

Ist die Uhr mit radioaktiver Leuchtfarbe gefährlich?

Schweizer Mechaniker Zeitschrift, 25.11.1959, Nr. 22, Dipl. Pys. ETH O. W. Thüler (Fa. Merz-Benteli AG, Bern)

In der Presse erscheinen heute fast täglich Artikel, die sich mit den Gefahren radioaktiver Strahlen befassen. Der Mensch besitzt für diese Strahlen kein Sinnesorgan und weiß doch, dass ihre Wirkung verheerend sein kann. Offenbar wird dadurch eine tiefe Furcht erzeugt, die das rege Interesse in diese Erscheinung erklärt. Es ist kein Wunder, wenn diese Furcht auch für den Appell an die Sensationslust ausgenützt wird. Leider ist es dem Laien selten möglich, zwischen objektiver Berichterstattung und Sensationshascherei zu unterscheiden. Es sei keineswegs vertuscht, dass auch ehrliche Meinungsunterschiede zwischen den Fachleuten bestehen.

Die Uhr mit selbstleuchtenden Ziffern hat oft als Sündenbock gedient, gewinnt man doch aus einigen der Artikel den Eindruck, sie sei beinahe so gefährlich wie eine Atombombe. Im vorliegenden Artikel sind Daten zusammengestellt, die den Leser in die Lage versetzen sollen, sich selber ein Bild über die wirklichen Gefahren verschiedener Strahlenquellen zu machen, insbesondere auch über die Uhr mit **Radium-Leuchtzeichen**.

Uhren mit selbstleuchtenden Zifferblättern enthalten in der Leuchtfarbe etwa 2 bis 50 hundertmillionstel Gramm **Radium**. Dieses Radium sendet Strahlen aus, die in ihrer biologischen Wirkung ähnlich sind wie die Röntgenstrahlen in der Medizin oder die kosmischen Strahlen des Weltalls. Es ist also absolut berechtigt, wenn man sich fragt, **wie gefährlich eine Uhr mit radioaktiver Leuchtfarbe sei**. Es handelt sich einzig darum, diese Gefahr richtig abzuschätzen.

Dass ionisierende Strahlen im menschlichen Gewebe Schäden hervorrufen, war schon früh bekannt durch die Beobachtung von typischen Hautkrankheiten an den Händen von Röntgenärzten. Mit dem Anbruch des Atomzeitalters sind diese Erscheinungen systematisch an allen Lebewesen untersucht worden, denn es war vorauszusehen, dass aus verschiedenen Gründen ein viel größerer Bruchteil der Bevölkerung diesen Gefahren ausgesetzt sein werde. Es wurde gefunden, dass die **Schäden auf der Ionisation der Moleküle im Gewebe beruhen**. Diese Ionisation kann zur Folge haben, dass lebenswichtige Funktionen auf dem Niveau der Zelle nicht mehr ausgeführt werden können. Man hat deshalb die ionisierende Wirkung gewählt, um die Einheit der Strahlendosis, das Röntgen, wie folgt zu definieren:

Das **Röntgen (r)** ist diejenige Dosis (oder Menge) von Röntgen- oder Gammastrahlung, die in 0,001293 g Luft Ionen erzeugt, deren Ladungssumme je eine positive und negative elektrostatische Einheit beträgt. Diese Dosis entspricht einer Energieabgabe von 93 Erg pro Gramm Gewebe. Ein **Milliröntgen (mr)** ist der tausendste Teil davon. Andere Einheiten, die ebenfalls gebraucht werden, sind das **rem** (röntgen äquivalent man) und das **rad**. Für die in diesem Artikel betrachteten Strahlungen und Wirkungen kann mit guter **Näherung $1 r = 1 rem = 1 rad$** gesetzt werden.

Diese Einheiten definieren eine Strahlenmenge oder Strahlendosis, aber nicht die Intensität der Strahlung. Die Intensitäten werden ausgedrückt in Röntgen per Stunde, Tag, Woche oder Jahr. Eine bestimmte Dosis wird erzeugt entweder durch eine kurze, intensive Bestrahlung, oder aber durch eine Bestrahlung, die weniger intensiv ist, jedoch entsprechend länger dauert. Im allgemeinen variiert die Intensität der von radioaktivem Material (z. B. Radium auf einer Uhr) herrührenden Strahlung mit der Distanz von der Strahlungsquelle.

Nachdem man erfahren hatte, dass durch radioaktive Strahlen biologische Schäden erzeugt werden können, stellte sich die Frage, **welche Strahlendosis allenfalls toleriert werden dürfe**. Die nachfolgende Tabelle gibt unter verschiedenen Bedingungen die maximal zulässigen Strahlendosen. Die Werte wurden durch das «National Committee on Radiation Protection» veröffentlicht und sind international anerkannt. Sie stützen sich auf sehr umfangreiche Versuche durch Forscher vieler Länder.

Maximal zulässige Strahlendosen für das Individuum

(Andere Kriterien gelten für die die Nachkommenschaft betreffenden sog. <<genetischen Schäden>>. s. später.)

Bestrahlung des ganzen Körpers :

| | |
|----------------------------|------------------------|
| Durchdringende Strahlen | 300 Milliröntgen/Woche |
| Basalschicht der Epidermis | 600 Milliröntgen/Woche |

Teilbestrahlung des Körpers:

| | |
|--|-------------------------|
| Hände, Vorderarme, Füße, Knöchel, Kopf und Becken | 1500 Milliröntgen/Woche |
| Blutbildende Organe | 300 Milliröntgen/Woche |
| Augen | 150 Milliröntgen/Woche |

Es wird ein Unterschied gemacht zwischen Totalbestrahlung und Teilbestrahlung des Körpers, wie auch zwischen durchdringenden Strahlen und solchen, die von der Haut im wesentlichen absorbiert werden. Die angeführten Dosen sind etwa 10 bis 20 mal kleiner als diejenigen, bei denen biologische Wirkungen festgestellt werden, wie z. B. Verkürzung der Lebensdauer, Abnahme der Leukozyten, Änderungen im Gewicht und in der Fertilität. Man weiß heute, dass diese Schäden unterhalb einer bestimmten Dosis nicht auftreten. Man spricht bei dieser Dosis von einer «Schwelle» für solche Wirkungen. Der Grund hierfür liegt in der Regenerationsfähigkeit der Gewebe.

Die Existenz einer solchen Schwelle gestaltet die Verhältnisse für diese Art von Schäden relativ einfach.

Wir werden später im Zusammenhang mit der Uhr noch einmal darauf zurückkommen und uns nun der Betrachtung einer andern Art von Schädigung zuwenden, für welche eine solche Schwelle nicht existiert. Es handelt sich dabei um die sog. **genetischen Schäden**, welche nur die Nachkommen betreffen. Das bestrahlte Individuum selbst weiß und spürt davon nichts. Diese Art von Schäden geben Anlass zu zahllosen Missverständnissen, und es ist daher wichtig, deren Natur zu verstehen.

Die genetischen Schäden beruhen auf der Wirkung der ionisierenden Strahlen auf das Erbmateriale (Gene) der Lebewesen. Es können dadurch in den Organen und Knochen der Nachkommen des betroffenen Individuums irreversible Veränderungen erzeugt werden. Diese irreversible „Zeichnung“ geschieht durch einen Mechanismus, der den Namen «**Mutation**» trägt. Mutationen vermitteln im allgemeinen im biologischen Sinne ungünstige Merkmale.

Die Gefahr der Wirkung der ionisierenden Strahlen auf die Gene wird aus den folgenden Tatsachen klar: Die Wirkung ist kumulativ (anhäufend) und die Schäden heilen nicht aus. In anderen Worten bedeutet dies, dass die Wahrscheinlichkeit einer Schädigung bei schwacher Bestrahlung von langer Dauer gleich groß ist wie bei entsprechend intensiver Bestrahlung von kurzer Dauer, und daß das mutierte Gen als ganzes an die Nachkommenschaft weitergegeben wird. Es hat wohl eine gewisse Wahrscheinlichkeit auf Grund der Vererbungsgesetze verloren zu gehen, sonst aber kann es nur durch die sog. Zuchtwahl ausgemerzt werden. Durch radioaktive Strahlen erzeugte Mutationen sind im allgemeinen in der ersten Generation von Nachkommen nicht zu erkennen, da sie, wie man sagt, meist «rezessiv» sind, d. h. schwächer als die nichtmutierten Gene. **Die «Dominanz» der nichtmutierten Gene ist aber nicht absolut.**

Es ist aber wesentlich, sich darüber im klaren zu sein, daß Mutationen auch ohne die Wirkungen ionisierender Strahlen in allen Lebewesen natürlicherweise auftreten. Diese natürlich auftretenden Mutationen unterscheiden sich nicht von den strahlenerzeugten Mutationen. Nach einer vorsichtigen Schätzung genügt es, sämtliche Individuen einer Bevölkerung 40 bis 120 Röntgen auszusetzen, damit die Anzahl der natürlich auftretenden Mutationen verdoppelt wird. Eine solche Strahlendosis hat praktisch keine klinisch erkennbaren Folgen, würde aber, wie die Genetiker versichern, für die Rasse eine sehr ernsthafte Gefahr bedeuten.

Maßgebend für die Abschätzung, der genetischen Schäden ist die sog. „**genetische Dosis**“, die wie folgt definiert wird: Die genetische Strahlendosis ist diejenige Dosis, der die Keimzellen des Individuums im Mittel über die gesamte Bevölkerung während der ersten 30 Lebensjahre ausgesetzt sind. Die gewählte Zeitspanne entspricht dem mittleren Lebensalter der Eltern, während der Kinder geboren werden. Wenn also z. B. die Keimzellen des Trägers einer Uhr mit Leuchtzifferblatt von mittlerer Qualität eine jährliche Dosis von 10 Milliröntgen erhalten, beträgt die von der Uhr herrührende genetische Strahlendosis etwa 50 Milliröntgen, denn im Mittel wird eine solche Uhr während der definierten 30 Jahr-Spanne nur für 15 Jahre getragen und zudem nur von etwa einem Drittel der erwachsenen Personen.

Die der Uhr zuzuschreibende **genetische Dosis** wurde verschiedentlich geschätzt, berechnet und gemessen. Die Resultate ließen durchwegs zwischen 30 und 120 mr pro 30 Jahre für Völker mit hohem Lebensstandard. Die Bedeutung dieser Dosis wird am besten abgeschätzt durch einen Vergleich mit der von anderen Strahlen-Quellen

herrührenden genetischen Dosen; besonders aufschlussreich ist ein Vergleich mit den Strahlenquellen, denen jeder Mensch seit urdenklichen Zeiten unausweichlich ausgesetzt war und bleibt. Diese sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Genetische Dosen einiger natürlicher Strahlenquellen
(Gültig für 30-Jahr-Spanne)

| | |
|---|---------------------|
| Kosmische Strahlen | |
| Auf Meereshöhe | 840–1050 mr |
| In 1600 m Höhe | 1200–1800 mr |
| | Mittel 1050 mr |
| In 3200 m Höhe | 2400–3600 mr |
| Natürlich auftretende radioaktive Elemente der Umgebung | |
| Im Freien | 1440 mr |
| Im Haus | 2340 mr |
| | Mittel 1800 mr |
| Radioaktive Elemente im menschlichen Körper | |
| Kalium | 600 mr |
| Kohlenstoff | 1430 mr |
| Radon und seine Folgeprodukte | 60 mr |
| | <hr/> Total 3540 mr |

In der folgenden Tabelle sind einige Werte zusammengestellt, wie sie in der am Ende angegebenen Literatur publiziert wurden. Nicht nur der Vergleich zwischen Uhr und natürlichen Strahlenquellen ist aufschlussreich, sondern auch derjenige mit den in der Medizin gebrauchten Strahlen.

Genetische Dosen einiger Strahlenquellen
(Gültig für 30-Jahr-Spanne)

| | England | USA. |
|--|---------|----------------|
| Natürliche Quellen | 3400 mr | 4300 mr |
| Röntgenstrahlen für diagnostische Zwecke | 700 mr | 4000 mr |
| Röntgen- und Gammastrahlen für therapeutische Zwecke | 150 mr | 500 mr |
| Isotope für Diagnose und Therapie | 17 mr | 22 mr |
| Leuchtzifferblätter | 30 mr | vernachlässigt |

Besonders anschaulich ist auch ein Vergleich der natürlichen Mutationsfrequenz mit der auf Grund der natürlichen Strahlung und der Radium-Strahlung der Uhr erwarteten Zunahme in dieser Mutationsfrequenz.

Die Werte wurden einer in der Schweiz publizierten wissenschaftlichen Arbeit entnommen. Sie basieren auf genetischen Strahlendosen, die im Falle der Uhr bedeutend höher und im Falle der Strahlung in der Medizin bedeutend niedriger angenommen wurde, als üblich publiziert wird.

Trotzdem ist der Vergleich sehr aufschlussreich.

