



# Bachelorarbeit

Nachweis von Po-210 in Zigarettenrauch

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität zu Köln

Studiengang B. Sc. Chemie

vorgelegt von  
Sebastian von Döllen

Köln, April 2017

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Sebastian von Döllen, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Thema

## **"Nachweis von Po-210 in Zigarettenrauch"**

selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nicht veröffentlichten Schriften entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form oder auszugsweise im Rahmen einer anderen Prüfung noch nicht vorgelegt worden.

---

(Ort, Datum)

---

(Unterschrift)

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>1</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>2</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2. Kenntnisstand</b>	<b>5</b>
2.1. Zerfallsreihe U-238 . . . . .	5
2.2. Tabak und Po-210 Eintrag . . . . .	6
2.2.1. Aufnahme von Radionukliden über die Wurzeln . . . . .	7
2.2.2. Aufnahme von Radionukliden über die Luft . . . . .	7
2.2.3. Pb-210 als Mutter des Po-210 in Tabak . . . . .	8
2.3. Eigenschaften des Poloniums . . . . .	8
2.4. $\alpha$ -Spektrometrie . . . . .	11
<b>3. Experimenteller Teil</b>	<b>14</b>
3.1. Geräte und Chemikalien . . . . .	14
3.1.1. Chemikalien und Gefäße . . . . .	14
3.1.2. Geräte . . . . .	14
3.1.3. Lösung von Po-210 . . . . .	14
3.2. Auswaschen des Po-210 aus Zigarettenrauch . . . . .	15
3.2.1. Versuchsaufbau . . . . .	15
3.2.2. Künstliches Rauchen . . . . .	16
3.2.3. Verwendete Waschlösungen . . . . .	16
3.2.4. Aufarbeitung der Asche . . . . .	16
3.2.5. Bedingungen der Autodeposition . . . . .	17
3.3. Aufnahme und Auswertung der Spektren . . . . .	17
3.3.1. Untergrundmessung . . . . .	17
3.3.2. Kalibrierung des Detektors . . . . .	18
3.3.3. Zerfallskorrektur . . . . .	18
3.3.4. Auswertung . . . . .	19

<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>20</b>
4.1. Experimente mit Po-210-Lösung . . . . .	20
4.1.1. Adsorption an Glasgefäßen . . . . .	20
4.1.2. Vergleich basischer und saurer Abscheidungen . . . . .	21
4.1.3. Abscheidungen auf Kupfer im Basischen . . . . .	23
4.2. Messreihen mit Tabak . . . . .	24
4.2.1. Vergleichende Abscheidung von Po-210 aus Rauch . . . . .	24
4.2.2. Übertrag des Poloniums in den Rauch . . . . .	25
4.3. Natürliche Radioaktivität in Tabakrauch . . . . .	29
4.4. Abschätzung der Strahlenbelastung durch Rauchen . . . . .	30
4.5. Fazit . . . . .	31
<b>5. Literaturverzeichnis</b>	<b>32</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>35</b>
A.1. Verwendete Chemikalien . . . . .	35
A.2. Zertifikate verwendeter Nuklide . . . . .	36

# Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
Abb.	Abbildung
ca.	circa
cps	counts per second (Zählrate)
d	Tag
div.	divers
h	Stunde
halbkonz.	halbkonzentriert
HWZ	Halbwertszeit
Lsg.	Lösung
MBq	Megabequerel
MI6	Military Intelligence, Section 6
mg	Milligramm
mL	Milliliter
Mrd.	Milliarde
pH	potentia Hydrogenii
Ph. Eur.	Pharmacopoea Europaea (Europäisches Arzneibuch)
t	Tonne
Tab.	Tabelle
v. a.	vor allem
vgl.	vergleiche

# Zusammenfassung

Die Tabakpflanze ist in der Lage, v. a. Po-210 aus der natürlichen Zerfallsreihe des U-238 anzureichern. Beim Rauchen tritt das Polonium aus dem Tabak in den Rauch über und trägt so zur Strahlenbelastung des Menschen bei. In dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, um das Polonium im Rauch nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurde eine Apparatur entwickelt, die durch eine Waschlösung in der Lage ist, das Po-210 aus dem Rauch zu waschen, um es schließlich auf einem Kupfer- bzw. Silberblech abzuscheiden und am  $\alpha$ -Zähler zu messen. Durch künstliches Rauchen von Tabak, der mit unterschiedlichen Mengen Po-210 markiert war, konnte die Ausbeute bestimmt werden. Für natriumhydroxidhaltige Waschlösungen wurde eine durchschnittliche Ausbeute von 1,5 % mit Silberblech und eine durchschnittliche Ausbeute von 1,7 % mit Kupferblech gefunden. Für salzsaure Waschlösungen wurde eine durchschnittliche Ausbeute von 8,9 % mit Silberblech ermittelt. Im Rauch von 1 g Tabak wurden im Schnitt 11,9 mBq Po-210 gefunden, was bei 20 Zigaretten täglich eine zusätzliche Strahlenbelastung von 187  $\mu$ Sv pro Jahr bedeutet.

# 1. Einleitung

Schon vor über zweitausend Jahren [1] wurde die Tabakpflanze zu rituellen Zwecken eingesetzt. Heutzutage geht man davon aus, dass rund 12 % der Weltbevölkerung rauchen [2] (24,5 % Deutschlandweit [3]). Lange Zeit war wenig über gesundheitliche Risiken des Tabakkonsums - vor allem des Rauchens - bekannt. Mittlerweile weiß man um die Gefahren, die durch giftige Verbrennungsprodukte beim Verglühen des Tabaks entstehen. Zusätzlich ist seit Mitte des 20. Jahrhunderts [4] bekannt, dass in Tabak Polonium und andere radioaktive Elemente aus der U-238-Zerfallsreihe enthalten sind. Diese radioaktiven Elemente sind natürlichen Ursprungs [5]. Hierdurch kommt beim Rauchen zusätzlich zu den Verbrennungsprodukten noch eine radioaktive Belastung der Lunge zustande. Diese Strahlenbelastung kann den natürlichen – durch Präferenzen bedingten – Strahlungsbelastungen zugerechnet werden, denen der Mensch alltäglich ausgesetzt ist. So enthalten beispielsweise Paranüsse das Radionuklid Ra-226, Mineralwasser K-40 oder Obst und Gemüse das ebenfalls radioaktive Kohlenstoffisotop C-14. Zur weiteren Strahlenbelastung des Menschen tragen terrestrische Strahlung (v. a. durch primordiale Nuklide in der Erdkruste), kosmische Strahlung und künstliche Quellen (z. B. Beschleuniger, Kernkraftwerke) bei.

Aufgrund seiner kurzen Halbwertszeit (138,38 d) besitzt Po-210 eine große Radiotoxizität. Im Jahr 2006 wurde Alexander Litwinenko, der zum britischen Geheimdienst MI6 überlief, mit Po-210 vergiftet und starb an den Folgen der Strahlenkrankheit [6].

Begründet durch die hohe Zahl von Rauchern besteht durchaus allgemeines Interesse an der Analytik von Tabak und dessen Inhaltsstoffen. In dieser Arbeit soll insbesondere auf die radioanalytische Bestimmung von Po-210 eingegangen werden. Dazu wird ein Verfahren entwickelt, um das Rauchen von Zigaretten zu simulieren. Dieses künstliche Rauchen durch eine Waschlösung erlaubt es, den Poloniumgehalt von Rauch zu bestimmen. Die Verwendung von Tabak, der mit unterschiedlichen Mengen Po-210 markiert wurde, dient der Bestimmung des Übertrags dieses Tabaknuklides in den Rauch. Als Vorläuferarbeit zu diesem Thema wurde die Bachelorarbeit von S. HEIM mit dem

Thema „Nachweis von Polonium in verschiedenen Tabakwaren zur Ermittlung der Strahlenbelastung beim Rauchen“ im Jahr 2011 angefertigt. Im Gegensatz zu der oben genannten Vorläuferarbeit liegt der Fokus dieser Arbeit nicht auf der Bestimmung des Po-210 in Tabak, sondern dessen Gehalt in Rauch.



## 2. Kenntnisstand

### 2.1. Zerfallsreihe U-238

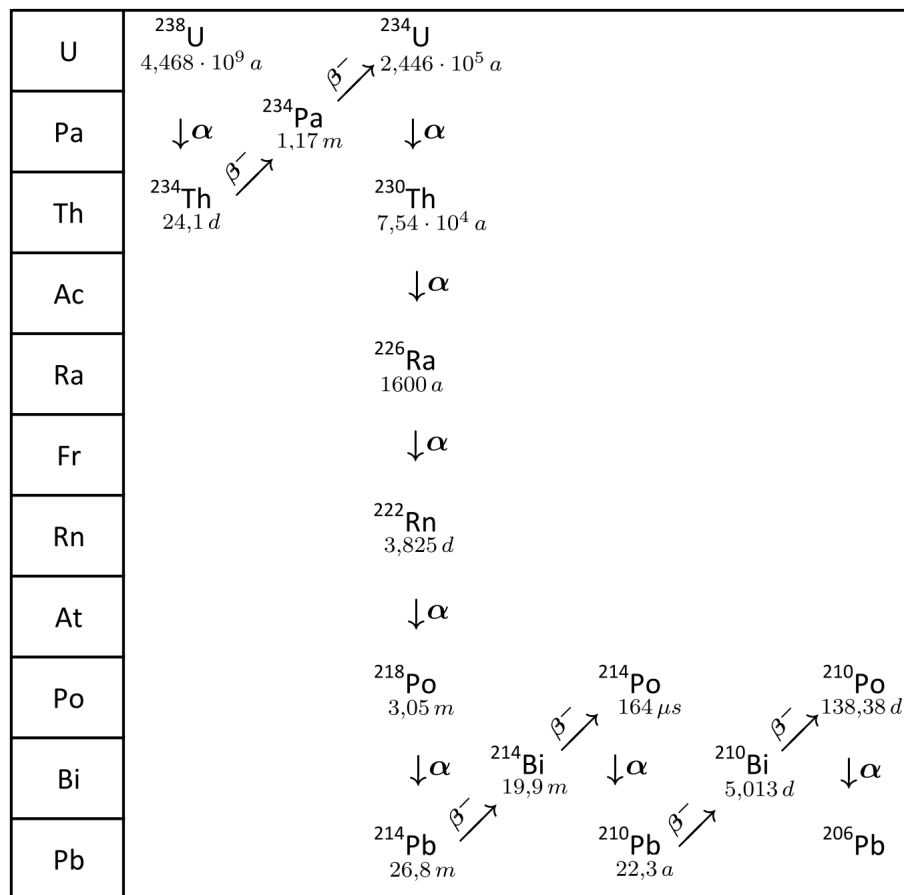


Abb. 2.1.: U-238 Zerfallsreihe [nach 7][8].

Das ausschließlich radioaktiv vorkommende Uran ist mit einer Häufigkeit von  $3,2 \cdot 10^{-4} \%$  in der Erdkruste zumindest häufiger als Blei, Silber oder Quecksilber [9]. Ungefähr zwei Drittel der Weltproduktion – 2015 waren das rund 60 t – stammen aus Kasachstan, Kanada bzw. Australien [10].

