierte Salpetersäure (70%) werden hinzugefügt. Die Flasche wird geschlossen und einige Minuten geschüttelt, damit die Röhre in kleine Teilchen zerfällt. Dabei wird der Verschluss regelmäßig gelockert, damit kein Überdruck entsteht. Den Inhalt der Flasche lässt man 30 Minuten unter regelmäßigem Umrühren reagieren. Danach wird der Inhalt der Flasche durch ein säurebeständiges Filterpapier gefiltert und in einem 100-ml-Messkolben aufgefangen. Anschließend wird Kaliumdichromat zugegeben, bis die Endkonzentration des Chroms bei 1000 ppm liegt. Der Kolben wird nun mit reinem Wasser aufgefüllt. Es werden entsprechende Standardlösungen über einen Konzentrationsbereich bis zu 200 ppm Quecksilber hergestellt. Die Lösungen werden mittels Flammenatomabsorption bei einer Wellenlänge von 253,7 nm mit eingeschalteter Untergrundkorrektur analysiert. Aus den erhaltenen Ergebnissen und dem bekannten Lösungsvolumen kann der ursprüngliche Quecksilbergehalt des Leuchtmittels errechnet werden. Die zuständige Stelle kann Änderungen der Einzelheiten des Prüfverfahrens zustimmen, wenn diese aus technischen Gründen nicht erforderlich sind. Sie sind dann durchgängig anzuwenden.“

ⁱ„ENTSCHEIDUNG DER KOMMISSION vom 9. September 2002 zur Festlegung überarbeiteter Umweltkriterien zur Vergabe des EG-Umweltzeichens für Lampen und zur Änderung der Entscheidung 1999/568/EG“

B Es werde Licht, oder: Die Geschichte der künstlichen Beleuchtung

B.1 Die Glühlampe

Bevor die heute weit verbreitete Niedrigenergieleuchte entwickelt wurde, gab es schon eine jahrzehntelang andauernde Reihe von Fortschritten und wichtigen Erfindungen. Begonnen hat die lange Geschichte des elektrischen Leuchtmittels bereits um 1820 mit einem einzelnen, dünnen, stromdurchflossenen Platinfaden²⁸. Kurze Zeit später wurde mit anderen Materialien wie verkohltem Papier, Kohle, Zirkoniumoxid, Karbonstiften, Tantal und Osmium gearbeitet. Das sind allesamt Stoffe mit hohem Schmelzpunkt. Schon sehr früh war bekannt, dass der Draht beim Glühen von der sie umgebenden Atmosphäre getrennt werden muss. Eine Wolframwendel würde sonst bei den hohen erreichten Temperaturen mit Luft zu Wolframoxid reagieren. Der Aufbau wurde seitdem, also seit den ersten Gehversuchen dieser Technik im frühen 19. Jahrhundert, nicht grundlegend verändert. In einem angeschlossenen Sockel befinden sich die elektrischen Zuleitungen für die Glühwendel. Durch eine von außen angelegte Spannung fließt Strom, im Glühfaden entsteht durch den ohm'schen Widerstand größtenteils Wärme. Ein gewisser Teil der elektrischen Energie wird aber auch in sichtbares Licht mit einer Wellenlänge von knapp 400 bis etwa 800 *nm* umgewandelt. Dafür rufen die starken Gitterschwingungen (Phononen) im Metall Photonen (Lichtquanten) hervor, die sich gleichmäßig in den umgebenden Raum ausbreiten können. Auch hier gibt es wiederum große Verluste, je nach Temperatur der Wendel und abhängig von der angelegten Spannung ist ein nicht unwesentlicher Anteil des emittierten Lichts im nicht sichtbaren infraroten Bereich, also ebenfalls Wärmestrahlung, und damit für uns auf den ersten Blick nicht weiter nützlich.²⁹

Um die Glühwendel herum befindet sich der bereits erwähnte Glaskolben. Die jeweilige Größe richtet sich nach jener Materialmenge, die der Glühfaden im Betrieb abdampft. Früher wurden die Glaskolben dafür evakuiert, eine längere Betriebszeit konnte erst mit der Entwicklung besserer Vakuumpumpen in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts erreicht werden. Erst 1874 verwendete der Russe Alexander Nikolajewitsch Lodygin als Erster statt Vakuum einen stickstoffgefüllten Glaskolben, bevor auch er über die Technik zur Vakuum-Erzeugung verfügte³⁰. Bis heute sind Glühlampen praktisch immer mit einem möglichst schweren Schutzgas gefüllt. So werden Wärmeverluste durch Konvektion und Wärmeleitung möglichst gering gehalten.

Das älteste heute bekannte Patent auf eine Glühlampe wurde schon 1841 von Frederick de Moleyns angemeldet. Seine Lichtquelle bestand aus Kohlepulver zwischen zwei Platindrähten in einem luftleeren Glaskolben.³¹

Obwohl er erst 27 Jahre nach der ersten Glühlampe geboren wurde, gilt der amerikanische Geschäftsmann Thomas Alva Edison als Erfinder dieser Lampenart. Dass sein Name in diesem Zusammenhang heute so geläufig ist, verdankt er größtenteils seinem Vermarktungsgeschick. Dem Elektroingenieur werden außerdem noch mehr als 2000 weitere Erfindungen zugeschrieben: Vom elektrischen Stimmenzähler für Versammlungen und Wahlen, über den Drucktelegraphen³², eine Schreibmaschine³³, den Phonographen³⁴, das Kohlegrieffmikrophon³⁵, den Stromzähler, Generatoren und Dynamos³⁶, Sicherungen, das bis heute das bewährte 3-Leiter-System, der elektrische Stuhl, frühe Formen eines Akkus und vieles mehr. Er scheute dabei Zeit seines Lebens keinen Gerichts- oder Patentstreit mit anderen Erfindern, übernahm oft Ideen anderer, verbesserte diese bis zur Praxistauglichkeit und vermarktete sie anschließend gewinnbringend. So konnte er alleine im Jahre 1882 32 Patente im Zusammenhang mit Glühlampen anmelden.