Anzahl Mutationen pro Jahr und pro 5.000.000 Einwohner

| | |
|---|--------|
| Natürliche | 48 000 |
| Strahlenbedingt durch natürliche Quellen | 3 040 |
| Strahlenbedingt durch medizinische Anwendung (Annahme: 780 mr/30 Jahr) | 710 |

Strahlenbedingt durch Uhren mit Leuchtzifferblatt
(Annahme: 120 mr/30 Jahr)

110

Die Uhren mit leuchtenden Zifferblättern erhöhen demnach die natürliche Mutationsfrequenz um etwa zwei Promille, die Strahlung aus natürlichen Quellen um ungefähr sechs Prozent. Das Leuchtzifferblatt scheint demnach etwa 500 mal weniger «gefährlich» zu sein als des Menschen eigener Körper und seine Umgebung. Da mit zunehmender Höhe über Meer die Intensität der kosmischen Strahlung zunimmt (vgl. Tabelle «Genetische Dosen einiger natürlicher Strahlenquellen»), kann man die Größenordnung der «Gefahr» des Leuchtzifferblattes auch wie folgt ausdrücken:

Das Risiko für die Nachkommenschaft einer Bevölkerung, die mit selbst leuchtenden Uhren lebt, ist etwa dasselbe, wie wenn diese Bevölkerung ohne diese Uhren etwa 150 m bis 500 m höher leben würde. (Die Spanne ist durch die verschiedenen Werte für die genetische Strahlendosis der Uhr bedingt.

Nachdem festgestellt wurde, dass selbst im kritischsten Falle demjenigen der genetischen Wirkung von Seiten der Uhr mit Leuchtzifferblatt keine Gefahr droht, kommen wir noch einmal auf die Gefährdung des exponierten Individuums selbst zurück und untersuchen dazu die Uhr als Quelle radioaktiver Strahlung.

Durch Messungen von verschiedener Seite sind die Radiummengen der gegenwärtig getragenen Uhren bekannt:

Radiummenge pro Uhr

Mittlere Qualität 0,1 Mikrogramm per Uhr
Höchste Qualität 0,2—0,5 Mikrogramm per Uhr
(Nur Spezialuhren enthalten mehr).

Die Intensität der radioaktiven Strahlung einer in bezug auf die Radiummenge durchschnittlichen Uhr von 0,1 Mikrogramm in der Abhängigkeit vom Abstand ist die folgende:

Strahlungsintensität der Durchschnittsuhr mit 0,1 Mikrogramm Radium

| | |
|------------------------------------|-----------------|
| Unmittelbar am Boden der Uhr | 100,00 mr/Woche |
| In 1,5 cm vom Boden der Uhr | 30,00 mr/Woche |
| In 15 cm vom Boden der Uhr | 0,60 mr/Woche |
| In 30 cm vom Boden der Uhr | 0,15 mr/Woche |
| Zum Vergleich: | |
| Intensität der natürlichen Quellen | 2,00 mr/Woche |

In 30 cm Entfernung vom Boden der Uhr ist also die Intensität der radioaktiven Strahlung schon auf ein Zwölftel derjenigen aus natürlichen Quellen abgesunken. Diese Distanz entspricht ungefähr der mittleren Entfernung von der Uhr zu den Keimzellen des Trägers. Hingegen ist die Strahlungsintensität von etwa 100 mr unmittelbar am Boden der Uhr bedeutend höher und auch nicht unbedingt vernachlässigbar im Vergleich mit den maximal zulässigen 1500 mr für die Teilkörperbestrahlung, wie in der Tabelle «Maximal zulässige Strahlendosen für das Individuum» gegeben. Immerhin ist sie doch weniger als ein Zehntel der zulässigen Dosis, wie das ab und zu gefordert wird im Falle von Strahlenexpositionen für große Teile der Bevölkerung. Zudem geht aus der Tabelle auch hervor, dass die Intensität mit der Entfernung von der Uhr so

schnell abfällt, dass nur einige wenige Gramm Gewebes in unmittelbarer Nähe des Uhrbodens einer Strahlung ausgesetzt sind, deren Intensität wesentlich größer ist als die der natürlichen Quellen. Die erhöht exponierte Partie ist also in seiner Ausdehnung ganz bedeutend kleiner als es für die maximal zulässige Teilkörperbestrahlung von 1500 mr/Woche vorgesehen ist. Im Lichte der Erkenntnis, dass mit der zunehmenden Beschränkung der bestrahlten Körperpartie die biologische Wirkung sogar mehr als nur proportional abnimmt, kann mit Sicherheit gesagt werden, dass auch dem Träger der Uhr selbst keine Gefahr droht.

Zusammenfassung

Die Uhr mit Leuchtzifferblatt könnte gefährlich sein, wenn die von ihr ausgehenden radioaktiven Strahlen intensiver sind als international festgesetzte Normen für maximal zulässige Dosen. Alle Uhren mit **Ausnahme ganz weniger Spezialfälle (für Taucher und Piloten z. B.)** setzen den Träger bei dauerndem Tragen bedeutend kleineren Strahlendosen aus, als es diese Normen zulassen. Das Risiko für die Nachkommenschaft einer Bevölkerung, die auf Meeresebene lebt und Uhren mit Leuchtzifferblättern trägt, ist nicht größer, als wenn diese Bevölkerung ohne diese Uhren auf 150 m bis 500 m über Meer leben würde.

Das Risiko für das uhrentragende Individuum ist vernachlässigbar. Einzig einige Gramm Gewebes am Handgelenk; werden einer Strahlungsintensität ausgesetzt, die wesentlich höher ist als die den ganzen Körper erfassende ionisierende Strahlung der allgegenwärtigen, natürlichen Quellen. Schädigungen an dieser Stelle sind unbekannt, selbst bei lebenslänglichem Tragen einer normalen Uhr mit Leuchtzifferblatt.

Sämtliche Werte wurden den folgenden Publikationen entnommen:

- „Richtlinien für den Schutz gegen ionisierende Strahlen“, Eidg. Gesundheitsamt, Bern 1956
- „The Biological Effects of Atomic Radiation“, National Academy of Sciences, Washington 1956
- „The Hazards to Man of Nuclear and Allied Radiations“, Medical Research Council, London 1956
- „Effets des rayonnements ionisants sur les animaux supérieurs et sur l'homme“, Dr. Serge Neukomm, Artikel in „La Suisse Horlogère“ Nr.2, 1957
- „La base expérimentale et la signification de la dose de rayonnement maximum admissible“, Prof. G. Joyet und Prof. H.R. Schinz in „Zeitschrift für medizinische Isotopenforschung 1“, Nr.2 11/1957
- „Report of the United Nation Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiations“, New York 1958
- „Safe Handling of Radioisotopes“, International Atomic Energy Agency, Wien 1958

Dosis radioaktiver Strahlungen

THE SWISS WATCH (N. N. o. J.) ca. 1960

(Aus einem Bericht der Abteilung Forschung und Technik der Federation suisse des associations de fabricants d'horlogerie)

Durch die Haut aufgenommene Dosis

Die Leuchtmasse des Zifferblattes sendet ihre Strahlen in alle Richtungen aus, wobei viel mehr durch das Glas als durch den Boden dringen, wo sie durch das Metall des Werkes und des Gehäusebodens aufgehalten werden. Trotzdem sind die aus dem Glas dringenden Strahlen nicht die gefährlichsten, denn sie entfernen sich gewissermaßen vom Körper. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Einwirkungsdauer. Aber auch hier ist zu bemerken, dass das Zifferblatt einer Uhr nie längere Zeit mit einem Körperteil in unmittelbarem Kontakt bleibt.

Dagegen ist die Haut, auf der der Gehäuseboden ruht, den Strahlen am meisten ausgesetzt, da sie fast kein Abstand vom Zifferblatt trennt und die Einwirkung solange dauert, wie die Uhr getragen wird.

Das Handgelenk ist somit der am meisten bestrahlte Körperteil.

Aus den Messungen, die das Schweizerische Institut für Uhrenforschung auf unzähligen, direkt aus der Fabrik kommenden Uhren angestellt hat, erwies sich, dass die Strahlenbelastung unter dem Gehäuseboden im Durchschnitt 1 Milliröntgen je Stunde beträgt. Eine ohne Unterbruch getragene Uhr bestrahlt diesen Teil des Handgelenks mit 170 mr je Woche.

Die höchstzulässige Dosis für Hände und Unterarme einer beruflich strahlenexponierten Person ist von der Internationalen Strahlenschutzkommission (Commission internationale de protection contre les radiations CIPR) auf 1500 mr/Woche festgesetzt worden. Wie Sie sehen, nimmt das Handgelenk ungefähr zehnmal weniger Strahlen auf, als eigentlich zulässig wäre. Diese Stelle ist auch viel kleiner als die für die höchstzulässige Dosis maßgebende Zone. Überdies besitzen wir die Erfahrung eines halben Jahrhunderts, ohne dass je auch nur ein lokaler Strahlenschaden oder eine krebserzeugende Auswirkung festgestellt worden wäre. Die Wirkung auf das Handgelenk ist äußerst unbedeutend und kann nicht im geringsten schaden.

Durch die Augen aufgenommene Dosis

Obschon sich die Augen meistens in ziemlicher Entfernung vom Zifferblatt halten, ist die Kristalllinse der empfindlichste Körperteil, und als solcher besonders zu berücksichtigen. Die höchstzulässige Dosis für eine beruflich strahlenexponierte Person ist vom CIPR auf 100 mr/Woche festgesetzt worden.

Die in der Kristalllinse aufgenommene Dosis hängt von den Gewohnheiten des Trägers einer Leuchtzifferblattuhr ab. Bei einer gewöhnlichen Uhr, die 0,1 mc Radium enthält (die im Schweizerischen Institut für Uhrenforschung beobachteten Uhren wiesen durchschnittlich 0,09 mc auf) und ohne Unterbruch normal getragen wird, beträgt die aufgenommene Dosis

1 mr/Woche, also nur ein Hundertstel der zulässigen Dosis.

Die Gefahr für die Augen ist somit völlig ausgeschlossen.

Unter «normal getragen» versteht man, dass das Zifferblatt nicht unaufhörlich mit demselben Körperteil in Berührung bleibt und die Leuchtmasse der Uhr nicht eingenommen wird.

Maßeinheiten

Gemessen wird die Dosierleistung mit rem oder Röntgen pro Zeiteinheit, d. h. je Jahr, Woche oder Stunde (r/Jahr, r/Woche oder r/Stunde). Häufiger verwendet man den tausendmal kleineren Wert, also den Milliröntgen pro Zeiteinheit (mr/Stunde zum Beispiel).

Bei den uns hier beschäftigenden Strahlen darf man ein Millirem einem Milliröntgen gleichsetzen. Die Dosisleistung hängt von der Quellentätigkeit, dem Abstand und den zwischen Leuchtmasse und bestrahltem Körper stehenden Gegenstand ab.

Die Quellentätigkeit mißt sich nach Curies, bzw. Microcuries (1c = 1000000 mc), der Maßeinheit für die Radioaktivität.

Radioaktivität der verschiedenen Uhrenerzeugnisse

Damenuhren

Das bisher Gesagte gilt in erster Linie für die Herrenuhren. Um so zutreffender ist es für die Damenuhren, die im Durchschnitt halb so schwache Leuchtmassen aufweisen.

Sonderuhren

Es gehört sich, auch von Uhren für besondere Verwendung, wie den Taucheruhren, zu sprechen. Ihr Zweck ist gerade, viel stärker als gewöhnliche Uhren zu leuchten. Und das ist allerdings nur mit einer entsprechenden Steigerung der Radioaktivität möglich, die jedoch noch keine Gefahr darstellt. **Es ist deshalb notwendig, den Käufer darauf aufmerksam zu machen und ihm zu empfehlen, sie nur zum Tauchen zu gebrauchen.**

Da diese Uhren nicht einmal 1 % der gesamten Produktion ausmachen, dürften sie auf die genetische Dosis der Bevölkerung keinen Einfluß haben.

Weckeruhren

Kein Problem stellen die Weckeruhren dar, da ihre Radioaktivität im allgemeinen sogar geringer ist als die der Armbanduhren. Die Leuchtfläche ist nämlich nicht maßgebend: Die Tätigkeit dieser Massen schwankt nicht

unbedingt im Verhältnis zur Fläche. Die für Weckeruhren bestimmten Leuchtfarben sind in der Regel billig, aber auch schwächer. Zudem ist der Abstand zwischen Wecker und Mensch im allgemeinen viel größer und die Einwirkungsdauer viel kürzer als bei den Armbanduhren. Man kann annehmen, dass die Gonadendosis der Wecker zehnmal geringer ist als die der Armbanduhren.

