

85. G. Rohringer, E. B.: Einfache höchstempfindliche Messung von Radiokohlenstoff, Zeitschrift für Naturforschung 8b (1953), 159-160.

### Einfache höchstempfindliche Messung von Radiokohlenstoff

Von G. Rohringer und E. Broda

II. Physikalisches Institut und I. Chemisches Laboratorium  
der Universität Wien

(Z. Naturforschg. 8 b, 159—160 [1953]; eingeg. am 10. Januar 1953)

Zählrohre können mit reiner Kohlensäure unter Drucken von 10 cm bis 40 cm Hg gefüllt werden und geben unter diesen Bedingungen mit einem äußeren Löschkreis ausgezeichnete Konstanzwerte. Die Bestimmung des Radiokohlenstoffs nach diesem Verfahren ist bequem und außerordentlich empfindlich.

Besonders für gewisse biochemische Arbeiten<sup>1</sup> ist höchste Empfindlichkeit der Messung von Radiokohlenstoff (<sup>14</sup>C) unentbehrlich. Die Messung als Kohlensäure im Gaszählrohr ist um zwei Größenordnungen empfindlicher als die Messung als Bariumcarbonat mit dem Fensterzählrohr. Die Steigerung ist durch vier Umstände bedingt: 1. Fortfall der Selbstabsorption der  $\beta$ -Strahlung, 2. Fortfall der Absorption im Zählrohrfenster, 3. Ausnutzung eines Raumwinkels  $4\pi$ , 4. Vergrößerung der wirksamen Kohlenstoffmenge.

Ein geeignetes Gaszählrohr ist bereits früher beschrieben worden<sup>2</sup>. Die vorliegende Mitteilung bezieht sich nun auf weitere Verbesserungen unter Pkt. 4. Offenbar ist die Empfindlichkeit der Messung dem Kohlensäuredruck proportional. Wir haben nun Geräte gebaut, mit deren Hilfe hohe Drucke — vorläufig bis zu 40 cm Hg — verwendet werden können. Da die Zählrohre Inhalte von 25—30 cm<sup>3</sup> aufweisen, enthalten sie bei diesem Druck etwa 0,5—0,6 Millimol Kohlenstoff. Zum Vergleich sei erwähnt, daß eine BaCO<sub>3</sub>-Schicht von 28 mg/cm<sup>2</sup> (entspr. der maximalen Reichweite der Kohlenstoff- $\beta$ -Strahlen) nur 0,14 Millimol/cm<sup>2</sup> enthält, also z. B. bei einer Fläche von 2 cm<sup>2</sup>, die für ein Fensterzählrohr als normal angesehen werden kann, insgesamt 0,28 Millimol.

Die Betriebsspannung des Zählrohrs steigt mit dem Fülldruck. Wir haben eine Hochspannungsquelle gebaut, die bis zu 5000 Volt mit einer Stabilität von  $\pm 0,5\%$  liefert<sup>3</sup>. Es zeigt sich, daß bei Kohlensäuredrucken über etwa 10 cm Hg die im Niederdruckbereich erforderliche

<sup>1</sup> Siehe z. B. H. Schönfelling u. E. Broda, Mh. Chem. 83, 887 [1952]; O. Suschny, E. Broda, L. Sverak, H. Bilek, O. Feldstein, L. Stokinger u. H. Madl, Mh. Chem. 83, 1091 [1952].

<sup>2</sup> O. Feldstein u. E. Broda, Nature [London] 168, 599 [1951].

Zumischung von Argon und Alkohol<sup>2</sup> völlig unnötig ist. Die Länge des Konstanzbereichs beträgt bei mäßigen Aktivitäten regelmäßig 400 Volt, die Steigung ist unmerklich ( $\sim 1\% / 100$  V). Auf Freiheit der Füllung von Luft und Wasserdampf muß allerdings geachtet werden. Die Arbeitspunkte unserer Zählrohre (Abstand Mantel—Faden 0,9 cm, Fadendurchmesser 68  $\mu$ ) liegen für 10 cm Druck bei 2800, 20 cm bei 3550, 30 cm bei 4150 und 40 cm bei 4600 V. Die Einsatzpunkte liegen um etwa 25% niedriger; der Einsatzpunkt für 60 cm bei 4250 V. Die gemessene Aktivität ist dem Fülldruck streng proportional und entspricht auch der Aktivität, die bei Niederdruck unter Zusatz von Argon und Alkohol gemessen wird. Unsere Befunde stehen im Gegensatz zu Behauptungen in der Literatur, daß reine Kohlensäurefüllungen keine brauchbaren Konstanzbereiche ergeben sollen<sup>4</sup>.