Vor 132 Jahren, genau am 27.1.1880, wurde zum Beispiel Edisons Patent³⁷ für Leuchtmittel mit verkohlten Bambusfasern als Glühfaden und für die heute noch bekannte Edison-Schraubfassung ausgestellt. Vorteile wie Flacker- und Geruchsfreiheit waren damals eine Sensation, genau wie die erreichbare Betriebsdauer von 40 Stunden. Viele andere Erfinder hatten ähnliche Ideen. Heinrich Göbel beispielsweise arbeitete bereits 25 Jahre vorher eine ähnlichen Lampe. Joseph Wilson Swan verwendete verkohltes Papier als Glühfaden. Nach Patentstreitigkeiten gründete er gemeinsam mit Edison 1883 eine Firma in London. Zu dieser Zeit war der umtriebige Edison auch Mitbegründer der „Deutschen Edison-Gesellschaft für angewandte Elektrizität“, später genannt AEG.

Die erste taugliche Metallfadenglühlampe wurde von Carl Auer von Welsbach 1890 zum Patent angemeldet. Dazu entwickelte er eigens ein Verfahren zur Herstellung von Drähten aus Osmium³⁸, jenem Material mit dem damals höchsten bekannten Schmelzpunkt. Einem Kunstwort der beiden in Glühfäden verwendeten Materialien, Osmium (Os) und Wolfram (ram), verdankt eine noch heute etablierte, und bereits 1906 von Carl Auer von Welsbach gegründete, Leuchtmittel-Firma³⁹ ihren Namen.

Innerhalb der nächsten Jahre haben sich weltweit einige wenige Firmen hervorgetan, die sich inzwischen den größten Teil des Marktes untereinander aufgeteilt hatten. 1924 schließen sich die sieben größten Unternehmen zum Phöbus-Kartell

zusammen. Die Bezeichnung leitet sich aus dem Firmennamen „Phoebus S.A. Compagnie Industrielle pour le Développement de l'Éclairage“ ab, wo alle Mitglieder entsprechend ihrer Verkaufszahlen Anteile besitzen. Offizielles Ziel dieses Zusammenschlusses war es, einen gemeinsamen Kompromiss zwischen Lebensdauer und Lichtausbeute ihrer Produkte zu finden, sich auf Normen und Typisierungen zu einigen, und auch eine gemeinsame Forschung zu führen. Lampen mit beinahe unbegrenzter Lebensdauer wurden damals vermutlich absichtlich nicht vermarktet. Man einigte sich darauf, dass eine Glühlampe unter Laborbedingungen eine Höchstbetriebsdauer von 1000 Stunden haben sollte, was in einigen Ländern eine deutliche Verringerung der Lebensdauer von Glühlampen bedeutete. Konnte oder wollte ein Unternehmen diesen neuen Grenzwert nicht einhalten, so waren vertraglich teils beträchtliche Strafzahlungen an die anderen Kartellmitglieder festgelegt. Dass schon damals Lampen mit einer deutlich längeren Lebensdauer verfügbar gewesen wären, beweisen Länder wie Ungarn oder die Sowjetunion, wo 5000 Stunden Betriebszeit keine Seltenheit waren.

Weil sich die Mitglieder des Kartells aber inzwischen 80% des Weltmarktes teilten, und weil jede der Firmen automatisch ihren Heimmarkt zugeteilt bekam, gab es schon bald keine nennenswerte Konkurrenz mit einem vergleichbaren Produkt. Nun konnte die Firma die Preise nach Belieben festlegen. Die bis heute bekannten Mitglieder waren:

- „Compagnie des Lampes⁴⁰“ aus Frankreich
- „Elin⁴¹“ mit Stammsitz in Weiz in Österreich, wurde später zur VA Tech und ist heute im Besitz der Andritz AG
- „General Electric⁴²“ aus Amerika (gehört zu jenen Unternehmen, die noch von Thomas Edison selbst gegründet wurden) mit ihrer europäischen Niederlassung „Associated Electrical Industries“ in Großbritannien
- „Osram⁴³“ als Tochterunternehmen der Firma Siemens in Deutschland
- „Philips⁴³“ aus Belgien
- „Tungsram⁴⁴“ in Ungarn

Offiziell löst sich das Kartell 1941 auf, als die USA in den Krieg eintritt. Manche Quellen behaupten, dass es noch bis 1990 existiert haben soll. Andere glauben, dass es noch heute ähnliche Verbindungen zwischen den Herstellern von Leuchtmitteln geben soll, obwohl es ein generelles Verbot für Kartelle gilt. Was auf jeden Fall vom

Kartell geblieben ist, ist die durchschnittliche Lebensdauer von 1000 Stunden für Glühlampen.