Beurteilung und Wahl von Leuchtstoffen

The Swiss Watch, N. N., o. J. ca 1960

Leuchtstoffe

Auf der Suche nach Gold begegneten die Alchimisten des 17. Jahrhunderts leuchtenden Steinen. Seither hat die Erscheinung eines Leuchtstoffes nie aufgehört die Menschen zu faszinieren. Aber erst die wissenschaftliche Beobachtung hat zur künstlichen Herstellung und technischen Auswertung verschiedenartigster Leuchtstoffe geführt. Im Gegensatz zu Materialien, die ihre Leuchtwirkung durch eine Spiegelung fremden Lichtes erzielen, wie sie zum Beispiel zur Straßensignalisation verwendet werden, senden die wirklichen Leuchtstoffe eigenes Licht aus. Im allgemeinen besteht ihre besondere Fähigkeit darin, Energie verschiedener Formen in Licht umzuwandeln. Zum Beispiel wird in der Leuchtröhre die Energie unsichtbarer Ultraviolettstrahlung durch den Leuchtstoff in sichtbares Licht umgewandelt. In der Televisionsröhre wird die Energie bewegter Elektronen beim Aufprall auf den Leuchtschirm in Licht umgesetzt.

Radiumleuchtfarbe ist wohl die älteste Form eines technischen Leuchtstoffes. Seit 40 Jahren werden diese selbstleuchtenden Massen zur Beschriftung von Uhren- und Instrumentenzifferblättern verwendet, damit die Ablesung im Dunkeln erfolgen kann. Sie sind ein Gemisch aus besonderen Leuchtstoffen und Radium. Dabei hat der Leuchtstoff die Fähigkeit, die Energie unsichtbarer, radioaktiver Radiumstrahlen in Licht umzuwandeln. Das beigemischte Radium entspricht damit einer Batterie, welche die nutzbaren, radioaktiven Strahlen liefert. Diese „Batterie“ ist dazu vorzüglich geeignet, denn sie ist leicht, leistungsfähig und unverwüsthlich. Weniger als ein Millionstelgramm genügen, um die Leuchtmasse einer Uhr so mit Energie zu versorgen, daß diese bequem während vieler Jahre im Dunkeln abgelesen werden kann.

Die Helligkeit der Radiumleuchtfarben hängt einzig vom Radiumgehalt und der Qualität des Leuchtstoffes ab. Je mehr Radium, desto heller ist die Leuchtfarbe. Immer aber ist diejenige Leuchtfarbe die beste, die mit möglichst wenig Radium die erwünschte Helligkeit erzeugt. Nicht nur Rücksichten auf Preis und Strahlungsschutz bedingen dieses Kriterium. **Leider zerstören die radioaktiven Strahlen die Leuchtfähigkeit des Leuchtstoffes**, was sich als Helligkeitsabnahme auswirkt. Dieser Abfall ist um so langsamer, je weniger Radium zur Erzeugung einer bestimmten Helligkeit nötig ist. Speziallacke dienen dazu,

die pulverförmige Leuchtfarbe zu einer der Anwendungstechnik angepassten Konsistenz zu verarbeiten. Die Bedeutung dieser Lacke kann nicht genügend betont werden, denn sie müssen den verschiedensten Anforderungen genügen. Mechanische Festigkeit und Haften auf verschiedenartigen Unterlagen müssen mit einem Minimum von Bindemittel im Lack erzielt werden, wenn nicht die Helligkeit beeinträchtigt werden soll.

Die Bestandteile des Lackes müssen sorgfältig gewählt werden, denn viele Materialien werden braun unter der Einwirkung radioaktiver Strahlung. Der Lack muss ferner den Leuchtstoff vor Feuchtigkeit schützen, da sonst eine Schwärzung eintreten kann, die Helligkeit und Aussehen beeinträchtigt. Einen ungeeigneten Lack verwenden, bedeutet gute Leuchtfarbe verschwenden.

So gibt es zum Beispiel spezielle Lacke für Cadran und Zeiger, zum Grundieren und Decken, zur Posage mit Stift, Stilo oder mit Spezialmaschinen. **Die Posage** von Radiumleuchtfarben mittels verschiedener Werkzeuge und Techniken ist eine handwerkliche Leistung, die angeborenes Geschick und viel Übung erfordert. Die nötige Menge Leuchtfarbe wird mit Lack und entsprechendem Verdünnungsmittel in einem Schälchen zur gewünschten Konsistenz angerührt. Die Posage soll auf eine saubere Unterlage erfolgen, die wenn möglich weiß grundiert ist, denn dadurch wird infolge der Reflexion die Helligkeit erhöht. Auch die Dicke des Auftrages erhöht die Helligkeit, da wegen der leichten Durchsichtigkeit die unteren Schichten auch zur Lichtwirkung beitragen. Erst bei Dicken über 1mm nimmt die Helligkeit nicht mehr zu. Dicken von 0,2 bis 0,5 mm gelten als wirtschaftlich und sind handwerklich meist realisierbar. Die Publikation des Eidg. Gesundheitsamtes Bern „Richtlinien für den Schutz gegen ionisierende Strahlen“ orientiert über die notwendigen Vorsichtsmaßnahmen für Betriebe, die Radiumleuchtfarben verarbeiten. Als Leuchtstoff dient Zinksulfid. Da Zusätze von Millionstelgewichtsteilen gewisser Elemente über wichtige Eigenschaften entscheiden, kommen nur äußerst hochentwickelte Herstellungsverfahren in Frage. Die besondere grüne Farbe des Leuchtstoffes ist kein Zufall, sondern eine gesuchte Eigenschaft, weil sie derjenigen Farbe entspricht, für welche das Auge am empfindlichsten ist. Ferner lässt sich dieser Leuchtstoff mit einem Minimum an Radium zu einer verlangten Helligkeit bringen. Er wird dadurch geschont und behält seine Helligkeit besser. Gewisse Radiumleuchtfarben werden in elf Helligkeitsstufen mit den Bezeichnungen 0, 1, 2 bis zur hellsten 10, geführt. Jede Stufe ist in 5 Färbungen erhältlich. Die Färbung hat mit der Farbe des Leuchtens im Dunkeln wenig zu tun, sondern beschreibt lediglich die Farbe, wie sie im Tageslicht erscheint. Diese Eigenfarben decken den Bereich vom natürlichen zarten Gelbgrün («b» über «d», «f», «g» bis zum starken Blaugrün «h»).

Diese Tabelle ist als Richtlinie für die Uhrenindustrie gedacht

| Helligkeitsstufe | Anwendung |
|------------------|--|
| 0, 1 | Schwache Helligkeit, nicht empfohlen für Uhren |
| 2 | Minimum für Wecker |
| 3, 4 | für Taschenuhren mit relativ großen Ziffern |
| 5, 6 | für gute Uhren |

Die Beurteilung von Leuchtfarben ist keine leichte Aufgabe, so dass der Einkauf weitgehend Vertrauenssache ist. Wohl ist der Radiumgehalt an hand der Strahlung ziemlich einfach zu ermitteln, aber dieser Gehalt ist nicht ein geeignetes Maß für die viel wichtigere Helligkeit. Auch Leuchtstoffe schlechter Qualität lassen sich durch übermäßige Radiumzusätze auf jede Helligkeit bringen. Solche Produkte aber dienen dem Käufer wenig, da sie schneller zerstört werden. Die ideale Beurteilung würde also in einer Helligkeitsmessung und zusätzlicher Messung des Radiumgehaltes bestehen. Während den meisten Ateliers das Instrumentarium zur Helligkeitsmessung fehlt, so gestattet doch das Auge, Helligkeiten ziemlich genau zu vergleichen. Dabei ist folgendes zu beachten:

Es ist weit zuverlässiger, Leuchtfarben als Pulver zu vergleichen, als auf dem Cadran. Die Einflüsse unterschiedlicher Schichtdicke, Untergrundfarbe und Lackmengen werden ausgeschaltet. Die zu vergleichenden Pulver sollten gleiche Färbung und ungefähr gleiches Alter haben, denn während der ersten 15 bis 20 Tage nach der Vermischung von Leuchtstoff mit Radium zeigen die Radiumleuchtfarben einen Helligkeitsanstieg um 200 bis 300%. Danach nimmt die Helligkeit wegen der früher erwähnten Zerstörung langsam ab.

Am besten werden mit den zu vergleichenden Pulvern auf einer Unterlage Flächen gleicher Form und Dicke gebildet, welche möglichst nahe beisammen liegen. Nachdem diese für mindestens 60 Minuten in absoluter Dunkelheit aufbewahrt worden sind, lässt sich von Auge die durch das Radium erzeugte Helligkeit zuverlässig vergleichen. Für einen Vergleich ist das Aufbewahren im Dunkeln unerlässlich, denn die Leuchtstoffe vermögen Außenlicht zu speichern, das sie dann in der Dunkelheit langsam abgeben. Diese als Phosphoreszenz bezeichnete Erscheinung könnte also die Resultate stark verfälschen. Die Wahl der Leuchtfarbe richtet sich natürlich nach dem Zweck, wobei die Ablesedistanz und die Größe der Markierung von ausschlaggebender Bedeutung sind. Kleine Zeichen bedürfen im allgemeinen größerer Helligkeit als große, um dieselbe Lesbarkeit zu erzielen. Daneben spielen die bereits erwähnten Faktoren wie Auftragsdicke, Farbe der Grundierung und die Färbung der Leuchtfarbe eine nicht unbedeutende Rolle.

Vom Standpunkt der Helligkeit ist den naturfarbenen und schwach gefärbten Produkten («b» und «d») unbedingt der Vorzug zu geben. Natürlich hängt die Wahl der Farbe ebenfalls von der Farbe des Zifferblattes ab, da man auch bei Tageslicht die Lesbarkeit durch einen guten Kontrast sichern will. Modische Effekte mit den stärksten Färbungen «g» und «h» erkaufte man sich teuer, denn gegenüber der ungefärbten «b»-Version ergeben sich unweigerlich Helligkeitsverluste von mehr als 30 %, bzw. 40 % (s. Tab. oben). Die Bestellung von Radiumleuchtfarbe soll die folgenden Angaben enthalten: Quantität in Gramm, Qualität, Helligkeitsstufe, Färbung, Art des Lackes (Colle) und des Verdünners (Dilutif) oder Verwendungszweck.

Leuchtzifferblätter mit Promethium oder Tritium statt mit Radium

Radioisotopentechnik in Technika Nr. 4, 17.02.1961

Bis in die Frühzeit der Erforschung der Radioaktivität reicht die Verwendung natürlich radioaktiver Substanzen, vor allem des Radiums in Leuchtzifferblättern, zurück. Ausgenutzt wird dabei nur die α -Strahlung, deren Energie durch Zinksulfidphosphore mit recht gutem Wirkungsgrad in sichtbares Licht umgewandelt wird.

Während die α -Strahlung wegen ihrer hohen Ionisierungsdichte kaum aus der Zinksulfidschicht austreten kann und erst recht nicht das Deckglas der Uhr zu durchdringen vermag, wird die vom Radium gleichzeitig ausgesandte γ -Strahlung innerhalb der Uhr selbst nur wenig geschwächt. Der Träger einer solchen Uhr ist damit einer dauernden Strahlenbelastung ausgesetzt, die besonders dann nicht unbedenklich ist, wenn die Uhr auch während der Nachtruhe nicht abgelegt wird.

Radium ist eine sehr teure Substanz. Bei billigen Uhren geht man damit sparsam um, während teure Uhren auch größere Radiummengen enthalten können. Wir haben Uhren angetroffen, bei denen die Dosisleistung an der Oberfläche 2 Milliröntgen/Stunde überschritt. Innerhalb eines Monats beträgt die integrierte Dosis an der Oberfläche der Uhr somit ca. 1,5 Röntgen.

Natürlich nimmt die Dosisleistung mit dem Abstand von der Oberfläche sehr schnell ab. Nach den internat. Richtlinien darf jedoch die von nicht beruflich strahlenexponierten Personen d. h. von Personen, die nicht beruflich z. B. in Isotopenlaboratorien, an Kernreaktoren usw. mit strahlenden Stoffen umgehen müssen – absorbierte Strahlendosis 40 Milliröntgen im Monat bei Ganzkörperbestrahlung nicht übersteigen. Es muß allerdings ausdrücklich betont werden, daß eine Uhr mit einer Dosisleistung von 2 Milliröntgen/Stunde an der Oberfläche einen Ausnahmefall darstellt. In der Regel liegen die Dosisleistungen an der Uhrenoberfläche erheblich unter 0,5 Milliröntgen/Stunde.

Abgesehen von der Strahlenbelastung des Trägers einer Uhr ist die Verwendung des Radiums jedoch auch wegen der ungewöhnlichen **Radiotoxizität** dieses Elements nicht unbedenklich. Einmal in den Körper aufgenommenes Radium wird so leicht nicht wieder ausgeschieden. **Seine Strahlung bewirkt laufend die Zerstörung gesunder Zellen**, da die Radioaktivität des Radiums wegen seiner langen Halbwertszeit von über 1500 Jahren im Laufe eines Menschenlebens praktisch konstant bleibt. Vor 30 Jahren und mehr, als man um diese Gefahren noch nicht wußte, sind zahlreiche Personen tödlich erkrankt, die bei der Herstellung von Leuchtzifferblättern usw. mit Radium in Berührung kamen. Der Fall der 5 «**Radiumgirls**» aus den USA ist vor etwa 30 Jahren besonders bekanntgeworden.