Reine Kohlensäure ergibt allerdings keine selbstlöschende Füllung. Die Löschtung erfolgt daher durch einen modifizierten Neher-Pickering-Kreis. Die Stöße werden nach Durchgang durch einen Impulsbegrenzer mit einem 16-fachen Untersteller registriert. Es zeigt sich, daß ein und dieselbe Einstellung des Löschkreises für die Messungen im gesamten beschriebenen Druckbereich von 0—10 cm (mit Argon-Alkohol-Zusatz) und 10—40 cm (zusatzfrei) ausreicht.

Die früher beschriebene einfache Füllapparatur<sup>2</sup> konnte gänzlich beibehalten werden. Das durch eine Kapselpumpe von Leybold gelieferte Vakuum erwies sich auch hier als ausreichend. Die Konstruktion der Zählrohre selbst ist gegenüber dem früheren Modell in zweierlei Hinsicht verbessert worden. Erstens ist durch sparsame Bemessung der Zuführungsrohre, tunlichsten Gebrauch von Kapillaren und Verwendung des Messingmantels direkt als Zählrohrwand der tote Raum stark vermindert worden, so daß eine Zählausbeute von annähernd 100% erreicht wird.

Zweitens wurden die Zählrohre am einen Ende parallel zur Zählrohrachse und in einem Abstand von 0,5—1 cm von dieser mit einem 5 cm langen gläsernen Kühlfinger versehen. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß zwar reproduzierbare Aktivitäten gemessen werden, wenn die Mischung der Gase (Kohlensäure + Argon + Alkohol) in den Glasrohren der Füllapparatur erfolgt, daß die Diffusion aber zu langsam wirkt, als daß die Kon-

<sup>3</sup> F. Stangler, Diss. Wien 1951; G. Rohringer, Diss. Wien, in Vorbereitung.

<sup>4</sup> s. z. B. S. C. Brown u. W. W. Miller, Rev. Sci. Instr. 18, 496 [1947]; M. L. Eidinoff, Analytic. Chem. 22, 529 [1950].



zentrationen überall verlässlich die gleichen wären. Daher werden jetzt bekannte (manometrisch bestimmte) Mengen Kohlensäure — und wenn nötig, Alkohol — nacheinander gesondert mit Hilfe flüssiger Luft im Kühlfinger ausgefroren; dann wird der Abschlußhahn des Zählrohres gesperrt, die ausgefrorenen Gase werden aufgetaut und im breiten Zählrohr zur einwandfreien selbsttätigen Mischung gebracht. Übrigens läßt sich die Kohlensäure in Anwesenheit von Luft nicht ausfrieren, da die Diffusion wieder zu langsam wirkt.

Der Leerwert erwies sich als nicht druckabhängig und beträgt bei dem besten Zählrohr ohne Panzerung nur 40/Min., unter mehreren Zentimetern Blei 20/Minute. Aktivitäten von etwa 5/Min. oder  $\sim 2 \cdot 10^{-12}$  Curie können daher ohne Schwierigkeit erfaßt werden, wenn diese Aktivität in nicht mehr als  $\sim 6 \cdot 10^{-4}$  Mol Kohlenstoff ent-

<sup>5</sup> W. Hanle, K. Hengst u. H. Schneider, Z. Naturforschg. 7b, 633 [1952].

<sup>6</sup> W. F. Libby, Radiocarbon Dating, Chicago [1952].

halten ist. Diese Empfindlichkeit ( $\sim 3 \cdot 10^{-9}$  C/Mol) ist also z. B. auch der des Szintillationszählers<sup>5</sup> überlegen. Die Messung mit dem Libby-Zählrohr<sup>6</sup> und mit der Ionenkammer<sup>7</sup> gestattet zwar die Erfassung kleinerer spezifischer Aktivitäten, erfordert aber wesentlich größere Proben. Das ebenfalls sehr empfindliche photographische Verfahren<sup>8</sup> kommt zwar mit äußerst kleinen Proben aus, ist aber mühevoll und langwierig.

Wir danken der Österreichischen Akademie der Wissenschaften und der Österreichischen Gesellschaft zur Erforschung und Bekämpfung der Krebskrankheit für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit aus den Mitteln der Sonnleithner-Stiftung.

<sup>7</sup> F. C. Henriques u. C. Margnetti, Analytic. Chem. 18, 417 [1946].

<sup>8</sup> A. Bonetti u. G. P. S. Occhialini, Nuovo Cimento 8, 725 [1951]; M. Cosyns, Persönliche Mitteilung.