Einen Beweis für die erreichbare Langlebigkeit von Glühlampen erbrachte Dieter Binninger. Der Uhrmacher und Ingenieur wurde 1976 vom Berliner Senat beauftragt für die Mengenlehre-Uhr⁴⁵ am Kurfürstendamm neuartige und vor allem langlebige Leuchtmittel zu entwickeln. Der Wartungsaufwand aller Lampen war bei bis dahin bei einer maximalen Lebensdauer von 1000 Stunden einfach zu hoch und zu teuer. Nach ungefähr zehn Jahren Forschungsarbeit, und einige Patente⁴⁶ später, konnte er herkömmliche Glühlampen, vor allem über ein spezielles Vorschaltgerät, so weit modifizieren, dass eine Lebensdauer bis von 150000 Stunden möglich wurde⁴⁷. Die Hersteller hatten jedoch kein Interesse daran diese Lampe zu vermarkten. Binninger starb 1991 bei einem Flugzeugabsturz, noch bevor seine Ewigkeitsglühbirne in die Serienproduktion gehen konnte.

Aus seinen Aufzeichnungen und den damals eingereichten Patenten weiß man heute, dass er im Grunde mit einer geringeren effektiven Betriebsspannung arbeitete. Das gleiche Prinzip funktioniert auch schon seit 1901 bei der am längsten brennenden Glühlampe der Welt, in einer Feuerwache in Kalifornien. Außerdem pulste das Vorschaltgerät die am Glühdraht angelegte Spannung. Als Nachteil wird die geringere Farbtemperatur von nur 2200°C, sowie der schlechtere Wirkungsgrad im Vergleich zu einer konventionellen Glühlampe angegeben. Der Stromverbrauch steigt bei dieser speziellen Glühbirne bei gleichbleibender Ausleuchtung um ungefähr 50%. Aus diesen Gründen liegen die Vorteile von Binningers Lampe nicht im häuslichen Gebrauch, sondern vorwiegend in jenen Bereichen, in denen ein Austausch sehr aufwendig, kompliziert oder teuer wäre, wo also die zu erwartenden höheren Stromkosten im Vergleich vernachlässigbar sind. Ideale Anwendungsgebiete wären damit Signaleinrichtungen wie Ampeln oder Leuchtfeuer.

Bis heute war es nicht möglich die von Binninger genannten Vorteile vollständig zu belegen oder zu entkräften. Die Industrie hat seine Ideen jedenfalls nicht mehr weiterverfolgt und stattdessen auf die Entwicklung der teureren Energiesparlampen und LEDs gesetzt.

B.1.1 Halogenglühlampe

Durch die Zugabe eines Elementes aus der 7. Hauptgruppe des Periodensystems, also zum Beispiel Brom oder Iod, kann die Lebensdauer einer Glühlampe bedeutend erhöht werden. Ein wichtiger Nebeneffekt ist die höhere erreichbare Betriebstempe-

ratur von bis zu 3000°C und das damit verbundene weißere Licht mit einer noch besseren Farbwiedergabe. Außerdem wird durch den Halogenzusatz die Glaskemperatur des Kolbens auf relativ geringen Temperaturen gehalten. Die Abmessungen dieser Glühlampen können dadurch klein gewählt werden, eine Kolbenschwärzung tritt, auch wegen des hohen Betriebsdrucks, trotzdem nicht auf. Verunreinigungen auf der Kolbenaußenseite hingegen, zum Beispiel durch Fingerabdrücke, können wegen lokaler Temperaturerhöhungen zum Platzen der Lampe führen.

Chemisch gesehen reagieren die Halogene mit abgedampften Wolfram-Atomen der Glühwendel zu Halogeniden. Bei hohen Temperaturen zerfällt diese Verbindung wieder in ihre ursprünglichen Elemente. Die Wolfram-Atome setzen sich dabei an den kältesten Stellen der Glühwendel ab.

Durch die gesteigerte Energieeffizienz gegenüber herkömmlichen Glühlampen, vorwiegend erreicht durch die höhere Betriebstemperatur, eignen sich diese Lampen besonders in jenen Bereichen, in denen Leuchtstofflampen wegen ihrer langen Aufwärmzeit von Nachteil wären. Die Halogenglühlampe wird nicht nur für den 230-Volt-Bereich angeboten. Sie ist beispielsweise in der Automobil-Industrie, also bei Spannungen von 12 Volt, noch heute weit verbreitet.

Eine Kaltlichtspiegellampe ist eine Sonderform der Halogen-Glühlampe. Sie hat als Erweiterung noch einen an der Rückseite angebrachten Reflektor mit Interferenzfilter. Dieser Reflektor verringert den Infrarot-Anteil. Er besteht nämlich aus einem Schichtsystem, das nur sichtbares Licht gut nach vorne reflektiert, Wärmestrahlung jedoch ungehindert durchlässt. Man muss beim Einbau jedoch beachten, dass diese Lampen nach hinten mehr Wärme abgeben, was längerfristig zu Problemen führen kann.

B.1.2 Linienlampe

Obwohl die äußere Bauform einer Linienlampe am ehesten einer Leuchtstoffröhre (Kapitel [B.4.2](#)) entspricht, gehört sie eigentlich zu den Glühlampen. Sie hat eine entsprechend schlechte Energieeffizienz und wird heute nur noch in Nasszellen oder in Form von Lichtleisten in Schränken verwendet. Auch bei Bühnenshows oder als Kantenbeleuchtung waren sie wegen ihrem blendfreien, warmen Licht lange Zeit beliebt. Inzwischen werden die Linienlampen jedoch zunehmend durch LEDs (Kapitel [B.3](#)) verdrängt, obwohl sie bis 2012 nicht vom Glühlampenverbot betroffen sind.