Diese Mädchen hatten regelmäßig die Pinselchen, mit denen sie die das Radium enthaltenden Leuchtfarben auftrugen, mit dem Munde abgeleckt, um die Buchstaben und Zahlen gut zeichnen zu können. Sie erkrankten plötzlich etwa zur gleichen Zeit, und die Ärzte konnten nichts weiter tun, als den unglücklichen Mädchen die

ihnen noch verbleibende Lebenszeit vorauszusagen. Im Zuge der Entwicklung der Kerntechnik sind zwar chemische Verbindungen bekanntgeworden, die die Ausscheidung bestimmter radioaktiver Substanzen aus dem Organismus erhöhen und beschleunigen. Auf diese Weise lassen sich heute in vielen Fällen die Wirkungen der Inkorporation radioaktiver Stoffe mildern und abschwächen.

Am sichersten ist es aber immer noch, durch entsprechende Vorkehrungen zu verhindern, daß radioaktive Substanzen in den menschlichen Körper gelangen können.

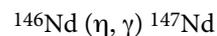
Zu diesen Vorkehrungen gehört u. a. die Ersetzung radioaktiver Isotope, die sich durch eine besonders große Radiotoxizität auszeichnen, durch weniger gefährliche instabile Kernarten, wo immer das möglich ist.

Die durch den Bau von Kernreaktoren geschaffenen Möglichkeiten zur Herstellung zahlreicher künstlich radioaktiver Isotope haben das Radium entbehrlich gemacht. Es gilt nun, aus der großen Zahl der verfügbaren radioaktiven Isotope diejenigen auszuwählen, die für die Verwendung in Leuchtfarben geeignet sind. Es ist z. B. sinnlos, das Radium durch das mindestens ebenso gefährliche **Strontium 90** zu ersetzen, wenn man auf diese Weise auch Materialkosten einspart. Aus dem Jahresbericht der US-Atomenergiekommission für 1959 entnehmen wir, daß man in den USA auf ein bestimmtes, aus der Schweiz in einigen 100 Exemplaren eingeführtes Uhrenmodell Jagd gemacht hat, bei dem die Leuchtfarben in der Tat beträchtliche Strontium 90 – Aktivitäten enthielten. Um solchem Mißbrauch, radioaktiver Substanzen rechtzeitig vorzubeugen, ist eine laufende Kontrolle durch Sachverständige dringend erforderlich, denn sonst werden die zahlreichen nützlichen und vom Sicherheitsstandpunkt unbedenklichen Anwendungen der künstlich radioaktiven Isotope nur unnötig in Misskredit gebracht.

Abgesehen von der Forderung nach erheblich geringerer Radiotoxizität des Radioisotops, das anstelle des Radiums in Leuchtfarben verwendet werden soll, muss man auch verlangen, dass es keine durchdringende Strahlung aussendet, um die äußere Strahlenbelastung des Trägers einer Uhr möglichst bis unter die Nachweisgrenze herabzusetzen. In technischer Hinsicht muss die Strahlung des Radioisotops eine gute Lichtausbeute garantieren. Auch seine **Halbwertszeit** muß genügend lang sein, damit die Leuchtstärke des Zifferblattes während der Lebensdauer der Uhr nicht zu stark nachlässt. Schließlich muß die Verfügbarkeit des für eine solche technische Anwendung in Betracht kommenden Radioisotops zu vertretbarem Preis gesichert sein.

Diesen Anforderungen entspricht in gewisser Masse das Promethium 147, das bei seinem Zerfall praktisch ausschließlich β -Strahlen mit einer Maximalenergie von 0,223 MeV aussendet.

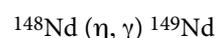
Diese Strahlung wird bereits durch das Deckglas der Uhr vollkommen abgeschirmt. Promethium 147 erhält man aus dem Isotop des Elements Neodym, das ebenso wie das Promethium zur Reihe der Seltenen Erden oder Lanthaniden gehört, Masse 146 im Kernreaktor durch folgende Reaktion:



Das Neodym 147 zerfällt mit einer Halbwertszeit von 11,3 Tagen unter Aussendung von β - und γ -Strahlen in das gewünschte Promethium 147. Man muß also das bestrahlte Material eine Zeit stehenlassen, ehe man auf chemischem Wege das Promethium 147 abtrennen kann. Das als Oxyd Nd_2O_3 zur Bestrahlung eingesetzte Neodym besteht aus mehreren stabilen Isotopen mit den Massenzahlen 142, 143, 144, 145, 146, 148 und 150. In dem Ausschnitt aus der Nuklidkarte (Bild 1) sind diese stabilen Isotope durch schwarze Felder hervorgehoben. Unter dem Elementsymbol mit der Massenzahl erscheint die Angabe der relativen Häufigkeit des betreffenden stabilen Isotops bei dem in der Natur vorkommenden Neodym; z. B. haben 17,1% aller Neodymatome die Masse 146. So entsteht bei der Bestrahlung von Neodym mit natürlicher Isotopenzusammensetzung ein Gemisch mehrerer radioaktiver Isotope.

Der Anteil eines einzelnen Radioisotops an der Gesamtaktivität des Gemisches hängt nicht nur von der Häufigkeit des stabilen Ausgangsisotops, sondern auch von dessen Einfangsquerschnitt für thermische Neutronen ab, der in dem Ausschnitt aus der Nuklidkarte in «barn» (1 barn = 10^{-24} cm²) angegeben ist. Außerdem verändert sich der Anteil eines einzelnen radioaktiven Isotops an der Gesamtaktivität eines Gemisches mit der Zeit in recht komplexer Weise, was durch die unterschiedlichen Halbwertszeiten der einzelnen vorhandenen Radioisotope bedingt wird. Bei langen Bestrahlungszeiten im Reaktor und hohen Neutronenflussdichten kann weiterhin der Neutroneneinfang in den gebildeten radioaktiven Isotopen und die damit verbundene Entstehung weiterer Isotope einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Aktivität des Gemisches haben.

Dieses Gemisch verschiedener radioaktiver Isotope muss man bei der Herstellung des Promethiums 147 in Kauf nehmen, da eine vorherige Isotopentrennung einen ungeheuren Aufwand bei einem an sich schon recht teuren Ausgangsmaterial erfordern würde. Durch glückliche Umstände stört dieses Gemisch jedoch bei der Darstellung von radiochemisch reinem Promethium 147 nicht: die beim Zerfall des Neodyms 147 eintretende Elementumwandlung ermöglicht die Abtrennung des Promethiums 147 von den radioaktiven Neodymisotopen auf chemischem Wege. Zwar entstehen nach der Bestrahlung des Neodyms auch noch andere radioaktive Promethiumisotope, z. B. das Promethium 149 nach der Reaktion:



da das Neodym 149 mit einer Halbwertszeit von 1,8 h in das Promethium 149 zerfällt. Das Promethium 149 hat aber selbst auch nur eine Halbwertszeit von 50 h, so dass dann, wenn sich die chemische Abtrennung zur Gewinnung des Promethiums 147 wegen der längeren Halbwertszeit des Neodyms 147 rentiert, von dem Promethium 149 praktisch nichts mehr übrig ist. Das Promethium 147 wird bei der chemischen Trennung mit hoher spezifischer Aktivität erhalten, was für die Verwendung in Leuchtfarben wichtig ist.

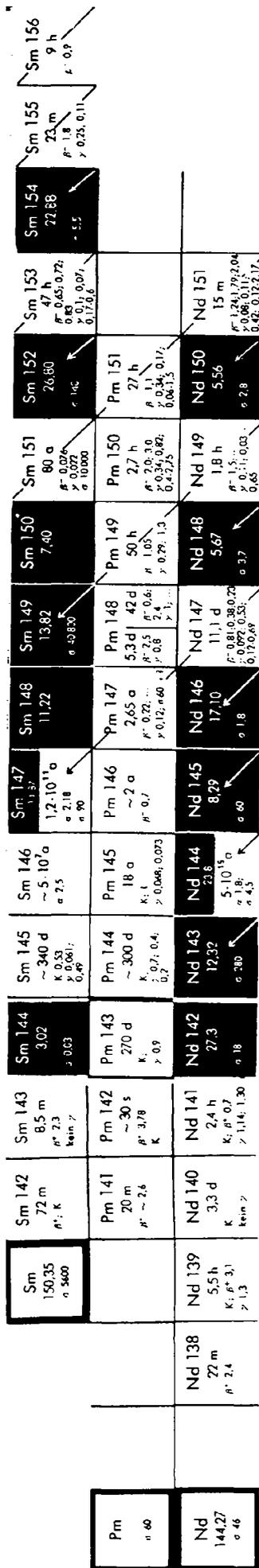


Bild 1

Ausschnitt aus der Nuklidkarte mit den Elementen Neodyn, Promethium und Samarium (Ordnungszahlen 60, 61 und 62). Stabile Isotope sind durch schwarze Felder gekennzeichnet. Bei den Isotopen Neodym 14 und Samarium 147 ist nur der obere Teil des Feldes schwarz, weil diese in der Natur vorkommenden Isotope radioaktiv sind, jedoch sehr lange Halbwertszeiten haben. Von dem Element Promethium gibt es überhaupt kein stabiles Isotop. Es kommt in der Natur praktisch nicht vor und kann nur künstlich hergestellt werden.

Die Nuklidkarte ist so aufgebaut, daß die Isotope eines Elements in derselben Zeile stehen (konstante Protonenzahl). Kerne mit der gleichen Neutronenzahl, sog. Isotone, stehen in einer Spalte. Die Diagonalen von rechts unten nach links oben bezeichnen die Isobaren, d. h. die Kerne mit gleich Massenzahl. Die Pfeile in dieser Richtung kennzeichnen die isobaren Zerfallsreihen von Spaltprodukten, die z.B. bei der Uranspaltung entstehen.

Abkürzungen:

- a Jahre
- d Tage
- h Stunden
- m Minuten
- s Sekunden
- δ Einfangquerschnitt für thermische Neutronen in barn
- α Alphateilchen
- β^- Elektronen
- β^+ Positronen
- K Einfang von Hüllenelektronen
- γ Gammastrahlung

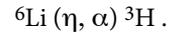
Halbwertszeit

Energieangaben der Strahlungen in MeV

Im Rahmen dieser in die Radioisotopentechnik und ihre Anwendungen einführenden Serie von Beiträgen sind wir an dieser Stelle etwas ausführlicher auf die Gesichtspunkte eingegangen, die bei Auswahl und Herstellung eines bestimmten Radioisotops berücksichtigt werden müssen. In der Mehrzahl der Fälle werden einem diese Überlegungen von den Lieferanten der radioaktiven Isotope abgenommen. Die Kataloge der laufend verfügbaren Radioisotope enthalten im allg. nicht nur die charakteristischen Eigenschaften eines instabilen Isotops, wie Halbwertszeit, Art und Energie der beim Zerfall ausgesandten Strahlungen, sondern häufig auch Angaben über die radiochemischen Verunreinigungen, die bei der Anwendung dieses Radioisotops stören können. Manchmal ist man jedoch auf ein radioaktives Isotop eines Elements angewiesen, das nicht in den Katalogen aufgeführt ist, weil es nur in Sonderfällen Verwendung findet. Dann ist es gut sich schon vorher zu überlegen, unter welchen Bedingungen die Herstellung der benötigten instabilen Kernart möglich ist. Bei der Durchführung dieser Überlegungen helfen die Nuklidkarten und Isotopentafeln.

Die vorstehenden Betrachtungen haben gezeigt, dass das Promethium 147 für die Verwendung in Leuchtfarben grundsätzlich geeignet ist. Auch seine Vermischung mit dem lumineszierenden Grundstoff bereitet keine besonderen Schwierigkeiten. Nachteilig ist lediglich die etwas kurze Halbwertszeit von 2,65 Jahren. Nach reichlich 8 Jahren ist die Leuchtkraft eines Promethium 147 enthaltenden Zifferblattes daher bereit auf 10% ihres Ausgangswertes abgesunken. Da gute Uhren eine wesentlich längere Lebensdauer haben, dürfte zumindest in diesen die Verwendung von Promethium 147 nicht angebracht sein, oder man müsste eine Auswechslung des Leuchtzifferblattes etwa alle 5 Jahre vorsehen.