Von den vier möglichen Zerfallsreihen sei hier die  $A = 4n + 2$  ( $n \in \mathbb{N}$ ) Reihe genannt, die sogenannte Uran-Radium-Reihe. Die Massezahl  $A$  wird als ganzzahliges Vielfaches von vier ausgedrückt, addiert um zwei. Diese Schreibweise ist vorteilhaft, um der Verminderung der Massezahl um vier Rechnung zu tragen, wie sie beim  $\alpha$ -Zerfall auftritt. Diese Zerfallsreihe startet beim Alphastrahler U-238 und endet nach einer Serie aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zerfällen beim stabilen Kern Pb-210. An vorletzter Stelle steht das für diese Arbeit relevante Po-210 (siehe Abbildung 2.1).

Wird dem System eine genügend lange Zeit gegeben, so stellt sich ein Gleichgewicht ein. Da die Halbwertszeit von U-238 mit 4,4 Mrd. Jahren deutlich über der Halbwertszeit von Po-210 mit 138,38 d liegt, handelt es sich hierbei um ein säkulares Gleichgewicht [11], das über mehrere Nuklidgenerationen reicht. Das Massenverhältnis von U-238 zu Po-210 liegt im Gleichgewicht bei  $1 : 1,19 \cdot 10^{10}$  [12].

## 2.2. Tabak und Po-210 Eintrag

Seit der Kolonialisierung Südamerikas hat sich die Tabakpflanze – *Nicotiana tabacum* bzw. *Nicotiana rustica* – auf der ganzen Welt verbreitet. So hat sich die Tabaksucht inklusive negativen Folgeerscheinungen zu einer Volkskrankheit etabliert.

Die giftigen Verbrennungsprodukte des Tabaks – die teilweise sowohl mutagen wie auch kanzerogen wirken – sind nicht die einzigen schädlichen Bestandteile. Hinzu kommt, dass Tabak in geringen Mengen auch radioaktive Elemente enthält. Diese sind, ähnlich dem Nikotin, schon vor dem Verbrennungsprozess im Tabak enthalten. Das sind neben den fast allgegenwärtigen in der Natur vorkommenden Nukliden wie K-40 oder C-14 vor allem Nuklide aus der U-238 Zerfallsreihe. Hier seien im Besonderen die längerlebigen Kerne Ra-226 (HWZ = 1600 a), Pb-210 (HWZ = 22,3 a) und Po-210 (HWZ = 138,38 d) genannt.



Abb. 2.2.: *Nicotiana rustica* [13].

Beim Rauchen wird das Polonium durch die Hitze der Glut als Aerosol aus dem Tabak gelöst und kann so eingeatmet werden. Auch andere (Radio-)Elemente gelangen so in den Rauch. Bei Polonium kann jedoch bedingt durch besondere Flüchtigkeit – auch seiner Verbindungen [12] – davon ausgegangen werden, dass dies in ausgeprägtem Maße in

den Rauch übergeht.

### **2.2.1. Aufnahme von Radionukliden über die Wurzeln**

Der natürliche Urangehalt des Bodens verursacht auch das Auftreten aller folgenden Zerfallsprodukte. Durch Regen werden die betreffenden Radionuklide in der Erde gelöst und so durch die Wurzeln aufgenommen. Da der Urangehalt im Boden je nach geographischer Lage variiert, kommt es zu wechselnden Po-210 Gehalten in der Tabakpflanze je nach Anbaugebiet [15].

Eine durch Menschenhand verursachte Quelle für das Vorhandensein der Radionuklide aus der U-238 Zerfallsreihe in der Tabakpflanze stellt die Düngung dar. Wird hierfür Phosphatdünger verantwortlich gemacht [15], so kann davon ausgegangen werden, dass hier ein erhöhter Gehalt von U-238 bzw. dessen Tochternukliden enthalten ist. Zum Beispiel zeigten Untersuchungen einen Ra-226 Gehalt von bis zu 35 Bq/kg für griechische Dünger [15].

### **2.2.2. Aufnahme von Radionukliden über die Luft**

Ein weiterer, indirekter Weg führt durch die Luft zur Tabakpflanze. Im Boden befindliche Uranvorkommen setzen im Laufe ihres Zerfalls das flüchtige Edelgas Rn-222 frei. Dessen mittlere Lebensdauer ist mit 5,5 Tagen lang genug, um aus den Gesteinen im Boden heraus zu diffundieren und sich in der Atmosphäre zu verteilen. Nach  $\alpha$ -Zerfall zu Po-218 ist das Zerfallsprodukt ein Feststoff, der an kleine Partikel in der Luft adsorbiert. Diese Partikel wiederum werden durch ein Sekret der Tabakpflanze – das sogenannte Exsudat – v.a. an deren Trichome gebunden. Trichome sind haarähnliche Strukturen (siehe Abb. 2.3), die sich außen auf den Stängeln und Blättern der Pflanzen befinden. Das Exsudat polymerisiert und schließt so das Po-218 und alle weiteren (nicht gasförmigen) Zerfallsprodukte ein [5].

Auch hier führt variierender Urangehalt im Boden zu wechselnden Radionuklidgehalten in der Tabakpflanze [15].

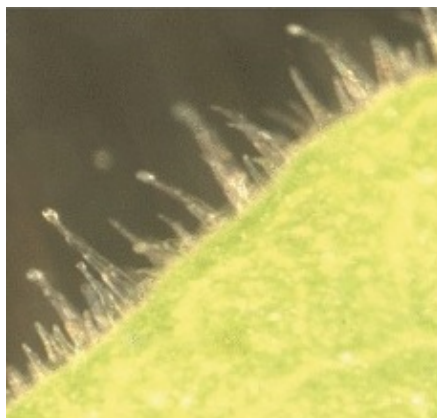


Abb. 2.3.: Trichome der Tabakpflanze [14].

Die Tabakpflanze nimmt von außen, auf Blätter oder Stengel, aufgebracht Blei, sowie Polonium in ihren Organismus auf [16].

### 2.2.3. Pb-210 als Mutter des Po-210 in Tabak

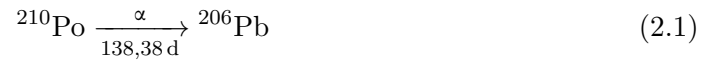
Wartet man nach dem Ernten des Tabaks mehrere Halbwertszeiten des Po-210 ab, so bleibt dessen Menge konstant. Mittlerweile hat sich ein radioaktives Gleichgewicht mehrerer Vorläufergenerationen eingestellt, sodass das Po-210 ständig nachgebildet wird. Wird der Tabak mehr als zwei Jahre gelagert, so stellt sich dieses radioaktive Gleichgewicht ein, es findet sich ein Verhältnis Pb-210 zu Po-210 von 1:1 [15]. Im Umkehrschluss enthält frisch geernteter Tabak geringere Mengen an Po-210 als gelagerter Tabak. Da Tabak generell vor der Verarbeitung einer Fermentation unterzogen wird, hat jeder handelsübliche Tabak eine gewisse Lagerzeit hinter sich.

## 2.3. Eigenschaften des Poloniums

Polonium steht in der sechsten Hauptgruppe des Periodensystems. Es kommt in sehr geringen Mengen in den drei natürlichen Zerfallsreihen vor (z.B. in der Uran-Radium Reihe, siehe Abb. 2.1).

Reines Polonium hat metallischen Charakter. Es erhitzt sich selbst stark (ca.  $3,1 \text{ J/MBq}\cdot\text{h}$  [12]), was auf der Kombination von hoher spezifischer Aktivität ( $166 \text{ TBq/g}$ ) und  $\alpha$ -Zerfall basiert. Aufgrund dieser Eigenschaft kann es als Heizquelle in Thermobatterien eingesetzt werden.

Der  $\alpha$ -Zerfall von Po-210 zum stabilen Nuklid Pb-206 stellt auch den letzten Schritt der Uran-Radium-Zerfallsreihe dar (siehe Abb. 2.1). Der Zerfall erfolgt fast ausschließlich mit einer  $\alpha$ -Energie von 5304,38 keV. Nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit (siehe Tabelle 2.1) findet der Zerfall in zwei Schritten statt, einem  $\alpha$ -Zerfall von 4516,58 keV und anschließendem  $\gamma$ -Zerfall von 803,1 keV.



Tab. 2.1.: Radiochemische Kenngrößen von  $^{210}\text{Po}$ .

Zerfallskonstante $\lambda$	Halbwertszeit $t_{1/2}$	spezifische Aktivität	Atommasse
$5,797 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$	138,38 d	166 TBq/g	209,982857 u [20]
$\alpha$ -Zerfall	Energie	Übergangswahrscheinlichkeit	
	5304,38 keV	99,99878 % [21]	
$\gamma$ -Zerfall	4516,58 keV	0,00122 % [21]	
	803,1 keV	0,00122 % [21]	

Aufgrund der sehr seltenen  $\gamma$ -Emission ist eine Spurenanalytik von Po-210 mittels  $\gamma$ -Spektrometrie quasi ausgeschlossen. Die Methode der Wahl ist daher die  $\alpha$ -Spektrometrie.

Die Herstellung von Po-210 kann durch Bestrahlung von Bi-209 mit thermischen Neutronen erfolgen.



Chemische Ähnlichkeit weist Polonium besonders zu seinem Nachbarn Bismut, sowie seinem Homologen Tellur auf [9]. Bevorzugte Oxidationszustände sind -2, 0, +2, +4 [9]. Den stabilsten Oxidationszustand stellt die Form des vierwertigen (+4) Poloniums dar [17]. Andere Oxidationszustände (v. a. in höher konzentrierter Lösung) gehen von selbst in den vierwertigen über. Dies wird begründet durch Wechselwirkungen der emittierten  $\alpha$ -Strahlung mit der Lösung (Radiolyse) [12].

Bedingt durch die Tatsache, dass Polonium ein edles Metall ist, birgt der vierwertige Oxidationszustand ein elektrisches Potential, das zur Abscheidung auf unedleren Metallen genutzt werden kann (siehe Tabelle 2.3 und 2.4).

Tab. 2.2.: Auftreten des Polonium in Abhängigkeit vom pH-Wert [18].

pH-Wert	1-5	6	7-8	9-10	11	12-14
Form	gelöstes Ion	kolloidal	gelöstes Ion	kolloidal	weitestgehend kolloidal	gelöstes Ion

Beim Arbeiten mit geringen Mengen Polonium in Lösung muss ein geeignetes Gefäß verwendet werden. Zum Beispiel handelt es sich bei 10 Bq Po-210 nur um eine Stoffmenge von  $2,8 \cdot 10^{-16}$  mol. Glasgefäße besitzen für diesen Fall eine nicht zu vernachlässigende Ionenaustauscher-Kapazität von  $10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> [19]. Die kolloidale Form scheint favorisiert an Glaswänden zu adsorbieren [18]. Siehe hierzu auch die Ergebnisse in Abbildung 4.1.

Polonium hat ein positives Standardpotential und zählt daher zu den edlen Metallen. Es ist edler als Silber, daher kann man durch Eintauchen eines Silberbleches, oder eines anderen unedleren Metalles wie Zink, Nickel oder Kupfer eine spontane Abscheidung – die sogenannte Autodeposition – erreichen. Dieses Verhalten macht man sich bei der Analytik zunutze.

Tab. 2.3.: Einige Normalpotentiale von Polonium.