Soffittenlampen haben im Grunde die gleiche Funktionsweise, sie werden heu-

te aber vorwiegend in der Beschallungstechnik als Serienwiderstand und Sicherung eingesetzt.

B.2 Nernstlampe

Schon sehr früh, nämlich im Jahre 1897, entwickelte der Physiker und Chemiker Walther Nernst eine Lampe, die zu ihrer Zeit, vor allem wegen ihrer hohen Effizienz, die Kohlefadenlampe beinahe vom Markt verdrängt hätte. Diese Lampe benötigt kein Vakuum, und im Gegensatz zu Kohlefadenlampen leiten nicht Elektronen im Draht den Strom, sondern negativ geladene Sauerstoff-Ionen. Ein wesentliches Problem dieser besonderen Technik ist jedoch, dass diese Art der elektrischen Leitfähigkeit erst bei sehr hohen Temperaturen erreicht wird. Die Lampen mussten also immer zuerst mittels Streichholz oder durch eine elektrische Heizung auf eine gewisse Temperatur gebracht werden. Die Betriebstemperatur lag dann bei 1600°C.

Abgelöst wurde die Nernstlampe erst nach ungefähr 10 Jahren durch die Metallfaden-Glühlampe.

B.3 Leuchtdiode

Eine Diode ist ein elektronisches Bauteil, das, abhängig vom Bandabstand des dotierten Halbleitermaterials, Licht mit bestimmten Wellenlängen aus einem pn-Übergang abstrahlen kann. Dafür werden meist Galliumverbindungen mit einer bestimmten Menge Phosphor versetzt. Galliumarsenid selbst sendet nur infrarotes Licht aus. Durch den Phosphor kann die Wellenlänge des emittierten Lichtes in den sichtbaren Bereich gedrückt werden.

In der Kathode ist eine Reflektorwanne mitsamt der eigentlichen Diode eingearbeitet. Der Strom fließt von der Kathode aus über einen dünnen Draht in Durchlassrichtung zur Anode, während Photonen die Diode durch eine durchsichtige Kunststoffkappe verlassen können.

Weil die Herstellung dieser Bauform sehr aufwendig ist, werden Dioden heute vorwiegend in SMD-Gehäuseformen (**s**urface-**m**ounted **d**evice) verwendet. Ein Vorteil ist die größere Bandbreite und die schnelle Ansprechzeit.

Auch mehrfarbige Anwendungen sind inzwischen keine Seltenheit mehr. Im Grunde befinden sich hier mehrere Dioden in einem gemeinsamen Gehäuse. Sie teilen sich eine Anode oder Kathode und haben jeweils einen zusätzlichen Anschluss für jede

benötigte Lichtfarbe. Zwei Farben können aber auch direkt antiparallel geschaltet werden. Je nach Polarität wird mit der angelegten Spannung eine Farbe ausgewählt, über einen geeigneten Wechselstrom kann so eine stufenlose Farbveränderung bewirkt werden. Das gleiche Prinzip wäre bei einem thermischen Strahler wie einer Glühbirne nicht möglich. Hier müssten, um einfarbiges Licht mit einer bestimmten Wellenlänge zu erreichen, die übrigen Frequenzen des annähernd kontinuierlichen Spektrums heißer Strahler, herausgefiltert werden. Die monochromatische Farbcharakteristik der Dioden eignet sich deshalb besonders für Anwendungen wie Signaleinrichtungen.

Jahrelang war keine Technik bekannt, die die Emission eines weiß-wirkenden Lichtes bewirken konnte. Heute werden dafür vor blau-leuchtenden oder noch höherenergetischen, ultravioletten LEDs spezielle, farbändernde Leuchtstoffe montiert. Diese Schicht wirkt wie ein Wellenlängen-Konverter in dem höher energetisches Licht in niedriger energetisches Licht umgewandelt wird. Aus diesem Grund kann rotes Licht auch keine blau fluoreszierenden Stoffe anregen, die Energie des roten Lichtes ist nicht groß genug. Eine weitere Art um insgesamt weißes Licht zu erzeugen ist es Leuchtdioden verschiedener Farben, also zum Beispiel rot, grün und blau, additiv zu mischen. Für das menschliche Auge wirkt das Ergebnis leuchtend weiß. Diese Technik hat ihre Anwendung vorwiegend in LCD-Displays. Hier besteht die Schwierigkeit dass die Durchlasswellenlängen der Farbfilter der einzelnen Pixel genau an die Emissionsmaxima der LEDs angepasst werden.

Die Verwendung einer Leuchtdiode ist jedoch etwas aufwendiger als die einer herkömmlichen Glühbirne. Bei dieser fließt entsprechend der angelegten Spannung und abhängig vom ohm'schen Widerstand ein gewisser Strom. In einer LED hingegen gibt es nur eine Durchlassrichtung. Der Lichtstrom ist dabei proportional zum Betriebsstrom. Wegen der steil ansteigenden Strom-Spannungs-Kennlinie ist ein Betrieb direkt an einer Spannungsquelle nicht möglich. Um den Arbeitspunkt genau einzustellen wird ein Vorwiderstand eingesetzt. So erhält man aus einer Spannungsquelle wie einer Batterie oder einem Netzgerät praktisch eine Konstant-Stromquelle.

Im Gegensatz zu einer Glühbirne fällt ein LED in der Regel nicht plötzlich aus. Ihre Leuchtkraft lässt mit der Zeit langsam nach. Eine Ursache dafür ist die Vermehrung von Fehlstellen durch thermische Einflüsse. Aus diesen Fehlstellen werden keine Lichtquanten mehr emittiert, hier passieren stattdessen strahlungslose Übergänge. Außerdem kann eine Trübung der Kunststoffkappe die Emission von Photonen behindern.