Für die Anregung von Leuchtstoffen ist auch die Strahlung des künstlich radioaktiven Wasserstoffisotops, des Tritiums geeignet. Es entsteht bei der Bombardierung des Lithiumisotop mit der Masse 6 mit Neutronen durch die Kernreaktion



Die Halbwertszeit des Tritiums von ca. 12 Jahren gewährleistet eine relativ konstante Leuchtstärke des Zifferblattes während der durchschnittlichen Lebensdauer einer Uhr. Auch das Tritium sendet bei seinem Zerfall ausschließlich β^- -Strahlen aus, die allerdings mit 0,018 MeV eine noch erheblich geringere Maximalenergie haben als die β^- -Strahlen des Promethiums 147. Die deshalb noch sehr viel geringere Reichweite der β^- -Strahlung des Tritiums lässt die Schichtdicke der Tritiumverbindung von entscheidender Bedeutung für die

Lichtausbeute werden. Das elementare Tritium ist gasförmig.

Es muss daher erst in eine geeignete chemische Form gebracht werden, damit es mit dem Leuchtstoff innig vermischt werden kann. Versuche zur Darstellung tritiumhaltiger, als Grundsubstanzen für die Leuchtfarben verwendbarer Kunststoffe, sind im Gange, ohne dass bislang befriedigende technische Lösungen bekannt geworden sind. Beim Tritium muß außerdem beachtet werden, daß es in zahlreichen chemischen Verbindungen mit dem gewöhnlichen Wasserstoff im Wasserdampf der Atmosphäre recht leicht austauscht. Diese Eigenschaft muß bei der Auswahl der geeigneten chemischen Verbindung beachtet werden, auch wenn das Tritium radiobiologisch verhältnismäßig harmlos ist. Die geringere Energie der β -Strahlung des Tritiums macht jedoch den Einsatz erheblich größerer Aktivitäten, z. B. für ein Leuchtzifferblatt, notwendiger als beim Promethium 147 oder beim Radium. Andererseits ergibt sich die radiobiologische Harmlosigkeit des Tritiums auch aus seiner Austauschfreudigkeit: in den Körper aufgenommenes Tritium wird durch die natürlichen Prozesse verhältnismäßig rasch wieder ausgeschieden¹.

Wahrscheinlich wird das Tritium auch unter dem Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit dem Promethium 147 vorzuziehen sein. Tritium ist in Curie-Mengen zu einem Preise erhältlich, für den man noch nicht einmal 1 Millicurie Promethium 147 bekommt. Selbst die Berücksichtigung des wesentlich größeren Aktivitätsbedarfs im Falle des Tritiums und der höheren Herstellungskosten für die benötigte tritiumhaltige Verbindung dürfte diesen Preisunterschied nicht vollends ausgleichen. In den Forschungsstätten mehrerer Länder (u. a. auch in Deutschland) arbeitet man in verschiedenen Richtungen an der Herstellung tritiumhaltiger Leuchtstoffe, die die genannten Bedingungen erfüllen. Der derzeitige Stand der Arbeiten berechtigt zur Hoffnung auf einen baldigen erfolgreichen Abschluss.

Damit würde die Entwicklung der Kerntechnik einen Beitrag zur Verringerung der Strahlenbelastung der Gesamtbevölkerung leisten.

Dieser Gesichtspunkt erscheint uns vor allem bemerkenswert. Für die Verwendung der künstlich radioaktiven Isotope in Wissenschaft und Technik gibt es in zahlreichen Ländern sehr strenge Vorschriften und Verordnungen, vor allem wenn keine Spezialisten auf diesem Gebiet in einem Betrieb zur Verfügung stehen. Um die Leuchtzifferblätter von Uhren hat man sich – abgesehen von dem eingangs zitierten Fall in den USA bislang nur wenig gekümmert, obwohl viele «Bauarten» bei konsequenter Anwendung der Strahlenschutzbestimmungen mancher Länder für den Gebrauch durch Nichtfachleute unzulässig wären. **Man denke doch daran, wie leicht beim Bruch des Deckglases einer Uhr das im Leuchtstoff heute zumeist noch**

¹ Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf die in der amerikanischen Zeitschrift Review of Modern Physics, Bd. 30, Nr. 2, Teil 2, im April 1958 veröffentlichte Tafeln. Nuklidkarten sind von verschiedenen Firmen und öffentlichen Stellen erhältlich, die sich mit der friedlichen Anwendung der Kernenergie beschäftigen.

enthaltenes Radium inkorporiert werden kann. Und wie stehe es bei der großen Zahl derer, die laufend Reparaturen an Uhren ausführen? Wir wollen keineswegs auf ein Verbot von Leuchtzifferblättern mit radioaktiven Substanzen drängen, bis die Verwendung des weitaus harmloseren Tritiums für diesen Zweck technisch möglich geworden ist. Diese Betrachtungen zeigen jedoch, wie weit die Radioaktivität in unser tägliches Leben eingreift, so dass man eigentlich auf Grundkenntnisse über dieses neue Gebiet kaum noch verzichten kann. Solche Grundkenntnisse werden sicher auch dazu beitragen, dass die Gefahren der Radioaktivität nicht mehr mit sehr unterschiedlichem Maß gemessen werden, wie es unseres Erachtens z. B. bei den radioaktiven Leuchtzifferblättern im Vergleich zu neueren technischen Anwendungen der radioaktiven Isotope geschieht. Viele Zeitgenossen fürchten sich vor jeder Form der Ausnutzung der Atomkernenergie und möchten ihr unnötige Beschränkungen auferlegen, ohne sich dabei bewusst zu werden, dass sie um ihrer persönlichen Annehmlichkeit willen schon längst mit radioaktiven Strahlen «umgehen». L.

Radioaktivität der Leuchtzifferblätter?

The Swiss Watch D (N. N. o. J.) ca. 1962

Kurz nach dem Ersten Weltkrieg war die schweizerische Uhrenindustrie auf den Gedanken gekommen, durch Beigabe von natürlichen radioaktiven Substanzen zu Zinksulfidkristallen einen leuchtenden Farbstoff herzustellen. Die Uhren konnten somit auch im Dunkeln abgelesen werden, ohne elektrische oder mechanische Eingriffe.

In jener Zeit kannte man die Erscheinungen der Radioaktivität noch kaum. Die «International Commission on Radiological Protection» stellte jedoch seit 1928 Empfehlungen auf, die den meisten nationalen Vorschriften auf diesem Gebiet als Grundlage dienen.

Die Öffentlichkeit wurde sich dieser Probleme hauptsächlich nach den Atomexplosionen richtig bewusst. Verschiedentlich wurden in Zeitungsartikeln die Strahlungsgefahren in dem Masse übertrieben, dass sich viele Menschen fragten, ob nicht das Tragen einer Uhr mit Leuchtzifferblatt Gefahr in sich berge.

Die schweizerische Uhrenindustrie konnte an dieser Verwirrung nicht stillschweigend vorbeigehen. Vielmehr empfand sie es als ihre Aufgabe, die gesamten Probleme der Leuchtzifferblattuhen mit wissenschaftlicher Genauigkeit zu überprüfen. Ihr vornehmstes Ziel war dabei, auf Grund der Ergebnisse nur solche Uhren herzustellen, die ihre Träger keinerlei Gefahren aussetzen. Die Aufstellung einer gültigen Norm schien ihr erwünscht, um von seiten der Uhrenfabrikanten jede Übertreibung zu verhüten und im täglichen Leben das Niveau der ionisierenden Strahlungen so niedrig wie möglich zu halten.

Reglemente

Einige Länder, die zu den besten Kunden unserer Uhrenindustrie gehören, haben besondere Reglemente eingeführt oder die Anwendung von internationalen Reglementen (beispielsweise die von der Euratom) vorgeschrieben. Leider stimmen aber diese Reglemente keineswegs alle miteinander überein. Was in einem Land erlaubt ist, steht in einem anderen unter Verbot. Als Beispiel sei der Fall des **Radiums** angeführt, dem zur Zeit in den Vereinigten Staaten keine Beschränkungen auferlegt sind, das hingegen in Deutschland verboten ist. Für das **Promethium** trifft praktisch das Umgekehrte zu. Der Uhrenfabrikant kann nicht immer zum voraus wissen, in welches Land die eine oder die andere von seinen Uhrenserien ausgeführt wird. Somit ist es für ihn besonders schwierig, so widerspruchsvollen Reglementen immer zu entsprechen. Zudem sind diese Widersprüche auch vom wissenschaftlichen Gesichtspunkt aus betrachtet weder logisch noch zufriedenstellend. Schon aus diesem Grunde hofft die «Fédération horlogère» (FH) auf die internationale Annahme der von ihr ausgearbeiteten Norm.

Untersuchungen

In diesem Zusammenhang muss daran erinnert werden, dass der Mensch natürlichen Strahlungen ständig ausgesetzt ist, namentlich kosmischen und vom Boden ausgehenden Strahlungen. Dies beweist, dass unter einer bestimmten Schwelle Strahlungsstörungen für den Menschen nicht zu befürchten sind.

Es ergibt sich aus Untersuchungen, dass die Wirkung von Strahlungen, die von einem einzigen Zifferblatt ausgesendet werden, auf die Einzelperson überaus gering ist, teils weil für je ein Zifferblatt eine ganz kleine Menge von Leuchtstoff verwendet und andererseits weil die Uhr auf dem Handgelenk getragen wird, das nicht zu den empfindlichen Teilen des menschlichen Körpers gehört.

Die Untersuchungen und Berechnungen ergeben weiterhin einwandfrei, dass eine Uhr mit normalem Leuchtzifferblatt für den Träger selbst überhaupt keine, für seine Nachkommenschaft eine sehr geringe, ja vernachlässigbare Gefahr darstellt.

Auf Grund ihrer Arbeiten vermochte die Kommission eine Sicherheitsnorm festzusetzen, deren Text nachstehend angegeben ist und welche die für die verschiedenen von der Uhrenindustrie am häufigsten verwendeten Isotope die Grenzen der zulässigen Aktivität für eine einzelne Uhr bestimmt. Dieses Vorgehen erlaubt eine viel genauere Bezeichnung der höchstzulässigen Mengen, als wenn sie in Dosisleistungen ausgedrückt werden.

Nur in den seltenen Fällen von Taschenuhren wurde das Verwenden von Radium verboten, und zwar weil diese Uhren direkt am Körper getragen werden und die durch die Haut aufgenommene Strahlungen die höchstzulässige Dosis überschreiten.

Im Namen der schweizerischen Uhrenindustrie wurde 1963 ein schweizerisches Projekt zwecks internationaler Vereinheitlichung der nationalen Reglemente für Uhren

mit Leuchtzifferblättern der OECD (Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung) vorgelegt.

Radioaktive Leuchtzahlen in der Uhrenindustrie

Oskar W. Thüler, dipl. phys. ETH, The Swiss Watch o. J. ca. 1964²

Im Gegensatz zur vielfach vorhandenen Meinung und trotz vieler ungeklärter Fragen in der Strahlenbiologie gehört der Strahlenschutz zu den mit größter Umsicht und Sorgfalt studierten Problemen der industriellen und öffentlichen Hygiene. Es ist bezeichnend, dass nach sorgfältig geführten Statistiken in den USA die «Atomindustrie» außer der Kommunikationsindustrie die niedrigste Unfall- und Arbeitsausfallinzidenz aufweist und dies, trotzdem die Aufgaben gewaltig und dringend, die Gefahren groß und unbekannt waren. Nur ein kleiner Teil der Unfälle und Krankheiten sind zudem direkt dem Umgang mit radioaktiven Materialien zuzuschreiben!

Die radioaktiven Leuchtfarben haben in letzter Zeit zu vielen Diskussionen Anlass gegeben. Es werden in verwirrender Fülle und mit wenig Koordinierung zwischen den einzelnen Ländern und Institutionen neue Reglemente aufgestellt, Kontrollen verlangt und neuartige Leuchtfarben angeboten. Wir wollen hier versuchen, die wichtigsten Tatsachen über die Art der Gefährdung zusammenzufassen, wie sie sich aus der Arbeit vieler nationaler und internationaler Fachgremien ergeben hat. Ferner werden wir die verschiedenen Leuchtfarben bezüglich ihrer Eignung für die Uhrenindustrie beschreiben und zwar vom Standpunkt ihrer technischen Eigenschaften und des Strahlenschutzes. Die heute geltenden Vorschriften und Normen in den wichtigsten Ländern werden dabei berücksichtigt. Es müssen deutlich zwei verschiedene Problemkreise unterschieden werden. Einmal sind natürlich diejenigen Leute zu schützen, die in der Uhrenindustrie mit radioaktiver Leuchtfarbe arbeiten. Es handelt sich um eine kleine Berufsgruppe, die aber mit relativ großen Mengen radioaktiver Materialien umgehen und dies in der Form «offener» Strahlungsquellen. Bei ihnen besteht die Möglichkeit einer Inkorporation von radioaktivem Material via Atemwege oder Verdauungskanal in den Körper. Hier haben wir es eigentlich mit einem Problem der industriellen Hygiene zu tun. Der Strahlenschutz ist um so einfacher und die Gefährdung um so geringer, je niedriger die Radiotoxizität des Radionuklides ist, der zur Herstellung

² Oskar W. Thüler wurde 1923 in Bern geboren. Er studierte an der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich, wo er im Jahre 1948 das Diplom in experimenteller Physik erwarb.