Reaktion	Potential [V]	Quelle
$\text{Po} \rightarrow \text{Po}^{2+}$ im Sauren	0,37	[17]
$\text{Po} \rightarrow \text{Po}^{4+}$ in HCl	0,784	[18]
$\text{Po} \rightarrow \text{PoO}_2$ im Sauren	0,73	[18]
$\text{PoO}_2 \rightarrow \text{PoO}_3$ im Sauren	1,52	[9]
$\text{Po} \rightarrow \text{PoO}^3$ im Basischen	0,16	[17]

Tab. 2.4.: Einige Normalpotentiale von Silber und Kupfer.

Reaktion	Potential [V]	Quelle
$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$ im Sauren	0,799	[9]
$2 \text{Ag} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ basisch	0,345	[9]
$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ im Sauren	0,337	[9]
$\text{Cu} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$ basisch	-0,22	[9]

## 2.4. $\alpha$ -Spektrometrie

**$\alpha$ -Zerfall** Beim  $\alpha$ -Zerfall, der vor allem bei protonenreichen Elementen mit Massenzahl  $A > 82$  vorkommt, wird Strahlung freigesetzt. Diese sogenannte  $\alpha$ -Strahlung besteht aus vollständig ionisierten Atomkernen des Elements He-4. Die Masse des zerfallenden Elements wird also um je zwei Neutronen, sowie zwei Protonen verringert.

Die beim  $\alpha$ -Zerfall freiwerdenden He-Kerne besitzen bestimmte Energien, die charakteristisch für das zerfallende Nuklid sind.

**Geiger-Nutall-Regel** Die Geiger-Nutall-Regel beschreibt den Zusammenhang zwischen Halbwertszeit und Energie der  $\alpha$ -Teilchen.

Diese empirische Regel besagt: Je kürzer die Halbwertszeit, desto energiereicher die  $\alpha$ -Strahlung. Das heißt hohe  $\alpha$ -Energien treten bei kurzen Halbwertszeiten auf. Hieraus resultiert eine gute Nachweisbarkeit von Po-210, das mit 5304,38 keV eine vergleichsweise hohe  $\alpha$ -Energie besitzt und so leicht von anderen  $\alpha$ -Strahlern differenziert werden kann.

**$\alpha$ -Spektrometrie** Das Kernelement in einem typischen  $\alpha$ -Zähler stellt der Oberflächensperrschicht-Detektor dar.

Werden ein *p-Typ* und ein *n-Typ* Halbleiter miteinander verbunden, so entsteht um die Verbindungsstelle eine an Ladungsträgern verarmte Zone. Wird eine Spannung angelegt, so wird die verarmte Zone je nach Spannungsrichtung entweder größer oder sie verschwindet. Wird der Pluspol mit der *p*-Seite verbunden und der Minuspol mit der *n*-Seite, so kann Strom fließen, man spricht dann von der Durchlassrichtung [20]. Im Prinzip handelt es sich hierbei um eine Diode.

Im Oberflächensperrschicht-Detektor betreibt man diese Diode in Sperrrichtung, es kann kein Strom fließen. Einfallende Strahlung ist in der Lage, Elektronen des Halbleitermaterials anzuregen. Das so entstehende Paar aus angeregtem Elektron und verbleibendem Loch – auch Exciton genannt – ist in der Lage Stromfluss zu gewährleisten. Aus höherer Energie der Strahlung resultiert eine erhöhte Anzahl von beweglichen Ladungsträgern. Durch Messung der abfließenden Ladung kann deshalb die Energie der einfallenden Strahlung bestimmt werden.

Da es sich bei  $\alpha$ -Strahlung um vergleichsweise große geladene Teilchen (ganze Atomkerne, zweifach positiv) handelt, ist ihre Wechselwirkung mit Materie auch deutlicher ausgeprägt als bei anderen Strahlungsarten, wie  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Strahlung. Das hat aber auch eine typischerweise geringe Eindringtiefe in Materie von nur einigen  $\mu\text{m}$ , sowie eine leichte Ablenkung zur Folge. Dies hat zwar den Vorteil, dass das detektierende Halbleitermaterial nur eine begrenzte räumliche Ausdehnung benötigt, andererseits muss aber die

ladungsträgerfreie Zone direkt an der Oberfläche liegen, um Energieverluste zu vermeiden.

Ebenfalls um Energieverluste durch Zusammenstöße mit Luftmolekülen zu vermeiden, wird die Messkammer bzw. der Bereich zwischen Präparat und Detektor unter Vakuum gesetzt. Selbstabsorption hat einen erheblichen Einfluss auf die Energie der Strahlung, daher wird hier versucht mit möglichst masselosen Präparaten zu arbeiten. Hier bietet die Autodeposition einen klaren Vorteil, da das Polonium trägerfrei abgeschieden wird und so fast masselose Präparate entstehen.

Auf dem Weg zum Detektor gibt es also mehrere Möglichkeiten für ein  $\alpha$ -Teilchen Energie zu verlieren. Energie zu gewinnen ist hingegen unmöglich. Daraus ergibt sich das typische Aussehen von aufgenommenen  $\alpha$ -Spektren. Eine deutlich sichtbare Anzahl an Ereignissen sind zu niedriger Energie verschoben, obwohl sie zum gleichen Präparat gehören und daher auch die gleiche (Anfangs-)Energie besitzen. Dieses Phänomen im Spektrum wird auch als *Tailing* bezeichnet (siehe Abbildung 2.4).

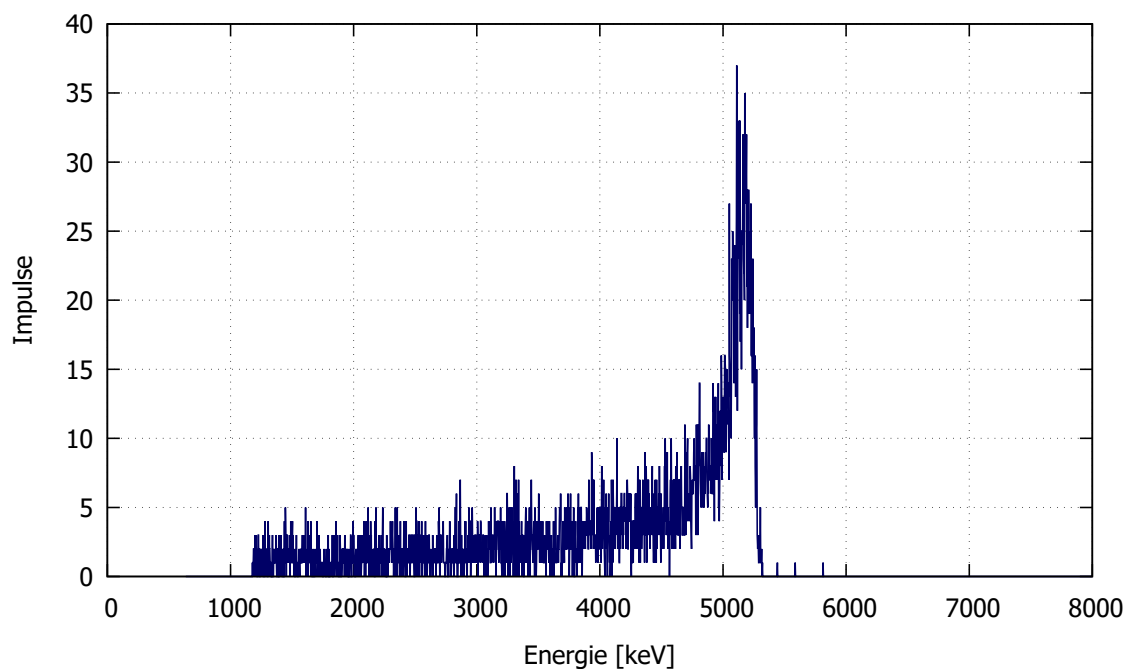


Abb. 2.4.: Ein  $\alpha$ -Spektrum von eingedampfter bismutgeträgerter Po-210-Lsg. (Zur Herstellung der Lösung siehe Abschnitt 3.1.3). Messzeit: 4 h.

Das deutlich ausgeprägte *Tailing* wird bei diesem Spektrum vor allem durch die Dicke



des Präparates verursacht. Dieses Präparat wurde hergestellt durch Eindampfen von 10  $\mu\text{L}$  der unter Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Lösung. Die erhebliche Selbstabsorption durch vorhandene Bismutsalze führt in diesem Fall dazu, dass die aus dem Spektrum berechnete Aktivität des Po-210 nur 1,5 Bq beträgt, obwohl 5,9 Bq eingedampft wurden.

## 3. Experimenteller Teil

### 3.1. Geräte und Chemikalien

#### 3.1.1. Chemikalien und Gefäße

Die für die Versuche verwendeten Laborchemikalien wurden mindestens im Reinheitsgrad *zur Synthese* verwendet. Eine vollständige Liste aller verwendeten Chemikalien kann im Anhang in Tabelle A.1 eingesehen werden.

Als Reaktionsgefäße wurden weitestgehend Behältnisse aus Teflon gewählt. Diese besitzen eine geringere Fähigkeit zur Adsorption von Ionen, als dies beispielsweise bei Glasgefäßen der Fall ist (was die bereits erwähnte Ionenaustauscher-Kapazität von  $10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> für Glas [19] deutlich macht).

#### 3.1.2. Geräte

Für die Aufnahme der  $\alpha$ -Spektren wurde ein *Soloist*-Spektrometer der Firma *EG & G Ortec* verwendet. Die Auswertung der aufgenommenen Spektren wurde mithilfe der Software *Maestro* Version 7.01 und *GammaVision* Version 6.01 durchgeführt.

#### 3.1.3. Lösung von Po-210

Um das Verhalten des Poloniums in abbrennendem Tabak, sowie sein Verhalten bei der Abscheidung zu untersuchen wurde eine Lösung von Po-210 verwendet.

Diese Lösung wurde einige Monate zuvor bereits hergestellt. Es wurde ein Stück Bismutmetall (ca. 700 mg), sieben Monate vor Beginn dieser Arbeit, am Reaktor mit Neutronen bestrahlt, um es schließlich in Salpetersäure (ca. 25 mL) zu lösen. Gleichung 2.2 beschreibt die radiochemischen Vorgänge. Bedingt durch die kurze Halbwertszeit des Bi-210 kann davon ausgegangen werden, dass dieses nach einigen Wochen nicht mehr vorhanden ist, die gesamte enthaltene Aktivität also durch das Po-210 zustande kommt. Zu beachten ist weiterhin, dass in der Lösung zusätzlich nicht unerhebliche Reste (ca. 28 mg/mL) von nicht transmutiertem Bi-209 enthalten waren. Von dieser Lösung wurden

10  $\mu$ L eingedampft, um ein  $\alpha$ -Spektrum davon aufzunehmen, welches in Abbildung 2.4 zu sehen ist.

## 3.2. Auswaschen des Po-210 aus Zigarettenrauch

### 3.2.1. Versuchsaufbau

Der grundsätzliche Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Die Verwendung zum künstlichen Rauchen ist in Abschnitt 3.2.2 geschildert.