Die Anwendungsbereiche von LEDs sind heute vielfältig: Lichtschranken, Fern-

steuerungen, Verkehrsampeln, Straßenbeleuchtung sowie die KFZ-Technik.

B.4 Gasentladungslampen

Eine Gasentladungsröhre besteht im Wesentlichen aus einer Kathode und einer Anode in einem gasgefüllten Glaszylinder. Beim Anlegen einer bestimmten Mindestspannung kommt es zu einer Gasentladung und damit auch zur Aussendung von Lichtquanten. Während des Betriebes muss der Strom so begrenzt werden, dass die Ladungsträgerdichte nicht zu schnell ansteigt. Das geschieht meist über ein elektronisches Vorschaltgerät, manchmal aber über Glimmlampen.

Zu den Vorläufern zählten schon die im 19. Jahrhundert von Heinrich Geißler entwickelte Kaltkathoden-Röhren, deren Gasfüllungen verschiedene spektrale Zusammensetzungen des Lichtes bewirken konnten. Heute werden als Füllung plasma-bildende Metalle wie Natrium und Quecksilber in Verbindung mit Edelgasen wie Xenon, Krypton und Neon verwendet. Diese sind für die Zündung beziehungsweise zur Verdampfung des eigentlichen Plasmas zuständig.

Zusätzlich zur Art des Füllgases gibt es noch eine weitere Kategorisierung für diese Lampenart. Sie erfolgt über den Druck im Entladungsgefäß. Als Niederdruck-Entladungslampen gelten Leuchtstofflampen und Neonröhren. Hochdruck-Entladungslampen sind zum Beispiel Quecksilberdampflampen oder Krypton-Bogenlampen.

Für den Betrieb ist es wichtig, den Verlauf der Strom-Spannungskennlinie der jeweiligen Leuchte mit ihrem Füllgas genau zu kennen. Aus diesem Verlauf kann man die Mindestspannung für die Zündung genauso ablesen, wie die im Weiteren erforderliche Betriebsspannung.

B.4.1 Dampflampen

Die **Quecksilberdampfampe** gehört zu den Gasentladungslampen. Wegen des geringen Dampfdruckes des Schwermetalles wird der Füllung auch immer ein Edelgas wie Xenon oder Neon beigefügt. Erfunden wurde diese Lampe bereits 1892 vom Berliner Physiker Martin Leo Arons im Zuge seiner Forschungsarbeit an seriellen Lichtsystemen⁴⁸. Käuflich erwerben konnte man sie jedoch erst nach dem ersten Weltkrieg. Wegen ihrer relativ schwachen Energieausbeute wurden sie aber bald aus dem Handel genommen.

Eine Weiterentwicklung ist die **Halogenmetall dampflampe**, die wegen zugefügter seltener Erden eine bessere Farbwiedergabe und Lichtausbeute hat. Aus diesem Grund wird sie oft in Auslagen, bei Theaterbeleuchtungen oder in Messehallen verwendet. Sie gehört neben den Natriumdampflampen und LEDs (Kapitel B.3) noch heute zu den effektivsten Leuchtmitteln. Als größter Nachteil gilt die lange Startzeit von ungefähr einer Minute. In den ersten Minuten nach dem Start muss das Gemisch aus Metallen, Halogenen und seltenen Erden erst aufgeschmolzen und im Weiteren verdampft. Im Betrieb müssen diese Lampen, wie auch die Quecksilberdampflampe, mit einem Vorschaltgerät betrieben werden. Es begrenzt auch hier den Strom nachdem sich ein Lichtbogen ausgebildet hat.

Eine völlig andere Art der Lichterzeugung nutzt die **Natriumdampflampe**. Auch hier wird kein eigener Leuchtstoff benötigt, vom Gas selbst wird jedoch nur monochromatisches Licht abgegeben. Das erhöht zwar den Wirkungsgrad, verringert aber die Möglichkeit verschiedene Farben zu unterscheiden. Anwendungsgebiete sind Straßenlaternen in Dunkelkammern. Weil das Natrium so reaktiv ist, muss bei diesen Lampen ein besonderes Augenmerk auf die Entsorgung gelegt werden.

Die gebräuchlichste Lichtquelle dieser Familie ist die **Xenon-Gasentladungslampe**. Sie gehört zu den Höchstdruck-Ausführungen (70 Bar), was eine deutlich bessere Farbwiedergabe bewirkt. Der Aufbau besteht aus einem Xenon-gefüllten Glaskolben, in dem sich zwei mit einem kleinen Abstand zwei Wolfram-Elektroden befinden. Hat im Zwischenraum eine Zündung stattgefunden, so kann der Lichtbogen durch Gleichstrom aufrechterhalten werden. Weil das Leuchtzentrum aber eine sehr kleine Ausdehnung hat, muss das Licht über Linsen- und Spiegelsysteme gebündelt werden. Diese Technik ist vergleichsweise aufwendig und deshalb teuer. Anwendungsgebiete sind Kinoprojektoren, Leuchttürme und teure Autoscheinwerfer.