Von 1949 bis 1955 weilte er zu Forschungszwecken in den Vereinigten Staaten, bis ihn im gleichen Jahre die Firma Merz Benteli S.A., Bern-Bümpliz, zum Technischen Leiter ihrer Leuchtfarbenabteilung ernannte.

der Leuchtfarbe verwendet wird. Die Richtlinien der Europäischen Atomgemeinschaft (Euratom) teilen alle Radionuklide in die vier Klassen sehr hoher, hoher, mittlerer und niedriger Radiotoxizität ein. Diese Einteilung erfolgt unter Berücksichtigung aller maßgebenden Daten wie Halbwertszeit des Radionuklides, die Art seiner radioaktiven Strahlung, sein metabolisches Verhalten im menschlichen Körper u. s. w. Wir werden bei der Diskussion der einzelnen Leuchtfarbentypen die Radiotoxizitätsklasse anführen.

Anders ist es für die uhrentragende Bevölkerung. Hier handelt es sich viel eher um ein Problem der öffentlichen Hygiene, weil ein großer Bruchteil der Bevölkerung davon betroffen wird; doch sind die Aktivitäten und Strahlungs-Intensitäten da viel kleiner. Alle Untersuchungen und eine fast 50jährige Erfahrung mit radioaktiven Leuchtfarben weisen daraufhin, dass nur eine unter vielen möglichen Arten der Strahlenschädigung hier eine Rolle spielt, und zwar die mutationserzeugende Wirkung der ionisierenden Strahlen, welche die menschlichen Keimdrüsen erreichen und genetische Schäden verursachen. Weder die Ganzkörperbestrahlung durch die Uhr, noch die lokale Bestrahlung des Handgelenks oder der Augen fallen in Betracht; damit fallen auch die Auswirkungen, mit denen man im allgemeinen Strahlenschäden identifiziert (Leukämie, Krebs, Verbrennungen, Katarakte) weg. Die genetischen Schäden am menschlichen Erbgut müssen nach Ansicht der Biologen unter allen Umständen auf ein Minimum reduziert werden.

Dies gilt sogar für so kleine «genetische Belastungen», wie sie durch Uhren mit den bisher fast ausschließlich verwendeten Radiumleuchtfarben erzeugt werden. Viele Schätzungen und Untersuchungen haben ergeben, dass die genetische Strahlenbelastung durch die Uhr etwa 1 bis 3 % des überall vorhandenen Strahlungsuntergrundes beträgt, und dass diese Zunahme die natürliche Mutationsinzidenz um etwa 1 ‰ erhöht. Sie ist sehr klein, aber nicht ganz vernachlässigbar.

Die Erzeugung genetischer Schäden setzt eine durchdringende Strahlung voraus, damit die Keimzellen überhaupt erreicht werden können. Eine solche ist bei Radium 226 leider vorhanden. In unserer Firma haben wir aus diesem Grunde schon ab 1955 die jeweils erhältlichen, künstlich erzeugten Radionuklide auf ihre Eignung als Aktivator für Leuchtfarben untersucht. Auf Grund der bekannten Daten kamen Strontium 90, Thallium 204, Promethium 147, Kohlenstoff 14, Wasserstoff 3 (Tritium) und einige Transuranelemente in Frage. Sie alle, außer vielleicht Strontium 90, weisen einen absolut vernachlässigbaren Anteil durchdringender Strahlung auf, so dass mit einer genetischen Gefährdung nicht zu rechnen ist.

Einige Kandidaten scheiden bei näherer Betrachtung aus. Strontium 90 gehört mit Radium 226 zu den Radionukliden mit höchster Radiotoxizität. Leuchtfarben auf dieser Basis bedeuten keinen Fortschritt, ja wir schätzten, dass die Gefahr bei der Verarbeitung noch größer sei als bei Radiumleuchtfarben und haben sie deshalb nie an die Uhrenindustrie geliefert.

Einige Unfälle mit solchen Leuchtfarben haben diese

Auffassung bestätigt, und in der Folge hat die «Federation suisse des associations de fabricants d'horlogerie» (F. H.) die betreffenden Leuchtfarbenhersteller und die Uhrenfabrikanten angewiesen, diese Leuchtfarben nicht mehr zu verwenden.

Ferner fällt Kohlenstoff 14 außer Betracht, da der Preis nicht tragbar ist. Thallium 204 fällt ebenfalls aus, da es keine Vorteile gegenüber dem preislich viel günstigeren Promethium 147 bietet. Auch die Verwendung gewisser Transuranelemente bei der Leuchtfarbenherstellung ist eine reine Frage der Erhältlichkeit und Wirtschaftlichkeit. Praktisch kommen deshalb nur noch die Leuchtfarben auf der Basis von Radium 226, Tritium und Promethium 147 in Frage.

Sie wurden bisher fast ausschließlich verwendet und können, mit **Ausnahme von Deutschland** auch weiterhin verwendet werden, allerdings unter Beachtung einer oberen Grenze der Radiumaktivität pro Uhr. Die Federation Horlogere (F. H.) ist nach einer gründlichen Prüfung der bekannten Strahlenschutzvorschriften in allen übrigen Ländern zur Auffassung gelangt, dass 0,1 Mikrocurie Ra 226 pro Uhr im Mittel für eine Produktionsserie zugelassen sein sollte, wobei einzelne Uhren bis 0,15 Mikrocurie aufweisen dürfen («Projet des normes concernant la radioactivite des montres a cadrans luminescents pour l'industrie horlogere Suisse», vom März 1962). Diese Aktivitäten genügen, um eine Uhr dermassen mit Radiumleuchtfarbe zu versehen, dass sie bequem nachts gelesen werden kann. Offizielle Kontrollen werden keine verlangt. Besondere Formalitäten existieren nicht. Durch relativ einfache Anweisungen der Leuchtfarbenlieferanten an die Verarbeiter lässt sich die Aktivität im zugelassenen Rahmen halten.

Anders ist die **Situation in Deutschland**. Dort ist in Anlehnung an die Direktiven der «Euratom» eine Strahlenschutzverordnung in Kraft, die seit Anfang dieses Jahres auch auf Uhren angewendet wird. Entsprechend dieser Verordnung ist die Verwendung von Radiumleuchtfarben auf Uhren praktisch nicht mehr möglich, da die zugelassenen Aktivitäten kaum eine genügende Helligkeit ergeben.

Die F. H. hat Schritte auf diplomatischer Ebene unternommen, um die Inkraftsetzung dieser Vorschriften bezüglich Radiumuhren auf den 3. Juli dieses Jahres zu verschieben zur Erleichterung der Umstellung. Eine Antwort steht noch aus.

Jedenfalls besteht in Deutschland eindeutig die Absicht, die Radiumleuchtfarben zu unterdrücken, und es ist zu erwarten, daß die anderen der «Euratom» angeschlossenen Länder im Laufe der nächsten Jahre eine ähnliche Haltung einnehmen werden. In den USA hingegen sind Radiumuhren mit der oben erwähnten Aktivität ohne jegliche Formalitäten zugelassen.

Die Bestrebungen, die Radiumleuchtfarben zu ersetzen, sind gerechtfertigt.

Radium 226 gehört zu den Radionukliden mit sehr hoher Radiotoxizität. Ein Anteil durch dringender Gammastrahlung bedeutet eine gewisse, wenn auch fast vernachlässigbare genetische Gefährdung für die Bevölkerung (diese Gefährdung ist etwa vergleichbar mit

der theoretischen Gefahr, einige hundert Meter höher über Meer zu leben, da die Zunahme an kosmischer Strahlung etwa dieselbe genetische Strahlenbelastung darstellt).

Tritiumleuchtfarben

Diese neuen Leuchtfarben scheinen im Moment alle Probleme zu lösen. Sie sind in allen Ländern zugelassen und sind auch unseres Erachtens die ideale Leuchtfarbe der Zukunft. Tritium gehört zu den Radionukliden niedriger Radiotoxizität. Das Durchdringungsvermögen seiner Strahlung ist so gering, daß die Oberfläche der geschlossenen Uhr als strahlungsfrei bezeichnet werden kann.

Leider aber sind hier die technischen Schwierigkeiten bei der Herstellung der Leuchtfarbe am größten. Damit die Betastrahlen des Tritiums mit ihrer sehr kleinen Reichweite die Zinksulfidkristalle erreichen, muß tritiumhaltiges Material in sehr dünner Schicht auf die Oberfläche dieser Kristalle gebracht werden. Dieses Material muß pro Gramm Aktivitäten der Größenordnung 100 Curie Tritium enthalten. Dabei absorbiert es unter seiner eigenen Strahlung pro Gramm und Sekunde etwa 1000 erg (d. h. 1 Million rad pro Tag). Die Anforderungen an die Strahlungsstabilität sind so mit ungeheuer.

Auf Grund der Erfahrungen bei der Entwicklung dieser Leuchtfarben und der Prüfung sämtlicher erhältlicher Tritiumleuchtfarben muß darauf geschlossen werden, daß allen Anstrengungen bisher noch kein genügender Erfolg beschieden war. Alle zeigen Helligkeitsabnahmen von 40–70 % pro Jahr bei Helligkeitsstufen, wie sie üblicherweise auf Armbanduhren verwendet werden.

Abgesehen davon, daß der Preis bedeutend höher ist als derjenige von Radiumleuchtfarben, bestehen leider auch sehr komplizierte Bescheinigungs- und Kontrollvorschriften, vor allem bezüglich der Ausfuhr von Uhren mit Tritiumleuchtfarben nach den USA. Es braucht gegenwärtig Pioniergeist, um sich durch diesen Formularwald zu kämpfen. Der Hersteller der Leuchtfarbe muß seine Produkte von der «US Atomic Energy Commission» (AEC) vom Standpunkt des Strahlenschutzes aus begutachten lassen. Auch der Importeur von Uhren mit Tritiumleuchtfarbe in den USA muß im Besitze einer AEC-Lizenz sein. Diese Lizenz verpflichtet ihn dazu, mit jeder eingehenden Sendung eine Bescheinigung darüber beizubringen, daß der Hersteller gewisse Qualitätskontrollen an Cadran und Zeigern durchgeführt hat. Die Herkunft der Tritiumleuchtfarben auf den Uhren der einzelnen Sendungen muß vom Hersteller über den Setzer und den Uhrenfabrikanten bis zum Importeur lückenlos bescheinigt werden, und über die verwendeten Mengen Tritium muß Buch geführt werden. Die Qualitätskontrolle selber erstreckt sich auf die Haftfestigkeit der Leuchtfarbe auf Zifferblatt und Zeiger und auf die Wasserlöslichkeit des radioaktiven Materials in der Form gesetzter Leuchtfarbe. Eine Bescheinigung über ähnliche Qualitätskontrollen wird in Deutschland und Frankreich verlangt, doch sind dort anscheinend die Formalitäten einfacher.

Promethium-147-Leuchtfarben

Die Leuchtfarben auf der Basis des Spaltproduktes Promethium 147 wurden in der Schweiz bisher kaum angeboten, sind aber durch die erwähnten deutschen Strahlenschutzvorschriften in letzter Zeit in den Vordergrund gerückt. Durch diese Vorschriften werden einerseits die Radiumleuchtfarben unterdrückt, andererseits die Promethiumleuchtfarben eher bevorzugt. Ihre Herstellung und Verarbeitung bietet keine technischen Schwierigkeiten. Der Helligkeitsverlust ist hauptsächlich bestimmt durch die radioaktive Halbwertszeit von 2,6 Jahren des Promethiums 147, d. h. die Helligkeit geht auf die Hälfte in 2,6 Jahren, auf einen Viertel in 5,2 Jahren und einen Achtel in 7,8 Jahren usw. zurück.

Sie sind also in dieser Beziehung bedeutend besser als die Tritiumleuchtfarben des gegenwärtigen Entwicklungsstandes. Da Promethium 147 bedeutend billiger ist als Radium und Tritium, ist es noch einigermaßen wirtschaftlich, auch wenn die Anfangshelligkeit so hoch gewählt wird, daß z. B. ein Achtel davon (nach sieben bis acht Jahren) eine zur Ablesung ausreichende Helligkeit ergibt. Leider sind Promethium-147-Leuchtfarben in den USA ausdrücklich verboten. Die Ausfuhr von Uhren mit solcher Leuchtfarbe nach den USA wäre zur Zeit juristisch gesehen dasselbe Vergehen, wie seinerzeit die Ausfuhr von Uhren mit Strontium 90-Leuchtfarbe. Vom Standpunkt des Strahlenschutzes hingegen sind Promethiumleuchtfarben unvergleichlich günstiger als Radium- und Strontiumleuchtfarben. Promethium 147 gehört zur Klasse der Radionuklide mittlerer Radiotoxizität und weist keine durchdringende Strahlung auf, die eine genetische Gefährdung bedeuten könnte. Das an sich unverständliche Verbot der Promethium-147-Leuchtfarbe in den USA geht auf die geschichtlich bedingte Trennung der Aufsicht über künstlich erzeugte und natürlich radioaktive Stoffe zurück. Die künstlich erzeugten, wie Tritium, Strontium 90, Promethium 147, unterstehen der sehr strengen, zentralen Kontrolle der «US Atomic Energy Commission»; die natürlich radioaktiven Stoffe, wie Radium, Mesothorium, Polonium, dagegen unter stehen einer uneinheitlichen Kontrolle der Behörden in den einzelnen Staaten.