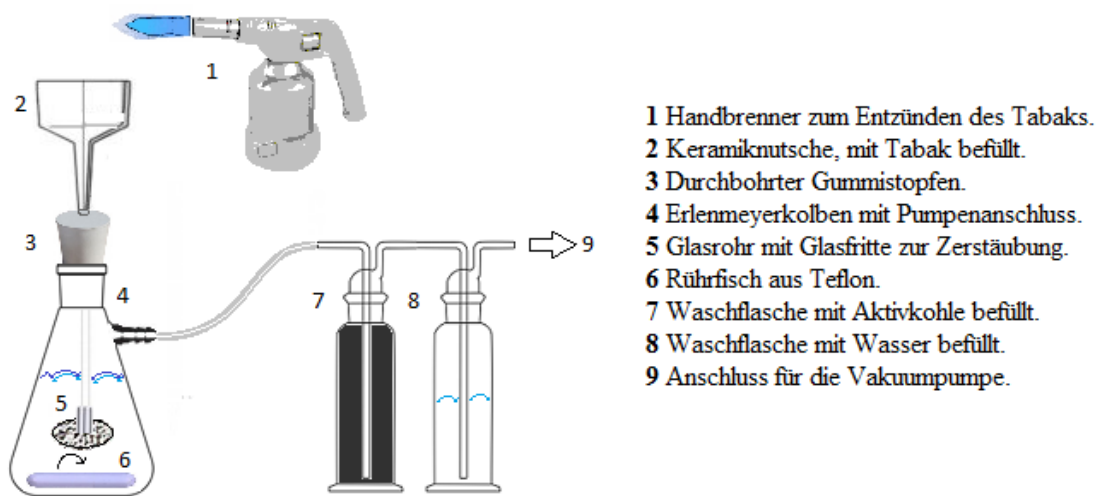


Abb. 3.1.: Skizze des Versuchsaufbaus.

Nach Entzünden des Tabaks in der Keramiknutsche (2) mit dem Handbrenner (1) wird der Rauch durch das Glasrohr mit Glasfritte (5) fein verteilt durch die Waschlösung geleitet. Die mit Aktivkohle befüllte Waschflasche (7), sowie die mit Wasser befüllte Waschflasche (8) dienen dem Schutz der Vakuumpumpe vor chemischen und radioaktiven Kontaminationen. Bei Bedarf kann die Keramiknutsche (2) mit Glaswolle ausgelegt werden.

### 3.2.2. Künstliches Rauchen

Zum künstlichen Rauchen des losen Tabaks wurde der Versuchsaufbau verwendet, wie er in Abbildung 3.1 zu sehen ist.

Zuerst wurde eine der unter Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Waschlösungen eingefüllt und auf 85 °C erwärmt. Die Keramiknutsche wurde mit Tabak befüllt – bei sehr feinem Tabak bietet sich eine Grundlage von Glaswolle an. Die Glaswolle verhindert, dass größere Stückchen in das Glasrohr oder die Glasfritte gelangen. Dies ist wichtig, da sonst kein Durchsatz mehr stattfindet.

Der Magnetrührer wurde auf ca. 440 rpm eingestellt, wodurch die aufsteigenden Luftblasen eine ausgeprägte spiralförmige Bahn erhielten, um so ihre Kontaktzeit mit dem umgebenden flüssigen Medium zu verlängern. Eine zu hohe Drehzahl führt dazu, dass die Glasfritte nicht mehr von Flüssigkeit bedeckt ist.

Nach Einschalten der Vakuumpumpe wurde ein Gramm Tabak mit dem Handbrenner entzündet. Es wurde so lange frische Luft angesaugt, bis keine Rauchentwicklung mehr sichtbar war, was typischerweise nach 50 Sekunden der Fall war.

Zum weiteren Verfahren war es aufgrund kleinerer Stückchen und viskoser, harzartiger Verunreinigungen stets nötig zu Filtrieren. Abscheidungen auf Metallbleche sind sonst nicht möglich.

### 3.2.3. Verwendete Waschlösungen

Bei Zigarettenrauch handelt es sich um ein saures Gemisch. Dennoch scheint sich Polonium am Besten mit Salzsäure aus dem Rauch waschen zu lassen, was nach M. HORVÁTH ET AL. am Besten mit fünfprozentiger Salzsäure funktioniert [22]. Das harzartige Kondensat von Zigarettenrauch besitzt jedoch in Lauge eine bessere Löslichkeit als in Säure. Aufgrund dessen wurden verschiedene Lösungen verwendet. Angefangen bei 5 M Salzsäure wurde ebenfalls eine 2 M Natronlauge verwendet. Die entsprechenden Messreihen sind in Abschnitt 4.2 gezeigt.

### 3.2.4. Aufarbeitung der Asche

Um aus der gesammelten Asche (je Gramm veraschter Tabak) eine analysierbare Lösung zu erhalten, wurde wie folgt vorgegangen: Zur Asche wurden 25 mL halbkonz. Salpetersäure gegeben. Die Suspension wurde zum Sieden gebracht und stark eingeeengt. Nach Zugabe von 10 mL konz. Salzsäure wurde so lange am Sieden gehalten, bis keine auf-

steigenden nitrosen Gase mehr sichtbar waren. Nach weiterem Hinzufügen von 50 mL 0,5 M Salzsäure wurde abgenutscht. Der Filterkuchen wurde mit weiteren 50 mL 0,5 M Salzsäure gewaschen. Die so erhaltene klare Lösung konnte direkt zur Autodeposition verwendet werden. Die Messreihe mit Asche ist in Abschnitt 4.2 gezeigt.

### 3.2.5. Bedingungen der Autodeposition

Zur Herstellung messbarer Präparate wurde die Möglichkeit der Autodeposition von Polonium auf unedleren Metallen genutzt. Die zu analysierende Lösung wurde auf 85 °C erhitzt, es wurde ein 1 cm<sup>2</sup> Silberblech (bzw. Kupferblech; ca. 250 mg) zugegeben und weitere drei Stunden gerührt.

Nach der Entnahme wurde das Blech mit Wasser abgespült und getrocknet, um es schließlich über Nacht (ca. 18 h) am Detektor zu messen.

Zur Säuberung der Bleche nach der Messung wurden diese jeweils mehrmals in halbkonz. Salpetersäure getaucht und mit Scheuermittel poliert.

## 3.3. Aufnahme und Auswertung der Spektren

### 3.3.1. Untergrundmessung

Zur Bestimmung des Untergrundes wurde eine 24-stündige Messung durchgeführt. Im Energiebereich des Po-210 (5100 keV bis 5305 keV) wurden während einer 24-stündigen Messung 7 Impulse gezählt. Es ergibt sich eine Untergrundzählrate von  $8 \cdot 10^{-5}$  cps. Aufgrund dieses geringen Untergrundes wurde im Weiteren auf eine Untergrundkorrektur verzichtet.

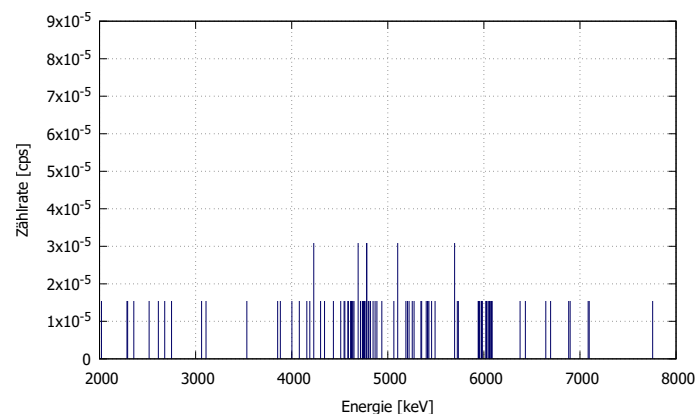


Abb. 3.2.: Spektrum einer 24-stündigen Untergrundmessung.

### 3.3.2. Kalibrierung des Detektors

Zur Energiekalibrierung des Detektors wurde ein Dreifachpräparat aus Am-241, Cm-244 und Np-237 verwendet (Zertifikat: siehe Anhang A.2). Es wurde eine Dreipunkt-Energiekalibrierung durchgeführt.

Für die Effizienzkalibrierung wurde ein Pu-239 Kalibrierungspräparat benutzt. Bei einer Aktivität von 866 Bq (Zertifikat: siehe Anhang A.2) ergab sich eine Zählrate von 257 cps in der identischen geometrischen Messanordnung, die fortan für alle Messungen verwendet wurden. Es ergibt sich eine Detektoreffizienz von 29,7 % (Effizienzkoeffizient  $\epsilon = 0,297$ ).

### 3.3.3. Zerfallskorrektur

Die Dauer der praktischen Arbeiten in Relation zur Halbwertszeit des Po-210 ist nicht zu vernachlässigen, daher wurden alle Messwerte, bei denen mit Po-210-Lösung gearbeitet wurde, um den jeweiligen Zerfall korrigiert, sodass vergleichbare Werte erhalten wurden.

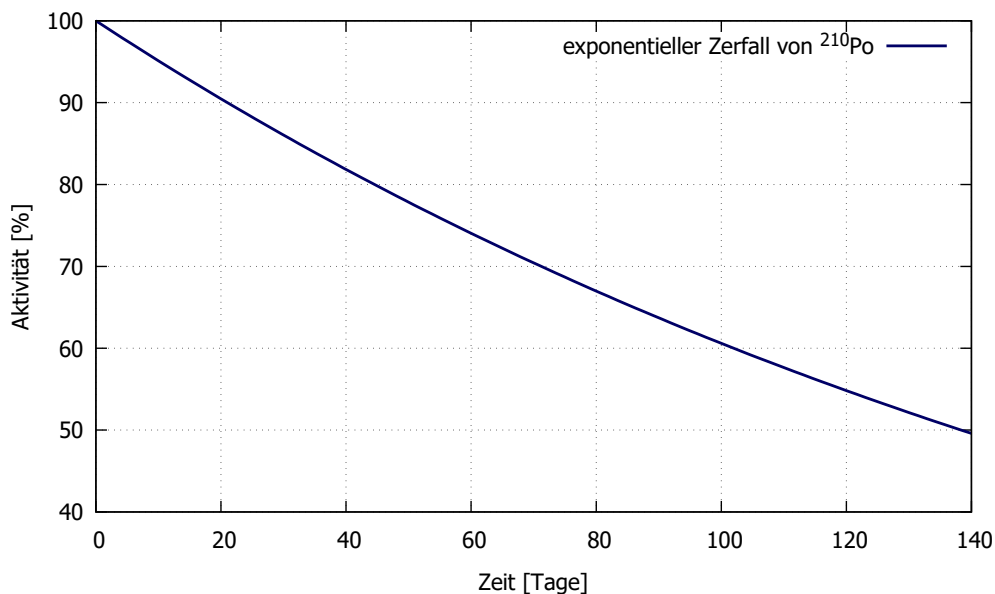


Abb. 3.3.: Zerfallskurve von Po-210.

Abbildung 3.3 beschreibt den Zerfall von Po-210. Anhand dieser Kurve kann die Restaktivität in Prozent in Abhängigkeit der verstrichenen Zeit in Tagen abgelesen werden.

### 3.3.4. Auswertung

Um eine gute Zählstatistik zu gewährleisten, wurde die Messzeit maximiert. Im Allgemeinen wurde mindestens über Nacht gemessen (ca. 18 h).

Zur Bestimmung der Aktivität aus den Spektren wurden aufgrund des geringen Untergrundes (siehe Abschnitt 3.3.1) die Bruttozählraten der Peakflächen verwendet. Hierzu wurde der Energiebereich des Po-210 von 5100 keV bis 5305 keV mit der Software Maestro markiert und ausgezählt.