B.4.2 Leuchtstofflampen

Im Gegensatz zu der in Kapitel B.4.3 vorgestellten Leuchtröhre werden in dieser Gasentladungs- beziehungsweise Metall dampflampe Elektronen durch Glühemission aus heißen Kathoden emittiert. Dadurch angeregt beginnt das Gas zu leuchten. Die Gasfüllung besteht aus Quecksilberdampf, die entstehende Ultraviolett-Strahlung bei ungefähr $253,7\text{ nm}$ wird erst durch eine Leuchtstoffbeschichtung im Glas in sichtbares Licht geringerer Wellenlänge umgewandelt. Dieser Schicht verdankt das Leuchtmittel auch ihren Namen.

Um überhaupt eine Gasentladung zu starten ist wiederum eine hohe Zündspannung erforderlich. Erst so wird die Gasfüllung ionisiert und damit leitend. Ein Vorheizen der Kathoden verringert dabei die nötige Zündspannung. In der Praxis verwendet im Betrieb Wechselstrom, weil durch Gleichstrom Probleme mit Entmischungen in der Gasphase auftreten können. Man arbeitet dabei mit Frequenzen im Bereich von bis zu 50000 Hz.

B.4.3 Leuchtröhre

Diese Lampen dürfen nicht mit einer Leuchtstofflampe aus dem Kapitel [B.4.2](#) verwechselt werden. Hier wird nicht mit thermisch emittierten Elektronen, sondern mit Sekundärelektronen die nach dem Auftreffen schneller Ionen aus der Kathode ausgelöst werden, gearbeitet. Ein unerwünschter Nebeneffekt ist die hohe Temperatur und der große Materialabtrag an der Elektrode. Damit überhaupt Sekundärelektronen emittiert werden können, ist ein großer Spannungsabfall direkt vor der Kathode nötig. Nur so erhalten die auftreffenden Ionen genügend Energie um die Elektronen aus ihren Bändern zu heben. Diese Elektronen werden durch das elektrische Feld stark in Richtung Anode beschleunigt. Sie regen dabei auf ihrem Weg durch die Röhre Gas-Atome an und bringen sie so zum Leuchten.

Als Vorschaltgeräte wurden früher Streufeldtransformatoren verwendet. Heute sind Wechselrichter mit Resonanztransformatoren üblich. Für die Gasentladung, Zündspannung oder Betriebsfrequenzen gelten die selben Regeln wie bereits in Kapitel [B.4.2](#) beschrieben. Große Vorteile der Leuchtröhre sind eine hohe Zuverlässigkeit und die lange Lebensdauer. Als Füllgase werden Helium, Argon, Krypton, Xenon und das am Meisten verbreitete Neon verwendet. Die 1909 erfundenen Neonröhren zeichnen sich durch ihr Emissionsspektrum im roten und orangen Bereich aus und wird vor allem für Leuchtreklame verwendet.

B.4.4 Induktionslampen

Sie ist eine besondere Form der Leuchtstofflampe oder Leuchtröhre, die keine Elektroden besitzt. Im Inneren der Glasröhre wird die Gasentladung nur über eine induktive Kopplung aufrecht erhalten. Die Arbeitsfrequenz liegt dabei ungefähr bei 250 Hz. In der Außenschicht muss eine elektrisch leitfähige Schicht die Störabstrahlung möglichst gering halten. Die erreichbaren Farben entsprechen denen aus Kapitel [B.4.2](#) und [B.4.3](#). Wegen der hohen Zuverlässigkeit werden Induktionslampen häufig in Notbeleuchtungen eingesetzt, oft auch in Bereichen wo ein Austausch nur schwer

möglich ist.

Aufgrund der möglichen Bauformen wird die Induktionslampe häufig mit der Kompaktleuchtstofflampe (Kapitel [B.4.5](#)) verwechselt. Ihr Aufbau ist jedoch grundlegend verschieden, in der Induktionslampe befinden sich keine stromführenden Teile, die mit der Gasfüllung in Berührung kommen. Die Energie wird ausschließlich über das Induktionsprinzip an das Gas übertragen.

B.4.5 Kompaktleuchtstofflampen

Diese besonders kleine Leuchtstofflampe (siehe Kapitel [B.4.2](#)) wird, um Platz zu sparen, gewickelt oder gefaltet. Um die Leuchtdichte der kleinen Glaskörper zu erhöhen muss der Innendruck gesteigert werden. Das benötigte Vorschaltgerät wird in der Regel gleich im Sockel mitverbaut. Es begrenzt im Betrieb den durch die Lampe fließenden Strom. In der Startphase hat es außerdem die Aufgabe die Kathoden vorzuheizen. Erst wenn deren Widerstand durch die hohe Temperatur hochohmig geworden ist, gibt das Vorschaltgerät die Entladungsstrecke frei und zündet damit das Gas.

In Verbindung mit einem Edison-Sockel (E14, E27) kann diese Lampe direkt als Ersatz für eine herkömmliche Glühbirne verbaut werden. Je nach Anwendungsgebiet sollte man zwischen sofortzündenden und Lampen mit Vorheizung unterscheiden. Während bei einer sofortzündenden Leuchtstofflampe wegen der höheren erforderlichen Zündspannung sehr viel Elektrodenmaterial abgetragen wird, und die Lampe damit bei jedem Startvorgang zwischen zwei und fünf Stunden ihrer Lebenszeit verliert, wird bei einer Vorheizung erst nach bis zu zwei Sekunden gestartet. So ist eine deutlich höhere Zahl an Schaltzyklen möglich.

Die vom Hersteller angegebene Lebensdauer bezieht sich dabei immer auf einen 3-Stunden-Rythmus. Das bedeutet, dass die Lampen dafür immer 165min leuchten, und 15min abkühlen.