Aus dieser Darlegung geht hervor, daß keine der erwähnten Leuchtfarben nur Vorzüge vereinigt. Den Herstellern von Leuchtfarbe fällt die Aufgabe zu, eine Tritiumleuchtfarbe von ausreichender und gleichzeitig genügend stabiler Helligkeit zu entwickeln. An Anstrengungen in dieser Richtung fehlt es in der Schweiz nicht. Bedeutende Fortschritte wurden bereits erzielt³. In absehbarer Zeit dürfte die Aufgabe, Uhren mit selbstleuchtenden Zeichen ohne jegliche radioaktive Strahlung herzustellen, gelöst sein. Die Verwendung von Radium- und Promethiumleuchtfarbe, je nach dem Bestimmungsland der Uhr, muß die Zwischenzeit überbrücken.

³ Anmerkung der Redaktion Swiss Watch: Gewisse Uhrenfabrikanten verwenden bereits Tritiumleuchtfarben zu ihrer vollen Zufriedenheit.

Tritium

The Swiss Watch D (N. N. o. J.) ca. 1963

Radium-Leuchtzifferblätter für Taschenuhren sollen verboten werden

Der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie wurde von der Sektion für Strahlenschutz des Eidg. Gesundheitsamtes über die schweizerischen Verhältnisse berichtet:

In der Schweiz ist die Sektion für Strahlenschutz seit längerer Zeit in Kontakt mit der «Federation Horlogere» (FH), um die Radioaktivität der Leuchtzifferblätter im Hinblick auf die kommende eidgenössische Strahlenschutzverordnung zu normieren...

Die wissenschaftlichen Unterlagen für die anzustellenden Überlegungen stammen zum größten Teil von Prof. J. Joyet (Zürich).

Der Entwurf für die schweizerischen Vorschriften ist zur Zeit fertig ausgearbeitet, und er wurde bereits der OECE vorgelegt, damit dieselben Normen international anerkannt werden. Für Leuchtzifferblätter, die mit radiumhaltiger Leuchtfarbe aktiviert sind, wird eine **Aktivität von 0,1 Mikrocurie pro Uhr gestattet**.

Bei **Taschenuhren** ist die Situation in bezug auf die Strahlenbelastung des Trägers deshalb viel ungünstiger, weil die Uhr unmittelbar am Körper in der Nähe der Keimdrüsen getragen wird und weil zudem das Zifferblatt meist gegen den Körper gekehrt ist. Nach den Erhebungen von Prof. Joyet beträgt die Strahlenbelastung der Keimdrüsen des Trägers oder der Trägerin einer **Armbanduhr** im Durchschnitt etwa sieben Milliröntgen pro Jahr. Für Träger von Taschenuhren mit radiumhaltigen Leuchtzifferblättern liegt sie um ein Mehrfaches höher. Die Verwendung von radiumhaltiger Leuchtfarbe für Taschenuhren soll daher auch in den schweizerischen Vorschriften verboten werden.

Außer dem Radium kommt für Leuchtfarben heute in erster Linie das viel harmlosere **Tritium** in Betracht:

Uhren, die mit tritiumhaltiger Leuchtfarbe versehen sind, geben nach außen überhaupt keine messbare Strahlung ab, da das Tritium nur eine sehr weiche Bestrahlung mit einer Energie von 0,018 MeV emittiert, welche durch das Uhrglas vollkommen aufgehalten wird. Die radiumhaltigen Leuchtfarben sollen nach und nach vollständig ausgeschaltet werden.

Dies gilt vor allem auch für diejenigen Anwendungen, wo die Leuchtfarbe nicht durch ein Glas abgedeckt ist, sondern direkt berührt kann, wie es zum Beispiel bei den Leuchtmarken an Bussolen, Funkgeräten u. a. der Fall ist.

Der Leuchtstoff Trilumin und seine Verwendung

Beilage zur deutschen Uhrmacher-Zeitschrift Nr. 9/1965

Trilumin ist das Warenzeichen eines selbstleuchtenden Leuchtstoffes. Seine Anwendung ist den üblichen radioaktiven Leuchtpigmenten ähnlich, unterscheidet sich jedoch in folgenden Eigenschaften:

Es ist strahlungsunschädlich. Die Energie des verwendeten Isotops ist so gering, daß sie innerhalb des Leuchtstoffes absorbiert wird. Trilumin-Leuchtstoffe können auch in sehr hohen Leuchtdichten hergestellt werden.

Diese Leuchtstoffe haben zu gleich phosphoreszierende Eigenschaften, d. h. wirkt Tages- oder Kunstlicht auf sie ein, so wird Lichtenergie aufgenommen und im Dunkeln bei Aufrechterhaltung ihrer bleibenden, eigenen Lichtenergie langsam wieder abgegeben. Diese zusätzliche Leuchtwirkung überbrückt die Anpassungszeit des Auges, besonders bei Leuchtstoffen mit niedriger eigener Leuchtdichte. Dies ist beim häufigen Wechsel zwischen Hell und Dunkel vorteilhaft. Der primäre Energieträger, das überschwere Wasserstoffisotop Tritium, hat eine Halbwertszeit von 12,26 Jahren, d. h. in $12\frac{1}{4}$ Jahren ist die anregende Energie auf die Hälfte zurückgegangen.

Bei der Herstellung der Trilumin-Leuchtstoffe werden Leuchtpigmente (Zinksulfid oder Zinkcadmiumsulfid) verwendet, die auch phosphoreszierende Eigenschaften haben.

Zur Vermeidung von Zersetzungserscheinungen (das Leuchtpigment wird grau) ist der Leuchtstoff vor Feuchtigkeit zu schützen. Das geschieht durch die Wahl eines entsprechenden Bindemittels. Daher sind Lacke zu verwenden, welche nur Spuren von Feuchtigkeit aufnehmen. Die Lösungsmittel und Weichmacher müssen neutral sein. Bei anderen Bindemitteln ist darauf zu achten, daß neben der geringen Wasseraufnahme der verwendete Kunststoff keine sauren Bestandteile abspaltet, da Säuren den Leuchtstoff ebenfalls zerstören. Emulsionsbinder sollten nicht verwendet werden, da diese eine zu hohe Feuchtigkeitsaufnahme aufweisen. Wasserglasbinder sind wegen der hohen Alkalität für Leuchtstoffe ungeeignet.

Wegen der Schutzvorschriften werden sich die Leuchtstoffe aus dieser Gruppe weiter einführen.

Die Uhren mit Leuchtausstattung

N. N. o. J. ca 1965

Die **Uhren mit Leuchtausstattung** sind ein heikles Problem geworden. Zahlreiche Länder haben unterschiedliche Anordnungen erlassen über den Verkehr mit radioaktiven Stoffen.

Bis **etwa 1950 (ab 1930)** erfolgte die Leuchtausstattung hauptsächlich **Radium 226**, das zur Leuchtanregung des Zinksulfids verwendet wurde. **Mesothorium I** (Radium 228) und Radiothorium (Thorium 228) wurden seltener angewendet. Ihre α -Teilchen bewirken Lumineszenz-Anregung, und diese werden von der Leuchtfarbe absorbiert; jedoch **dringen die von Zerfallsprodukten ausgesandten β -Strahlen durch das Uhrglas nach außen**.

Seit **ab 1950** billige Spaltprodukte des Uran zur Verfügung stehen, wurde aber auch **Strontium 90-Yttrium 90** benutzt, dessen harte β -Strahlen **Handgelenkschäden** verursachten, was zum Verbot für Leuchtzifferblätter führte.

Nur für Spezialuhren wird Radium 226 in Ausnahmefällen verwendet; in der Schweiz muß der Erwerber einer solchen Uhr – erlaubt bis 1,5 mCi (Mikrocurie) – wenn sie **nicht am Handgelenk** getragen wird – mit einer Unterschrift bestätigen, daß er vom Inhalt eines vom Eidg. Gesundheitsamt genehmigten Merkblattes Kenntnis genommen hat. In diesem Merkblatt ist die Aktivität der Uhr festgehalten, und es wird empfohlen, die Uhr nur bei besonderen Tätigkeiten zu tragen, für die sie bestimmt ist.

Die unterschiedliche Behandlung von Taschen- und Armbanduhren in den Gesetzen für die Leuchtausstattung ergibt sich dadurch, daß die **Taschenuhren** in der Nähe der Hüfte getragen werden, und zwar mit dem Leuchtzifferblatt gegen den Körper. Es ist dann möglich, daß die radioaktive Strahlung im Laufe der Zeit eine schädliche genetische Wirkung hervorruft.

Armbanduhren werden jedoch so getragen, daß das Leuchtzifferblatt vom Körper abgewandt ist; außerdem werden die Strahlung durch die Stahlplatte abgeschwächt, die sich zwischen Zifferblatt und Handgelenk befindet.

Handelsüblich werden gegenwärtig **Promethium** und **Tritium** benutzt, die wesentlich schwächere Nuklide sind. Immerhin sind auch sie noch stark genug, um beispielsweise Einfuhranzeigen mit Angabe der Aktivität – in Millicurie – notwendig machen.

Während Uhren mit radioaktiven Stoffen **mit der Post befördert werden dürfen**, dürfen Uhrenzeiger mit radioaktiver Leuchtmasse – da sich dann ihre Wirkung durch die Menge der Zeiger vervielfacht – nur dann von der deutschen Post befördert werden, wenn die Sendung höchstens 1 mCi Tritium, 1 mCi Promethium 147 oder 0,0001 m Ci Radium 226 enthält!

Beim Uhrmacher ist gleichfalls Strahlengefährdung möglich, wenn größere Mengen Leuchtzeiger aufbewahrt werden; und die zuständigen Gewerbeaufsichtsämter sind entsprechend vorsichtig. Es sollen **nicht mehr als 20 Paar Leuchtzeiger** auf Lager gehalten werden, ihr

Aufbewahrungsort sollte von den normalen Arbeitsstellen weit entfernt sein, um jede Dauerbestrahlung auch im ungünstigsten Fall auszuschließen.

Obwohl der Uhrmacher selten oder gar nicht in die Lage kommt, entsprechende Messungen vorzunehmen, mögen die einschlägigen **Maßeinheiten** angegeben sein:

- Das **Curie** ist das Maß der Radioaktivität. Das Millicurie ist der 1000. Teil eines Curie. 1 Curie ist dann gegeben, wenn in einer radioaktiven Substanz 37 Milliarden Atomkernzerfälle in jeder Sekunde stattfinden. Die Radioaktivität von 1 Gramm Radium entspricht etwa 1 Curie.
- Das **Röntgen** ist eine physikalische Einheit der Menge energiereicher Ladung, beispielsweise der Röntgen- oder Gammastrahlung. Das Milliröntgen ist der 1000. Teil eines Röntgen.

Man nennt eine energiereiche Strahlung auch ionisierende Strahlung. Dabei versteht man unter Ionisation einen Vorgang, bei dem unter der Strahleneinwirkung Elektronen von den äußeren Schalen der Atome gelöst werden und dadurch Ionen, d. h. geladene Atome oder Moleküle entstehen.

Wenn in einem Kubikzentimeter Luft unter Normalbedingungen etwa 2 Milliarden Atome der darin befindlichen Gase solche Ionisation erlitten haben, hat etwa die Strahlenmenge von einem Röntgen eingewirkt.

600...800 Röntgen bewirken als Ganzkörperbestrahlung den Tod des Menschen durch Strahlenkrankheit.

Heute wird der Uhrmacher kaum noch wie früher Leuchtzeiger neu mit Leuchtfarbe ausfüllen! Die Leuchtmasse wurde mit Bindemittel angerührt und von der Unterseite mit einem Glasstäbchen in die Skelettzeiger gestrichen. Zu dick gewordene Paste mußte mit dem Verdünnungsmittel wieder geschmeidiger gemacht werden.

Bequemer und einfacher – auch billiger – ist es, neue Leuchtzeiger aufzusetzen, zumal sie viel schnellere Arbeitsweisen ermöglichen: man braucht nicht erst warten bis die Leuchtmasse getrocknet ist, sondern kann die Zeiger sofort aufsetzen und damit die Uhr fertig aus der Hand legen.