Aus den Bruttozählraten wurden mit Hilfe der gemessenen Effizienz ( $\varepsilon$ , siehe Abschnitt 3.3.2) die absolute Aktivität ( $A_{\text{abs.}}$ ) berechnet.

$$A_{\text{abs.}} = \frac{\text{Zählrate}}{\varepsilon} \quad (3.1)$$

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Experimente mit Po-210-Lösung

In diesem Abschnitt sind Abscheidungsexperimente mit einer Lösung von Po-210 (zur Lösung Abschnitt 3.1.3) erläutert, um dessen chemisches Verhalten zu charakterisieren.

#### 4.1.1. Adsorption an Glasgefäßen

Im folgenden Versuch wurde der Einfluss des Gefäßvolumens auf die maximal erzielbare Ausbeute untersucht.

Dazu wurde das jeweilige Gefäß mit 0,5 M HCl<sub>aq</sub> und 10 µL der Po-Lösung befüllt. Anschließend wurde auf 85 °C erhitzt. Nach Zugabe des Silberblechs wurde 3 h gerührt und schließlich am  $\alpha$ -Detektor gemessen.

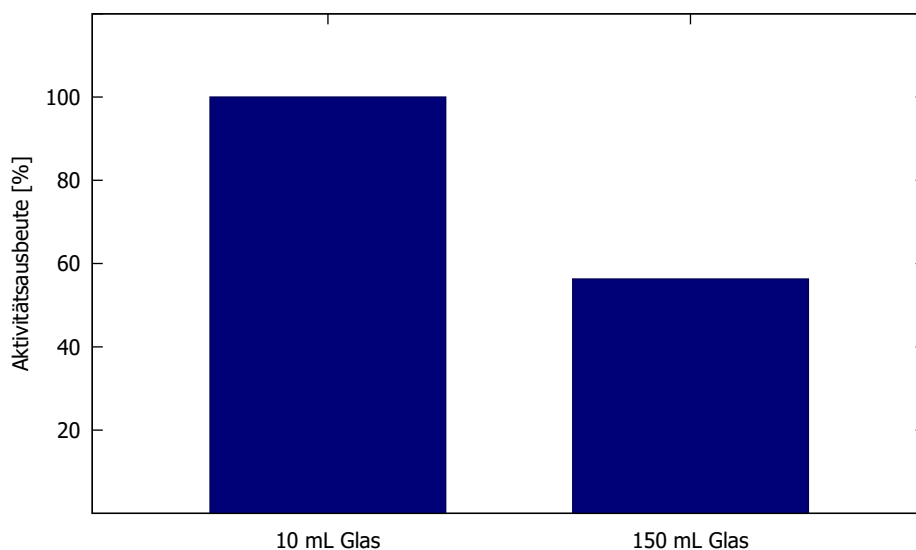


Abb. 4.1.: Vergleich der adsorptiven Eigenschaften div. Gefäße.

Abbildung 4.1 zeigt die erhaltene Aktivität in Prozent der maximal möglichen Aktivität. Es ist erkennbar, dass aus steigendem Volumen des verwendeten Becherglases eine



geringere Ausbeute resultiert. Auch durch Steigerung der Abscheidungszeit von drei auf 19 h konnte im 150 mL Becherglas keine höhere Aktivität erzielt werden.

Hier kommt die bereits erwähnte Ionenaustauscherkapazität von Glas (siehe Abschnitt 2.3) zum Tragen. Dieser Zusammenhang verdeutlicht die Notwendigkeit ein möglichst kleines Gefäß zu verwenden, welches aus einem Material besteht, das nur schwach adsorptive Eigenschaften besitzt.

Für nachfolgende Experimente wurden möglichst kleine Gefäße aus Teflon verwendet.

#### 4.1.2. Vergleich basischer und saurer Abscheidungen

Zum Vergleich von basischer und saurer Abscheidung wurde Po-210 aus einer Lösung auf einem Silberblech abgeschieden, einmal aus 0,5 M  $\text{HCl}_{\text{aq}}$ , und zweimal aus 2 M  $\text{NaOH}_{\text{aq}}$ , davon einmal 19 h statt 3 h. Nach Zugabe von 5,9 Bq Po-210 in die jeweiligen Lösungen wurde auf 85 °C erhitzt und für die Dauer der Abscheidung (3 h) gerührt. Das Silberblech wurde anschließend am  $\alpha$ -Zähler gemessen.

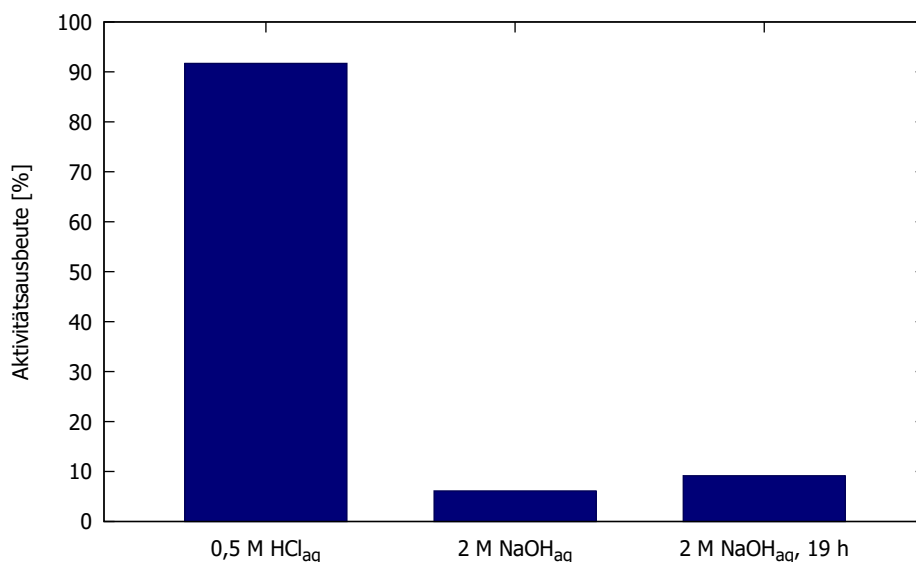


Abb. 4.2.: Vergleich der Autodeposition im Säuren und Basischen auf Silber. Für 0,5 M  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  wurde der Mittelwert aus drei Messungen (5,41 Bq) verwendet. Für 2 M  $\text{NaOH}_{\text{aq}}$  wurde der Mittelwert aus sieben Messungen (0,36 Bq) verwendet. Der Wert für die 19-stündige Abscheidung (0,54 Bq) stellt eine Einzelmessung dar.

In dieser Gegenüberstellung (Abb. 4.2) von basischer und saurer Lösung sind die Werte in Prozent der maximalen Ausbeute angegeben. Es ist ersichtlich, dass die Autodepositi-

on von Polonium auf Silber im Basischen vergleichsweise schlecht funktioniert. In diesem Fall wurde in basischer Lösung eine Ausbeute von 5,3 % erzielt. Weiterhin ersichtlich ist, dass selbst eine Verlängerung der Abscheidungszeit von drei auf 19 h nur eine unwesentliche Steigerung der Ausbeute (auf 8,7 %) nach sich zieht, was zeigt, dass andere Faktoren reglementierend wirken, nicht aber die Abscheidungsgeschwindigkeit. Die naheliegende Vermutung, dass es sich bei der basischen Abscheidung nur um eine physikalische Adsorption handelt, kann ausgeschlossen werden, da auch durch mehrstündiges Kochen in Wasser die Aktivität nicht geringer wurde.

Eine mögliche Begründung ist in der Entstehung von Silberhydroxid ( $\text{AgOH}$ ) zu suchen, welches schwerlöslich ist und mit Silberoxid ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) im Gleichgewicht steht. Entstandenes Silberoxid bildet eine unlösliche Schicht und schützt so das darunterliegende Silber vor weiteren Reaktionen. Dagegen spricht folgende Überlegung (in Näherung wird von einer Einzelschicht ausgegangen, deren Atom-Atom Abstände die gleichen sind, wie im  $\text{Ag}_2\text{O}$  bzw.  $\alpha$ -Po Kristallgitter [9]): Im Falle einer solchen Abscheidung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  und Polonium ( $\text{Ag}_2\text{O}$  zu Po 2:1 wegen  $4\text{Ag} + \text{Po}^{4+} \rightarrow \text{Po} + 4\text{Ag}^+$ ) auf  $2\text{ cm}^2$  Silber genügt selbst die Reaktion einer atomaren Schicht Silber, um Abscheidungen bis zu mehreren MBq Po-210 zu erzielen. Was auch dagegen spricht, ist die – jedenfalls in Lauge – erhöhte Löslichkeit von  $\text{Ag}_2\text{O}$  durch Bildung eines Komplexes ( $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$ ).

Bei der geringeren Abscheidungsrate im Basischen spielt möglicherweise das Auftreten des Poloniums in verschiedenen kolloidalen Formen eine Rolle, obwohl nach F. WEIGEL [18] das Polonium in 2 M NaOH ( $\text{pH} = 14,3$ ) nicht kolloidal, sondern als gelöstes Ion vorliegen müsste. Weiterer Einfluss kommt zustande durch die im Basischen veränderten Standardpotentiale (vgl. Tabelle 2.3), sowie durch das Auftreten anderer molekularer Formen, wie z. B. Polonate oder Polonium(IV)hydroxid.

Schlussfolgernd kann gesagt werden, dass eine Abscheidung auf Silber in saurem Milieu besser funktioniert als in basischem.

#### 4.1.3. Abscheidungen auf Kupfer im Basischen

Zur Untersuchung des Abscheidungsverhaltens von Po-210 im Basischen wurde aus 2 M  $\text{NaOH}_{\text{aq}}$  auf Silber und Kupfer abgeschieden. Nach Zugabe von 5,9 Bq Po-210 zu 10 mL der Lauge wurde auf 85 °C erhitzt, die Bleche zugegeben und anschließend 3 h gerührt, um danach am  $\alpha$ -Detektor die abgeschiedene Poloniummenge zu bestimmen.

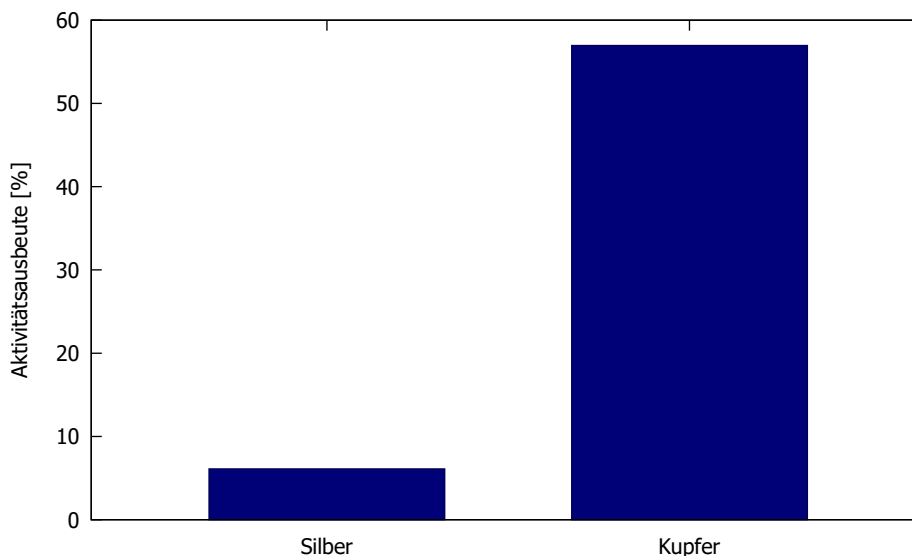


Abb. 4.3.: Vergleichende Abscheidung im Basischen.