Abbildungsverzeichnis

1	Dampfdruck von Quecksilber	3
2	Bindungsenergien in einer Nuklidkarte, Bild-Quelle: G. Gilmore, J. D. Hemingway, Practical Gamma-Ray Spectrometry, 1995	9
3	Bindungsenergien pro Nukleon, Bild-Quelle: F. J. Maringer, Skriptum Strahlenphysik und gesellschaftliche Aspekte des Strahlenschutzes, 2011	10
4	Erklärung der Zerfallsarten in einer Nuklidkarte	11
5	Trockenbestrahlungsrohr beim Blick in den Reaktortank	16
6	Verschweißen des Glaskörpers durch Hr. Lindenlaub	33
7	Versuchsanordnung im Abzug	45
8	Gasförmiger Anteil des Quecksilbers bezogen auf die Gesamtmenge Hg einer Lampe, # = Lampe in Betrieb, n.d. = nicht detektiert, * = kleiner als, „Oben“ und „Unten“ sind zwei vollständige Probensets . .	54
9	ICP-MS - Spektrum zweier Lampen während der Aufwärmphase . . .	59
10	ICP-MS - Spektrum dreier Lampen während der Aufwärmphase . . .	60
11	Aufbau zur absoluten Bestimmung der Quecksilber-Emissionen	61
12	Waschflasche im Betrieb	62
13	Lichtspektrum einer LED-Lampe im Vergleich zu einer Glühbirne . .	71
14	Lichtspektrum von Energiesparlampen im Vergleich zu einer Glühbirne	72

Tabellenverzeichnis

1	Relative Häufigkeit der stabilen Quecksilber-Isotope	2
2	Dampfdruck von Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen	5
3	Proben für die Bestimmung von Natrium	25
4	Proben für die Bestimmung der Neutronenabsorption	27
5	Zusammenfassung der aktivierten Proben	34
6	Relative Flusskorrektur durch aufgeklebte Gold-Drähte	40
7	Zusammenfassung der aktivierten Edison-Lampe	40
8	Zusammenfassung der anderen Proben	41
9	Errechnete Quecksilbermenge für alle Messungen	41
10	Übersicht über die wichtigsten Messergebnisse	49
11	Übersicht über die vier hergestellten Standards, angegeben ist jeweils die absolute, zugefügte Quecksilbermenge, Messung am Ortec TM -De- tektor	54
12	Übersicht über die eingewogenen Proben, n.d. = nicht detektiert, ge- br. = gebrochen, # = Lampe in Betrieb	55

Zitierte Werke

- ¹EU-Verordnung 244/2009
- ²EU-Verordnung 568/1999
- ³E. F. Borra, O. Seddiki, R. Angel, D. Eisenstein, P. Hickson, K. R. Seddon, S. P. Worden, Desposition of metal films on an ionic liquid as a basis for a lunar telescope, *Nature* 447, 2007
- ⁴E. G. Cacuci, *Handbook of nuclear engineering*, Springer, 2010
- ⁵D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 88th edition, CRC-Press, 2007-2008
- ⁶Römpf online, Quecksilber, Thieme Verlag, Version 3.19, 2012
- ⁷G. Klöppel, H. H. Kreipe, W. Remmele, *Pathologie, Neuropathologie*, Springer, 3. Auflage, 2011
- ⁸I. Michiko, *Paradies im Meer der Qualen: Unsere Minamata-Krankheit*, Insel-Verlag, 1995
- ⁹Einstufung wassergefährdender Stoffe vom Umweltbundesamt für Mensch und Umwelt Deutschland, Stoff-Nr.: 393
- ¹⁰Bundesministerium der Justiz Deutschland, Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts, 2009
- ¹¹Sozialministerium Baden-Württemberg, Stuttgart, Richtwerte für die Innenraumluft-Quecksilber, Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 2-99, 1996
- ¹²D. Henschler, H. Greim, *Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten*, 8. Lieferung, 1981
- ¹³P. Lederer, K. Werkmeister, *Quecksilberbelastung beim Menschen durch Wohnungen in ehemaligen Spiegelbelegsälen*, Gesundheitswesen, 1995
- ¹⁴Veröffentlichung der Stadt Wien und MA48, <http://www.wien.gv.at/umwelt/ma48/beratung/muelltrennung/kampagne-energiesparlampen.html>, „Helle Birnen entsorgen richtig“ - Die umweltgerechte Entsorgung von Energiesparlampen, Stand Dezember 2011
- ¹⁵M. Villa, *Skriptum Reaktorphysik*, Atominstitut, 2008
- ¹⁶A. Compton, *A Quantum Theory of the Scattering of X-Rays by Light Elements*, *Physical Review*, 21(5), 483 – 502, 1923
- ¹⁷G. Hilscher, H. Michor, M. Reissner, *Skriptum Festkörperphysik 1*, TU Wien, 2009
- ¹⁸N. Ashcroft, N. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976
- ¹⁹H. Krieger, *Strahlungsmessung und Dosimetrie*, Vieweg + Teubner, 1. Auflage, 2011
- ²⁰W. Zheng, D. Foucher & H. Hintelmann, Mercury isotope fractionation during volatilization of Hg(0) from solution into the gas phase, *J. Anal. At. Spectrom.* 22, 1097-1104, 2007
- ²¹DIN EN 13779, „Lüftung von Nichtwohngebäuden - Allgemeine Grundlagen und Anforderungen an Lüftungs- und Klimaanlage“, also beispielsweise für Bürogebäude, gültig ab Oktober 2009
- ²²DIN EN 15251, „Eingangsparameter für das Raumklima zur Auslegung und Bewertung der Energieeffizienz von Gebäuden - Raumluftqualität, Temperatur, Licht und Akustik“, ist in Verbindung mit DIN EN 13779 zu sehen und beschäftigt sich mit der thermischen Behaglichkeit und Wohnungslüftung, gültig ab 2007
- ²³Robert Thomas, *Practical Guide to ICP-MS*, 2nd edition, CRC-Press, 2008
- ²⁴ÖNORM EN ISO 17852:2008, *Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Quecksilber*
- ²⁵ÖNORM EN ISO 3696:1995, *Wasser für*

analytische Laborzwecke - Spezifikation und Prüfverfahren

²⁶ÖNORM EN 1483:2007, Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Quecksilber

²⁷C. Schierz, Altersabhängige Anforderungen an die Arbeitsplatzbeleuchtung, ETH Zürich, FH Jena, 2009

²⁸E. Covington, A Lamp of Uncertain Origin, <http://home.frogned.net/~ejcov/delarue.html>, 2012

²⁹A. Holzinger, Von der Wachskerze zur Glühlampe, Harri Deutsch Verlag, 1998

³⁰E. W. Hammer, Incandescent Lamp Development to the Year 1880 - I, 36th edition, 1900

³¹C. Fiell, P. Fiell, 1000 Lights: 1878 to 1959, Taschen, 2005

³²T. A. Edison, Improvement in printing-telegraphs, US Patent number: 91527, 1869

³³T. A. Edison, Improvement in Type-writing machines, US Patent number: 133841, 1872

³⁴T. A. Edison, Improvement in phonograph or speaking machines, US Patent number: 200521, 1878

³⁵T. A. Edison, Improvement in carbon-telephones, US Patent number 222390, 1879

³⁶T. A. Edison, Improvement in dynamo-electric machines, US Patent number 219393, 1879

³⁷T. A. Edison, Electric Lamp, US223898, 1880

³⁸C. A. von Welsbach, Elektrische Glühlampe, CH16133, 1898

³⁹F. Langenscheidt, B. Venohr, Lexikon der deutschen Weltmarktführer. Die Königsklasse deutscher Unternehmen in Wort und Bild, Gabal, 2010

⁴⁰H. Pohl, Competition and Cooperation of Enterprises on National and International Markets, Steiner, 1997

⁴¹Geschäftsbericht Elin, Quelle:<http://hfi.uni-graz.at/hfi/students/kapfhammer/kap9/9recht.htm>, 1939

⁴²I. E. Schwartz, Deutsches internationales Kartellrecht: der Anwendungsbereich des Gesetzes gegen Wettbewerbsbeschränkungen unter vergleichender Heranziehung des amerikanischen Antitrustrechts, u. staatswiss. F., 1962

⁴³D. Daimler, Transatlantische Zusammenarbeit der Starkstromindustrie in der Zwischenkriegszeit, Grin, 1. Auflage, 2001

⁴⁴L. Bluma, K. Pichol, W. Weber, Technikvermittlung und Technikpopularisierung, Historische und didaktische Perspektiven, Waxmann, 2004

⁴⁵D. Binniger, Zeitanzeigeordnung, DE2712558 und DE2718535, 1987

⁴⁶D. Binniger, Verfahren zur Verlängerung der Glühlampenlebensdauer bei Signalleuchten, DE3001755, 1981

⁴⁷D. Binniger, Use of general-purpose incandescent lamps and of methods to extend their life in lights of all types which are normally operated with long-life incandescent lamps, DE3213333, 1982

⁴⁸L. Arons, M. Fuss, Series lighting-system, US1023289, 1912

Weiterführende Literatur

- [1] D. G. Cacuci, *Handbook of nuclear engineering*, Springer, 2010
- [2] G. Gilmore, *Practical Gamma-Ray Spectrometry*, John Wiley & Sons, 2nd edition, 2008
- [3] C. Grupen, *Grundkurs Strahlenschutz, Praxiswissen für den Umgang mit radioaktiven Stoffen*, Springer, 4. Auflage, 2008
- [4] International Atomic Energy Agency, *Handbook on nuclear Activation Cross-Sections*, Technical reports series No. 156, 1974
- [5] G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, John Wiley & Sons, 4th edition, 2010
- [6] K. D. Kok, *Nuclear engineering handbook*, CRC-Press, 2009
- [7] H. Krieger, *Grundlagen der Strahlenphysik und des Strahlenschutzes*, Vieweg + Teubner, 3. Auflage, 2009
- [8] H. Krieger, *Strahlungsmessung und Dosimetrie*, Vieweg + Teubner, 1. Auflage, 2011
- [9] D. R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, 88th edition, CRC-Press, 2007-2008
- [10] A.L. Nichols, D.L. Aldama, M. Verpelli, *Handbook of nuclear data for safeguards*, 2008
- [11] D. Reilly, N. Ensslin, H. Smith, *Passive nondestructive assay of nuclear materials*, Los Alamos National Laboratory, U.S. Nuclear Regulatory Commission, Office of Nuclear Regulatory Research, 1991
- [12] C. Stettner, *Projektarbeit zu Strahlenschutz und Dosimetrie*, 2010
- [13] C. Stettner, *Projektarbeit Reaktortechnik*, ATIR 1102, 2011
- [14] R. Thomas, *Practical guide to ICP-MS*, CRC-Press, 2nd edition, 2008
- [15] <http://laraweb.free.fr/> - Nuklid-Informationen
- [16] <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/> - Nuklid-Informationen