Abbildung 4.3 zeigt, dass die Abscheidung von Polonium im Basischen auf Kupfer besser funktioniert als auf Silber.

Kupfer besitzt im Basischen ein negatives Standardpotential (vgl. Tabelle 2.4). Dadurch ist es im Gegensatz zu Silber offensichtlich in der Lage, die Form des Poloniums, die im Basischen vorliegt, zu reduzieren bzw. abzuscheiden. Das oben erwähnte Problem des unlöslichen Niederschlages von  $\text{Ag}_2\text{O}$  in basischer Lösung könnte bei Kupfer ebenso auftreten. Kupferhydroxid ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) ist kaum löslich in Wasser, kann in Lauge jedoch unter Komplexbildung ( $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ ) gelöst werden.

In Abbildung 4.3 ist ersichtlich, dass eine Abscheidung von Polonium im Basischen auf Kupferblech mit guter Ausbeute verläuft. Für Folgeexperimente mit Tabakrauch wurden beide funktionierenden Techniken – saure Abscheidung auf Silber (vgl. Abschnitt 4.1.2) und basische Abscheidung auf Kupfer – angewandt.

## 4.2. Messreihen mit Tabak

Im nächsten Abschnitt sind Abscheidungsexperimente aus Tabakrauch gezeigt. Es wurde mit Po-210 markiertem Tabak gearbeitet. Zur Markierung des Tabaks wurden verschiedene Mengen des Po-210 (0,6–23,7 Bq, entspr. 10–40  $\mu\text{L}$ ) jeweils auf 150  $\mu\text{L}$  verdünnt und dann in 10  $\mu\text{L}$  Schritten gleichmäßig auf einem Gramm Tabak verteilt. Nachdem die Lösung durch den Tabak aufgenommen wurde, wurde dieser über Nacht getrocknet, um ihn am nächsten Tag verwenden zu können.

Zum künstlichen Rauchen wurde der in Abschnitt 3.2.1 beschriebene Versuchsaufbau verwendet.

### 4.2.1. Vergleichende Abscheidung von Po-210 aus Rauch

Der folgende Versuch vergleicht die Abscheidung des Po-210 aus Rauch auf Kupfer und Silber. Das Polonium wurde mit 2 M  $\text{NaOH}_{\text{aq}}$  aus dem Rauch gewaschen und danach während drei-stündigem Rühren auf Silber bzw. Kupfer abgeschieden, um schließlich am  $\alpha$ -Detektor die Zählrate zu messen.

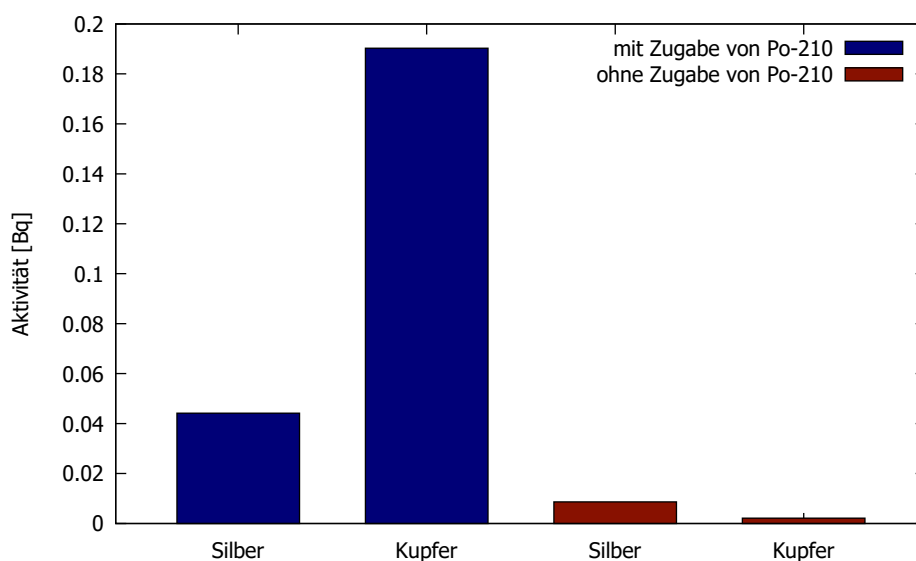


Abb. 4.4.: Vergleichende Abscheidung auf Kupfer bzw. Silber. Für die Bestimmung der natürlichen Radioaktivität in Tabak (rot im Diagramm) wurde der Mittelwert (0,00864 Bq für Silber; 0,00212 Bq für Kupfer) aus drei Messungen verwendet.

In der obigen Abbildung (Abb. 4.4) sind die Resultate dargestellt, die nach künstlichem Rauchen von einem Gramm markiertem (blau) bzw. fünf Gramm unmarkiertem Tabak

(rot) durch 2 M Natronlauge erhalten wurden. Im Falle von zugegebenen Polonium (blau) konnte mit Kupfer eine deutlich erhöhte Menge an Polonium abgeschieden werden. Für den Fall der ausschließlich natürlichen Radioaktivität des Tabaks (rot) zeigte sich ein anderer Trend – hier wurde mit Kupfer eine geringere Ausbeute erzielt. Dieses Verhalten widerspricht den Erwartungen, wurde jedoch mehrfach beobachtet.

#### **4.2.2. Übertrag des Poloniums in den Rauch**

Im Folgenden wurde der Übertrag des Poloniums in den Rauch untersucht. Der mit verschiedenen Mengen Po-210 markierte Tabak wurde mit Hilfe des oben beschriebenen Versuchsaufbaus (siehe Abb. 3.1) durch eine basische (2 M NaOH) bzw. saure (2 M HCl) Waschlösung geraucht. Nach Filtration wurde bei 85 °C während drei Stunden eine Abscheidung auf Silberblech bzw. Kupferblech durchgeführt. Abschließend wurden die erhaltenen Zählraten ermittelt, um die jeweilige Ausbeute zu bestimmen.

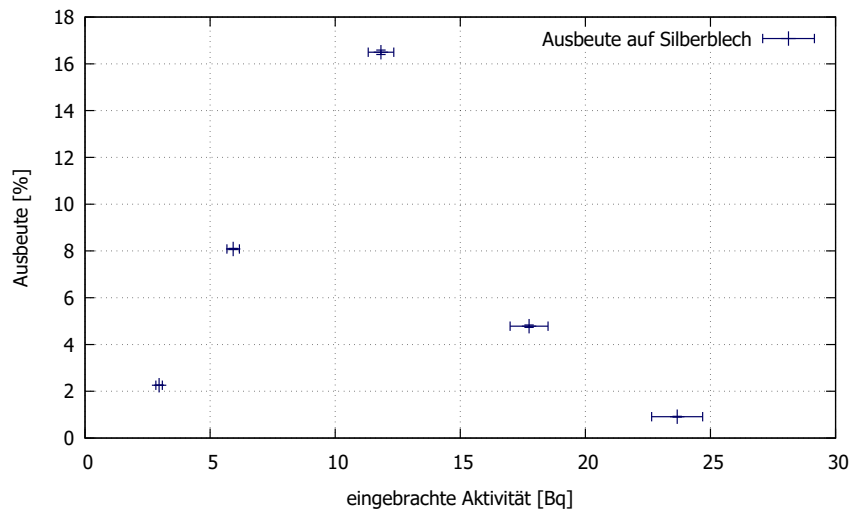


Abb. 4.5.: Messreihe künstliches Rauchen durch 5 M  $\text{HCl}_{\text{aq}}$ .

Beim Vergleich von Abbildung 4.5 und Abbildung 4.6 fällt auf, dass die durchschnittlich erzielte Ausbeute (sowie auch die Aktivität) mit Salzsäure größer ist. Daraus kann abgeleitet werden, dass sich das Polonium besser mit Salzsäure als mit Natronlauge aus dem Rauch waschen lässt. Die Kompensation des Säuregehalts von Zigarettenrauch spielt demnach hierbei keine Rolle.

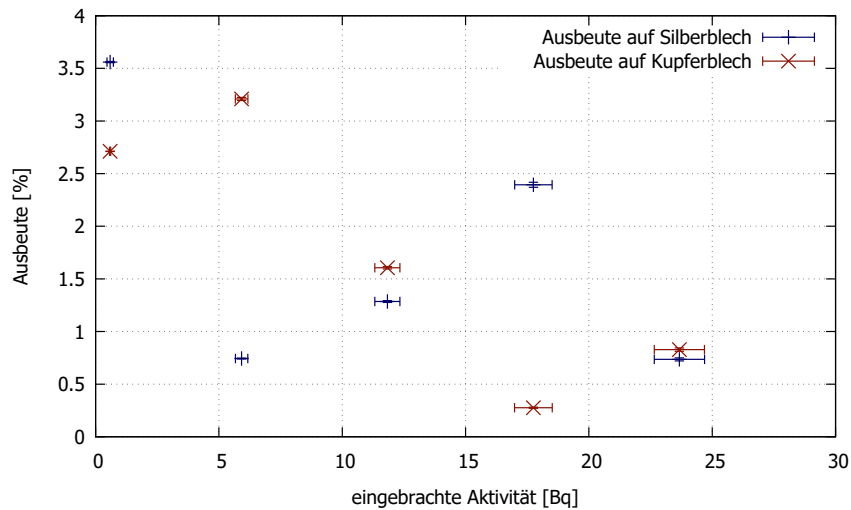


Abb. 4.6.: Messreihe künstliches Rauchen durch 2 M  $\text{NaOH}_{\text{aq}}$ .

Sowohl bei der Messreihe in Lauge als auch in Säure fallen die erhaltenen Aktivitäten für Messungen mit mehr zugegebenem Polonium zum Teil geringer aus als mit weniger Poloniumzugabe. Es drängt sich die Möglichkeit auf, hier eine Sättigung zu vermuten. Da es sich hierbei jedoch um quasi unwägbare Mengen Po-210 handelt, wäre der Sättigungsbereich, der allein durch Po-210 zustande kommt, erst bei drastisch höheren Mengen zu vermuten. Abgesehen davon sollte eine Sättigung zu gleich hohen und nicht zu niedrigeren Werten führen.

Da die verwendete Lösung aber auch Bismut in deutlich größeren Mengen enthielt, kann hier ein Einfluss auf den Übertrag des Poloniums in den Rauch angenommen werden. Alle drei Graphen (Abb. 4.5, 4.6 und 4.7) zeigen ab einer bestimmten Menge zugegebener Lösung ( $20\text{ }\mu\text{L} \hat{=} \text{ca. } 0,5\text{ mg Bismut}$ ) ein unerwartetes Verhalten, was möglicherweise durch enthaltene Bismutsalze verursacht wird. Es liegt Nahe, dass ab einer gewissen kritischen Konzentration an Bismutsalzen der Übertrag des Po-210 in den Rauch gestört wird.

Unter der Annahme, dass das Bismut komplett mobilisiert und gelöst wird, enthält die zur Autodeposition verwendete Lösung  $\text{ca. } 3 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L Bi}^{3+}$ .

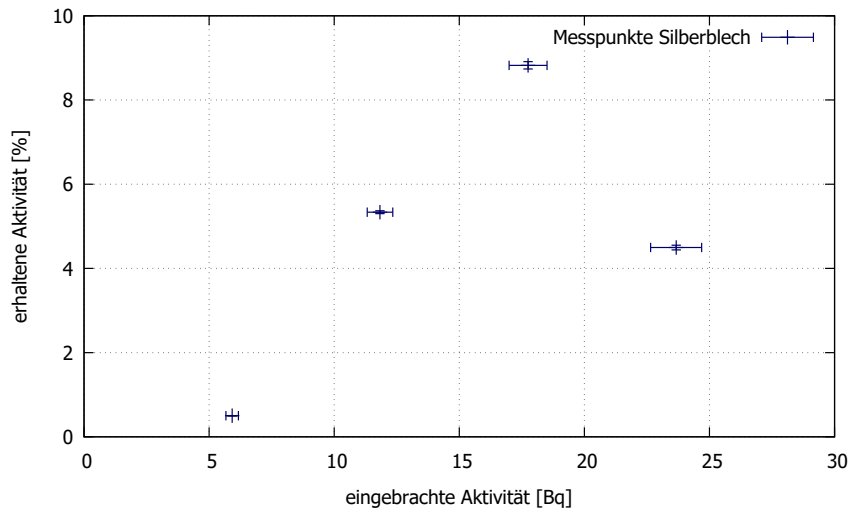


Abb. 4.7.: Messreihe Po-210 in Asche.

Vergleicht man allerdings mit der Messung, die für die aufgearbeitete Asche erstellt wurde (Abb. 4.7), so fällt auf, dass hier für den selben Messpunkt ebenfalls niedrigere Aktivitäten erhalten wurden. Dieser Sachverhalt spricht für einen systematischen Fehler, da das Polonium, sofern es nicht in den Rauch übergeht, wenigstens in der Asche wiederzufinden sein sollte.

Die prozentualen Wiederfindungsraten für Asche können bedingt als Ausbeute interpretiert werden. Die Asche wurde ausschließlich nasschemisch ohne weiteren Phasenwechsel verarbeitet und schließlich aus 0,5 M  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  auf Silber abgeschieden, sodass davon auszugehen ist, dass darin befindliches Polonium nahezu quantitativ wiedergefunden wurde.

Tab. 4.1.: Gefundene Ausbeuten, sowie deren Mittelwerte und Standardabweichung (StdAb).

	eingebrachte Aktivität [Bq]	Ausbeute [%]	Mittelwert	StdAb
Abscheidungen	2,96	2,2	-	-
aus $\text{HCl}_{\text{aq}}$	5,92	8,1	-	-
auf Silber	11,83	16,5	-	-
	-	-	8,9	5,8
Abscheidungen	0,59	3,5	-	-
aus	5,92	0,7	-	-
$\text{NaOH}_{\text{aq}}$	11,83	1,3	-	-
auf Silber	17,75	2,4	-	-
	-	-	2,0	1,0
Abscheidungen	0,59	2,8	-	-
aus	5,92	3,2	-	-
$\text{NaOH}_{\text{aq}}$	11,83	1,6	-	-
auf Kupfer	17,75	0,3	-	-
	-	-	2,0	1,2

In Tabelle 4.1 ist ersichtlich, dass trotz der Verwendung von Kupfer für basische Lösungen die Ausbeute nicht gesteigert werden konnte, obwohl wie oben gezeigt (Abb. 4.3) die Abscheidung im Basischen auf Kupfer nahezu quantitativ verläuft. Daraus lässt sich schließen, dass lediglich der Übertrag des Po-210 in den Rauch bzw. in die Lösung die limitierende Komponente ist.

Die höchste gefundene Ausbeute von 16,5 % wurde in der  $\text{HCl}$ -Messreihe erzielt. Auch hier wurden in der Asche nur 5,3 % des eingebrachten Poloniums wiedergefunden. Das heißt, dass selbst im optimalsten Fall noch immer *rund 80 % des Poloniums* im Rauch verbleiben. Aus diesem Grund könnten für weitere Versuche größere bzw. effizientere Gaswaschsysteme eingesetzt werden. Im einfachsten Fall wird dies durch mehrere Gaswaschsysteme in Reihe erreicht.



### 4.3. Natürliche Radioaktivität in Tabakrauch

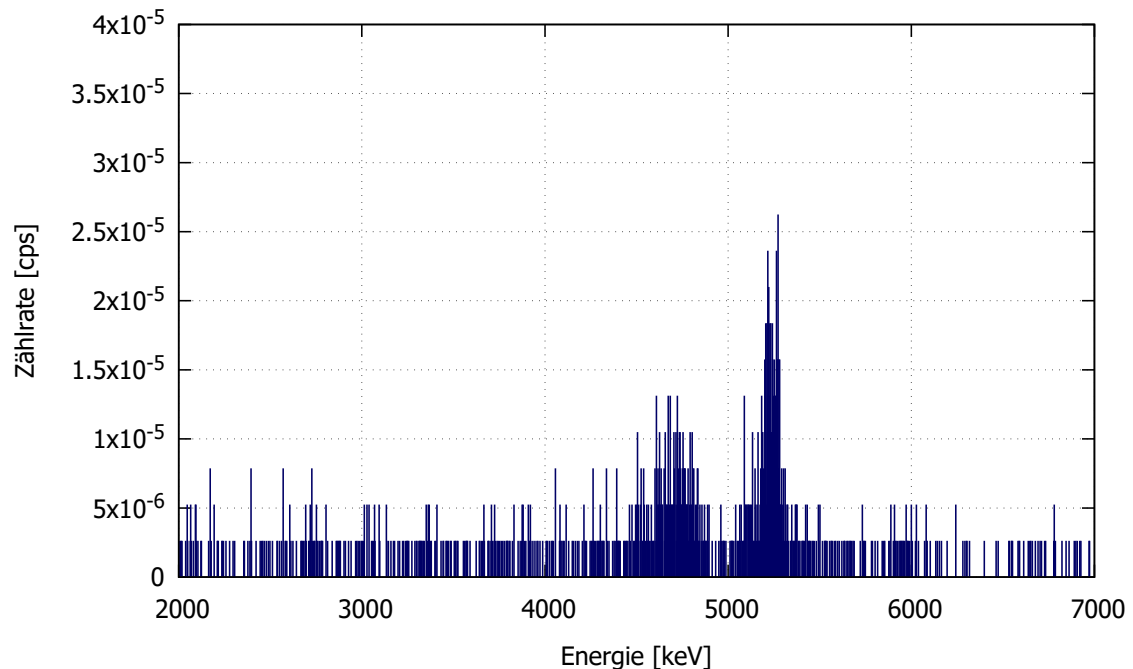


Abb. 4.8.: Typisches  $\alpha$ -Spektrum nach Abscheidung aus Rauch.

Das in Abbildung 4.8 sichtbare Spektrum wurde erhalten nach künstlichem Rauchen (Aufbau siehe Abb. 3.1) von 5 g Zigarettentabak durch 2 M NaOH und anschließender drei-stündiger Abscheidung auf Silber. Die Messzeit am  $\alpha$ -Detektor betrug 18 h.

Der steilere Peak im Bereich von 5150 keV bis 5300 keV lässt sich klar abgrenzen, er kommt durch das Po-210 zustande (439 Impulse in 328000 Sekunden).

Der breitere Peak im Bereich von 4450 keV bis 4850 keV wird vermutlich durch andere Nuklide aus den natürlichen Zerfallsreihen verursacht. In der folgenden Tabelle (4.2) sind alle Nuklide aus den natürlichen Zerfallsreihen gelistet, die vom Energiebereich des  $\alpha$ -Zerfalls her dem unbekannten Peak zugeordnet werden könnten.

Tab. 4.2.: Mögliche Nuklide im Bereich von 4450 keV bis 4800 keV [8].

Nuklid	Halbwertszeit	$\alpha$ -Energie	Zerfallsreihe
$^{234}\text{U}$	245500 a	4,859 MeV	Uran-Radium-Reihe
$^{230}\text{Th}$	75380 a	4,77 MeV	Uran-Radium-Reihe
$^{226}\text{Ra}$	1600 a	4,871 MeV	Uran-Radium-Reihe
$^{235}\text{U}$	$7,038 \cdot 10^8$ a	4,679 MeV	Uran-Actinium-Reihe
$^{244}\text{Pu}$	$8 \cdot 10^7$ a	4,666 MeV	Thorium-Reihe
$^{236}\text{U}$	$2,3 \cdot 10^7$ a	4,494 MeV	Thorium-Reihe

Diese Nuklide stehen in ihren Zerfallsreihen allesamt nach dem Radon, können also nicht durch die Luft in den Tabak gelangt sein, sondern sind vermutlich auf direkterem Wege in die Tabakpflanze gelangt, so z. B. durch Düngung oder den natürlichen Radionuklidgehalt des Bodens.

Weiterhin fraglich ist, wie sich diese Nuklide auf dem Silberblech abscheiden konnten, da sie alle deutlich unedler sind als Silber [9]. Physikalische Adsorption kann weitestgehend ausgeschlossen werden, da auch nach mehrstündigem Sieden in Wasser keine Verminderung der Zählrate eintrat. Möglicherweise sind diese Nuklide durch eine Art der Komplexierung oder Präzipitation gebunden.

Nach künstlichem Rauchen von Zigarettentabak wurden im Schnitt 1,06 mBq Po-210 pro Gramm Tabak in 2 M salzsaurer Lösung wiedergefunden. Bei einer Ausbeute von durchschnittlich 8,9 % sind dies 11,9 mBq im Rauch von einem Gramm Tabak (A. SAVIDOU ET AL. finden im Durchschnitt 9,8 mBq/g [15]).

#### 4.4. Abschätzung der Strahlenbelastung durch Rauchen

Durch Zuhilfenahme der maximalen und minimalen Ausbeute ergibt sich für die Abschätzung der Strahlenbelastung eine Wertespanne. Unter Berücksichtigung der Ausbeute wurden im Rauch von einem Gramm Tabak 6,4–48 mBq Po-210 gefunden.

Bei 20 Zigaretten pro Tag entsteht eine Belastung von immerhin 47–350 Bq pro Jahr. Bei einer effektiven Dosis von  $2,2 \cdot 10^{-6}$  Sv/Bq für die Inhalation von Po-210 [23] entspricht dies einer zusätzlichen Dosis von 100–780  $\mu\text{Sv}$  pro Jahr. Verglichen mit der natürlichen Strahlenbelastung von 2,1 mSv pro Jahr [25] sind dies 5–36 % zusätzlich. Dies entspricht im Durchschnitt der gleichen radioaktiven Belastung (180  $\mu\text{Sv}$ ), die ein Deutscher durchschnittlich pro Jahr durch Einatmen von Rn-222 oder Ingestion natürlich vorkommender Radionuklide erfährt [25]. Vergleicht man außerdem mit dem Ra-226-Gehalt von Pa-

ranüssen (22 Bq/g [24], effektiver Dosiskoeffizient  $2,8 \cdot 10^{-7}$  Sv/Bq [23]), so müsste man 40 kg Paranüsse essen um auf die gleiche Dosis zu kommen. Zur dieser Strahlenbelastung kommen noch weitere im Tabak befindliche Radionuklide wie z. B. Pb-210 oder Ra-226 hinzu.

Folgende Ungenauigkeit spielt bei dieser Betrachtung jedoch eine Rolle. Die Temperatur beim Verglühen des Tabaks ist in der verwendeten Versuchsdurchführung deutlich höher als beim Rauchen einer Zigarette, was einen Einfluss auf den Übertrag des Poloniums in den Rauch hat [15] .

## 4.5. Fazit

Es wurde eine Methode entwickelt den Po-210 Gehalt von Zigarettenrauch zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde eine Apparatur entworfen, die durch eine Waschlösung in der Lage ist Polonium aus Rauch zu waschen. Es wurden natriumhydroxidhaltige und salzsaure Waschlösungen verwendet, wobei mit salzsauren bessere Ergebnisse erzielt wurden. Die Autodeposition von Po-210 hat im Säuren besser auf Silber und im Basischen besser auf Kupfer funktioniert. Die Verwendung der Kombination aus salzsaurer Waschlösung und anschließender Abscheidung auf Silber steht im Einklang mit literaturbekannten Verfahren [4][15][16][22].

Es wurde gezeigt, wie eine Abscheidung von Polonium aus basischer Lösung auf Kupferblech die Verwendung einer basischen Waschlösung ermöglicht. In allen Fällen wurden nur geringe Ausbeuten von höchstens 16 % erzielt. Eine Verbesserung der Ausbeute wäre durch Verbesserungen an der Apparatur möglich, wie z. B. kürzere Wegstrecken für den Rauch. In dieser Hinsicht vorteilhaft sollte sich auch eine Verlängerung der Kontaktzeit mit der Waschlösung auswirken, was z. B. durch langsames Abbrennen des Tabaks erreicht werden könnte. Eine homogenere Verteilung des von außen auf den Tabak aufgebrachten Po-210 könnte sich ebenfalls vorteilhaft auf die Ausbeute auswirken.

Im Rauch von einem Gramm Tabak wurden 6,4–48 mBq Po-210 gefunden. Bei einem typischen Raucher, der 20 Zigaretten täglich raucht, entsteht daraus eine zusätzliche Strahlenbelastung von 100–780  $\mu$ Sv pro Jahr. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie die Strahlenbelastung, die man in Deutschland pro Jahr durchschnittlich durch Einatmen von Rn-222 erfährt [25].

## 5. Literaturverzeichnis

- [1] K. R. Adams, K. L. Johnson, and T. M. Murphy, Prehistoric Puebloan Yucca (Yucca) Quids With Wild Tobacco (Nicotiana) Contents: Molecular and Morphological Evidence From Antelope Cave, Northwestern Arizona. *Journal of Field Archaeology* **2015**, 40, 310-324.
- [2] S. Asma et al., WHO GATS Atlas (Global Tobacco Surveillance System), **2015**.  
<http://www.who.int/entity/tobacco/publications/surveillance/gatstlas/en/index.html>  
Abgerufen: 13.03.2017, 15:49 Uhr.
- [3] WHO report on the global tobacco epidemic, **2015**.  
[http://www.who.int/tobacco/surveillance/policy/country\\_profile/deu.pdf](http://www.who.int/tobacco/surveillance/policy/country_profile/deu.pdf)  
Abgerufen: 13.03.2017, 15:27 Uhr.
- [4] T. C. Tso, N. A. Hallden, L. T. Alexander, Radium-226 and Polonium-210 in Leaf Tobacco and Tobacco Soil. *Science* **1964**, 146, 1043-1045.
- [5] F. P. Parungo, R. L. Fleischer, Aerosol particles on tobacco trichomes. *Nature* **1974** 250, 158-159.
- [6] Kato, Wozniak, Murder with Radioactive Polonium Metal. *Forensic Sci Rev.* **2014**, 26(2), 131-138.
- [7] J. Molinari, W. J. Snodgrass, The chemistry and radiochemistry of radium and the other elements of the uranium and thorium natural decay series. *The environmental behaviour of radium* **1990**, 1. Jg., 12.

- [8] J. Magill, G. Pfennig, J. Galy, Karlsruher Nuklidkarte, 7. Auflage. *Marktdienste Habermann*, **2007**.
- [9] A. F. Hollemann, N. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 100. Auflage. *Walter de Gruyter* **1985**.
- [10] World Nuclear Association - World Uranium Mining Production, **2016**.  
<http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/mining-of-uranium/world-uranium-mining-production.aspx#.UT7PxWfw7Tc>  
 Abgerufen: 23.03.2017, 20:04 Uhr.
- [11] K. H. Lieser, Einführung in die Nuklearchemie, 2. Auflage. *Verlag Chemie* **1980**.
- [12] P. E. Figgins, The Radiochemistry of Polonium. *Mound Laboratory Miamisburg* **1961**.
- [13] [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/78/Native\\_American\\_tobacco\\_flower.jpg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/78/Native_American_tobacco_flower.jpg)  
 Abgerufen: 20.3.2019, 17:26 Uhr.
- [14] <http://www.iiim.res.in/People/CV/images/prashant.jpg>  
 Abgerufen: 22.03.2017, 13:07 Uhr.
- [15] A. Savidou, K. Kehagia, K. Eleftheriadis, Concentration levels of Pb-210 and Po-210 in dry tobacco leaves in Greece. *Journal of Environmental Radioactivity* **2006** 85, 94-102.
- [16] T. C. Tso, I. Fisenne, Translocation and distribution of Lead-210 and Po-210 supplied to tobacco plants. *Radiation Botany*, **1968**, 8, 457-462.
- [17] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, Standard Potentials in Aqueous Solution. *Marcel Dekker, Inc. New York and Basel* **1985**, 121-122.

- [18] F. Weigel, Chemie des Poloniums. *Angewandte Chemie* **1959**, 9, 2, 89-316.
- [19] J. Lehto, X. Hou, Chemistry and Analysis of Radionuclides. *Wiley-VCH* **2011**, 26.
- [20] D. C. Giancoli, Physik, 3. Auflage. *Pearson Education Deutschland GmbH* **2010**, 1560.
- [21] E. Browne, Nuclear data sheets update for  $A = 210$ . *Nuclear Data Sheets* **1992**, 65,209.
- [22] M. Horváth et al., Determination of Po-210 content in cigarette smoke using a smoking machine: A case study of Iranian cigarettes. *Journal of Environmental Radioactivity* **2017**, 1-5.
- [23] H.-G. Vogt, H. Schultz, Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes, 4. Auflage. *Hanser* **2007**.
- [24] P. P. Perekh, A. R. Khan, M. A. Torres, M. E. Kitto, Concentrations of selenium, barium, and radium in Brazil nuts. *Journal of Food Composition and Analysis* **2008**, 21, 332-335.
- [25] Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit „Umwelt-radioaktivität und Strahlenbelastung im Jahr 2014“ **2016** Bundestagsdrucksache 18/9600.

# A. Anhang

## A.1. Verwendete Chemikalien

Tab. A.1.: Auflistung der verwendeten Chemikalien.

Bezeichnung	Konzentration	Reinheit	Hersteller	CAS-Nr.
Natriumhydroxid	-	zur Synthese	Sigma-Aldrich	1310-73-2
Natronlauge	2 M	Ph. Eur.	Merck	1310-73-2
Salpetersäure	65 %	zur Analyse	Merck	7697-37-2
Salzsäure	37 %	zur Analyse	Merck	7647-01-0
$^{210}\text{Po}$ -Lösung	591,68 Bq/mL $\pm 4,3\%$	-	-	7440-08-6

Die Po-210 Lösung wurde aus bestrahltem Bismut erhalten. Zur Herstellung siehe Abschnitt 3.1.3 und Gleichung 2.2). Die angegebene Aktivitätskonzentration bezieht sich auf den Beginn der praktischen Arbeiten.

## A.2. Zertifikate verwendeter Nuklide

### DEUTSCHER KALIBRIERDIENST (DKD)

SEITE 2 ZUM KALIBRIERSCHEIN VOM 16.09.1996

03376
DKD-K-06501
96-09

#### Alpha-Referenzstrahler

Strahler-Nr.:	FD 923
Zeichnungs-Nr.:	VZ-1679
Nuklid:	Plutonium-239
Aktivität:	867 Bq
Alpha-Teilchenfluß:	$439 \text{ s}^{-1} \text{ in } 2\pi \text{ steradian}$
Referenzdatum:	09.09.1996 um 12.00 Uhr MESZ
Kontaminationsprüfung:	Wischtest nach DIN 25426, Teil 3. Nach Definition der StrlSchV ist der vorliegende Strahler ein offener radioaktiver Stoff, daher wurde nur die Strahlerfassung einer Kontaminationsprüfung unterworfen.
Datum der Tests:	12.09.1996
Strahleraufbau:	Das Pu-239 ist auf die Oberfläche einer Edelstahlscheibe aufgebracht.
Meßmethode:	Die Aktivität wurde durch Messung des Alpha-Teilchenflusses an einem Proportionalzähler bestimmt.
Meßunsicherheit:	Die relative Meßunsicherheit der Aktivität beträgt $\pm 5 \%$ , die relative Meßunsicherheit des Alpha-Teilchenflusses beträgt $\pm 3 \%$ .  Die angegebene Meß-Unsicherheit U ist die erweiterte Unsicherheit $U = k \cdot u_c$ . Unter Verwendung des Faktors $k = 3$ entspricht sie der dreifachen Standardabweichung. Dabei ergibt sich die kombinierte Unsicherheit $u_c$ aus der Summe aller Unsicherheiten, die mit statistischen Methoden bestimmt werden können (Unsicherheit vom Typ A, $u_A$ ) und der Unsicherheit aller anderen Größen (Unsicherheit vom Typ B, $u_B$ ), wobei $u_c^2 = u_A^2 + u_B^2$ ist. (Ref.: NIST Technical Note 1297 / WECC-Doc. 19-1990)
Radioaktive Verunreinigungen	Zum Referenzdatum wurden radioaktive Verunreinigungen mit den folgenden, auf Pu-239 (gleich 100%) bezogenen Aktivitätsanteilen festgestellt: keine



**Amersham**  
The Health Science Group



16 September 1996 Men/wo  
Page 1 of 2 pages, Issue 11/94

## CERTIFICATE

No. 216699

for an Unsealed Radioactive Source

Amersham Buchler  
GmbH & Co KG  
Gieselweg 1  
D-38110 Braunschweig  
Postfach 11 49  
D-38001 Braunschweig  
Tel. (05307) 930-0  
Fax (05307) 930-293  
Fax-Zentrale 930-237

 **Amersham**  
The Health Science Group

### Source Type: Checking Source

Product Code	QCRB4020
Drawing	VZ-1679
Quantity	1 off
Source No(s).	FD 922

Nuclide(s)	Americium-241, Curium-244, Neptunium-237
------------	--

### Measurement Data

Nominal Activity	100 Bq Am-241, 100 Bq Cm-244, 150 Bq Np-237
Reference Date	10 September 1996
Traceability*	Not applicable

### Contamination Test

Test Method*	I
Test passed on	12 September 1996

### Additional Information

Remark	C.11111
	---
	---

\* see page 2 for explanation

Amersham Buchler



Amersham Buchler  
GmbH & Co KG  
Stz Braunschweig, Registergericht  
Braunschweig, HRA 8621

Persönlich haftende Gesellschafterin:  
Amersham Buchler GmbH,  
Stz Braunschweig, Registergericht  
Braunschweig, HRA 638

Geschäftsführer:  
Dr. Anthony J. D'Eustachio  
Vorsitzender des Aufsichtsrates:  
Wolfgang Büsselberg

Deutsche Bank AG Braunschweig  
BLZ 270 700 30, Konto 0168815  
Postgrosamt Hannover  
BLZ 250 100 30, Konto 3133 30-300