Tritium-Leuchtfarben – Herstellung und Verwendung

Kamil Krejci, **Radium Chemie** A. Zeller&Co., Taufen, o. J. ca. 1968

Nach den Statistiken des Eidg. Gesundheitsamtes über die schweizerische Ein- und Ausfuhr von radioaktiven Stoffen figuriert die Leuchtfarbenindustrie als größter Verbraucher von Radioisotopen. Die Firma **Radium-**

Chemie, welche, auch weltweit betrachtet, zu den führenden Produzenten von radioaktiven Leuchtfarben gehört, spielte eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung von radioaktiven Leuchtfarben und gilt als Hauptlieferant der schweizerischen Uhrenindustrie. Welche Probleme eine solche Produktion mit sich bringt und was für technische Einrichtungen dazu erforderlich sind, behandelt der folgende Artikel. Wir hoffen, daß er dem Techniker und anderen Interessenten nützlich ist und zudem Anregungen gibt. Leuchtfarben in der Praxis sinnvoll einzusetzen.

Lumineszenz, Radiolumineszenz

Lumineszenzerscheinungen, denen wir praktisch jeden Tag vor dem Bildschirm oder beim Ablesen von Weckern und Armbanduhren in der Dunkelheit begegnen, sind in ihrem Grundprinzip für den Laien noch zu wenig bekannt. Was versteht man unter Lumineszenz?

Lumineszenz ist eine durch Energiezufuhr verursachte Lichtemission, bei der im Gegensatz zur Temperaturstrahlung, keine Wärmeentwicklung entsteht. Weil das Licht eine Energieform ist, muß jedem Stoff der als Lichtquelle dienen soll, Energie in irgendeiner Weise zugeführt werden. Bei konventionellen Lichtquellen dient als Energiezufuhr eine Temperaturerhöhung. Für die Lumineszenzquellen unterscheiden wir, je nach Energieart

- **Kathodolumineszenz**, wenn die Erregung durch Kathodenstrahlung erfolgt;
- **Photolumineszenz**, im Falle der Erregung durch Licht; weiter
- **Chemielumineszenz**,
- **Biolumineszenz**,
- **Elektrolumineszenz**, und als besondere Art die
- **Radiolumineszenz**, Radiolumineszenz ist eine Art Lumineszenzerscheinung, bei der die Erregung durch radioaktive Strahlen erfolgt.

Interessanterweise ist die technische Anwendung der Radiolumineszenz der erste industrielle Einsatz der Lumineszenzstoffe (Phosphore) und gleichzeitig der erste Einsatz der Radioaktivität

Radioaktive Leuchtfarben

Eine radioaktive Leuchtfarbe ist ein mechanisches Gemisch eines Phosphors mit einem radioaktiven Element, dessen Strahlung ein dauerndes Leuchten des Phosphors erzeugt.

Eine breite Anwendung haben radioaktiv Leuchtfarben gefunden indem Zeiger und Ziffern von Uhren und Weckern markiert werden, um die Ablesbarkeit in der Dunkelheit zu ermöglichen.

Die schweizerische Uhrenindustrie ist auch der größte Verbraucher von radioaktiven Leuchtfarben, obwohl sich, besonders in letzter Zeit, ein breites Feld von neuen Applikationen entwickelt hat. In der Flugzeug-, Kraftfahrzeugindustrie und in der Schifffahrt dienen die Leuchtfarben zur Markierung von Bordgeräten. Navigationsgeräten, sonstigen Meßgeräten, Schaltern,

Kompassen und Armaturen, für Signaleinrichtungen, Wegweiser und zur Bezeichnung von Sicherheitseinrichtungen.

Weitere technische Anwendungen haben die radioaktiven Leuchtfarben als Kalibrierungsquellen in photometrischen Einrichtungen, Vergleichsquellen in Lichtmeßgeräten und Aktivierungsquellen von Photozellen.

Auswahl von Radionukliden

Je nach Anwendungsgebiet wählt man von der ganzen Reihe natürlicher und künstlicher Radionuklide solche aus, die den Anforderungen der Technik und des Strahlenschutzes genügen.

Die Entwicklung der letzten 50 Jahre verlief von ursprünglich radiumaktivierten (²²⁶Ra) Leuchtfarben über promethiumaktivierten (¹⁴⁷Pm) zu tritiumaktivierten (³H), welche sich in technischer und strahlenhygienischer Hinsicht als die geeignetsten Produkte behauptet haben.

Als grundlegende Kriterien für die Auswahl von Radionukliden und deren Form für die radioaktiven Leuchtfarben gelten:

- a. Lumineszenz-Intensität und -Dauer die durch Menge, Energie und physikalische Halbwertszeit des verwendeten Radionuklides bedingt sind.
- b. Strahlenhygienische Parameter des verwendeten Radionuklides und seiner Form die einerseits für das Ausmaß der externen Strahlenbelastung maßgebend sind, andererseits bei eventueller Inkorporation durch das Stoffwechselverhalten die Ausscheidung bzw. Fixierung des verwendeten Radionuklides im Körper beeinflussen, was zur Abschätzung der Strahlendosen dient.
- c. Stabilität, Verarbeitungsfähigkeit und Resistenz gegenüber Außeneinflüssen, die durch die chemische Form und spezielle Behandlungen bestimmt sind.

Die Tatsache daß heute in der Uhrenindustrie mehr als 98% Tritium Leuchtfarben verwendet werden (1,5 Promethium, 0,1% Radium) spricht für sich selbst.

Tritium-Leuchtfarben

Das künstliche Radionuklid Tritium (³H) hat als der weichste Betastrahler (max. Energie 18,5 keV, mittlere Energie 5,7 keV) außerordentlich günstige strahlenhygienische Eigenschaften.

Seine Durchdringtiefe im menschlichen Gewebe beträgt nur wenige tausendstel Millimeter, was die Wirkung der Außenbestrahlung praktisch auf Null setzt. Sein biologisches Verhalten im menschlichen Körper ist sehr günstig (die Hälfte der aufgenommenen Aktivität wird **in 10 Tagen ausgeschieden**).

Tritium wird im Reaktor durch die Neutronen-Bestrahlung von Lithium erzeugt und in sehr reiner Form gewonnen.

Bis heute existieren mehr als 30 verschiedene Methoden zur Herstellung von tritiumaktivierten Leuchtfarben. Stabilität, Lichtausbeute pro Aktivitätseinheit und vor allem die strahlenhygienischen Parameter in bezug auf die

verwendet chemische Form der Tritium-Verbindung variieren von Methode zu Methode sehr stark. Die Firma Radium-Chemie hat in mehr als 12-jähriger Forschungsarbeit eine hochstabile, strahlenhygienisch einwandfreie und technisch ausgeglichene Form der Tritium-Verbindung entwickelt.

Der aktive Tritiumträger ist ein kombiniertes, hochvernetztes Kopolymerisat auf der Basis von Polystyrol mit sehr hoher spezifischer Aktivität, welcher im Gemisch mit geeigneten Phosphoren eine maximale Lichtausbeute von 0,15 mcd/mCi erzielt.

Verfahrenstechnik

1. Phosphore

Zur Herstellung der radioaktiven Leuchtpigmente werden als Phosphore kristalline Stoffe verwendet, meistens Zinksulfide und Zinksilikate, die mit Spuren von schweren Metallionen aktiviert sind. Die Aktivierung mit Metallsalzen ist eine Voraussetzung für die Lumineszenzfähigkeit der genannten Stoffe und hat mit der Energiezufuhr durch ein Radionuklid nichts zu tun. Nur speziell behandelte Phosphore mit besonders guten Eigenschaften in bezug auf Sensibilität zur Betastrahlung des Tritiums, Phosphoreszenz, Lichtbeständigkeit, Größe, Form und Regelmäßigkeit der Körner sind einsatzfähig.

Eingefärbt werden die Phosphore mit organischen Farbstoffen, wodurch eine breite Farbskala entsteht. Diese Einfärbung bedingt allerdings eine Einbuße an Helligkeit, da alle Phosphore nur in reiner, unverfärbter Form die maximale Lichtausbeute aufweisen.

2. Tritium

Tritiumgas, welches von den Lieferanten in speziellen Stahlbehältern in Mengen von 1000–10000 Ci geliefert wird (400 ml–4000 ml Tritium-Gas) wird mittels Toepler-Pumpe umgepumpt und in metallischen Behältern als Urantritid UT_3 gespeichert.

Eine halbautomatische Vakuumanlage sorgt für Hochvakuum auf der ganzen Apparatur und dient zur Reinigung des auf Uran gebrachten Tritiums.

3. Hydrierungsprozess

Im Prinzip unterscheidet sich eine Hydrierung mit Tritium-Gas nicht von einer Hydrierung mit inaktiven Wasserstoff. An die Präzision der katalytischen Hydrierung (Tritierung) werden jedoch wesentlich größere Anforderungen gestellt und die Arbeitsbedingungen sind erschwert durch Beachtung der Vorschriften des Strahlenschutzes.

Die eigentliche Synthese ist eine partielle katalytische Hydrierung (Tritierung) eines Kohlenwasserstoffes mit dreifacher Bindung (Phenylacetylen) zu Kohlenwasserstoff mit Doppelbindung (Styrol) und nachträglicher Hochvakuumdestillation, welche zur Reinigung und Trennung des Produktes aus dem Hydrierungsgemisch dient.

Gaschromatographische Kontrollen nach durchgeführter Hydrierung zeigen die ersten Hinweise für die Qualität zukünftiger Tritiumpigmente. Das synthetisierte, hochtritierte Monomer wird mit speziellen Zusätzen im

geschlossenen System polymerisiert weiter in organischen Lösungsmitteln gelöst und auf die Zinksulfidkristalle gebracht. Ein Muster dieses Leuchtpigmentes wird für das Kontrolllabor vorbereitet.

4. Kontrollmethoden

Verschiedene Kontrollmethoden ermöglichen eine schnelle Bewertung der Qualität des erzeugten Pigmentes:

- Helligkeitsausbeute in Pulverform und in gestrichener Form durch Kalkulation und Bestimmung der spezifischen Aktivität des Pigmentes mittels totaler Verbrennung und photometrischer Bestimmung der Leuchtdichte.
- Resistenz des Anstriches durch den Lichtbeständigkeitstest unter tropenähnlichen Bedingungen (Sonnenstrahlung, Temperatur, Feuchtigkeit); Resistenz gegen korrosive Mittel und Temperaturschwankungen, Haftfestigkeit von Anstrichen mit verschiedenen Lacken.
- Löslichkeit des Tritiums im Wasser.
- Verarbeitungsfähigkeit, welche statistisch mit den gebräuchlichen Setzhilfsautomaten Stylo und Luxomat getestet wird.
- Erst nach längerer Zeit kann eine Aussage über die Stabilität gemacht werden, welche durch die Messung des Leuchtdichteabfalles des Pigmentes in Pulverform und in gestrichener Form bestimmt wird.

Erfahrungswerte über Jahre zeigen, daß bei einer Erfüllung der Normen an Sofortkontrollen auch die Anforderungen an Dauerkontrollen eingehalten werden.

Die Prüfmuster werden klassiert und während längerer Zeit als Referenzmuster gelagert. Erst nach Erfüllung dieser Prüfungsbedingungen erteilt das Kontrolllabor die Freigabe zum Verkauf. 90% der Bestellungen werden innerhalb von 24 Stunden ausgeliefert, was eine einwandfreie Organisation, Vorausplanung und Markterfahrung verlangt.

5. Lacke

Einen nicht weniger bedeutenden Zweig der Produktion stellt die Herstellung der Bindemittel und Verdüner dar.

Diese werden je nach Wunsch und Applikationsart mitgeliefert. Man unterscheidet die Lacke nach der Verarbeitungsmethode (Styrolacke, Maschinenlacke, Handlacke), nach dem zu belegenden Objekt (Zeigerlacke, Zifferblattlacke, Lacke zum Auftragen auf große Flächen) und nach der Beschaffenheit des Objektes (Metall, Plastik und Karton).

Die Firma Radium-Chemie spielt somit auch die Rolle eines kleinen Lackbetriebes mit allen analytischen Aufgaben, jedoch mit unvergleichbar höheren Risiken in bezug auf den Anwendungsbereich.

Klassifizierung der Qualitäten und Farbnuancen der Tritium-Leuchtpigmente

Die Firma Radium-Chemie liefert Tritium-Leuchtpigmente mit folgenden Werten:

| Qualität | Spezifische Leuchtdichte* | | |
|----------|---------------------------|---|-----|
| | Aktivität mCi/g | $\mu\text{cd}/\text{cm}^2$ $\mu\text{cd}/\text{g}$ | |
| 2 | 40 | 0,32 | 6,3 |
| 3 | 100 | 0,80 | 16 |
| 4 | 160 | 1,25 | 25 |
| 5 | 220 | 1,75 | 35 |
| 6 | 320 | 2,50 | 50 |
| 7 | 400 | 3,15 | 63 |
| 8 | 500 | 4,00 | 80 |
| 9 | 600 | 4,80 | 96 |
| 10 | 750 | 5,60 | 112 |

* 1 mcd = 10^{-6} cd, 1 cd ist 1/60 der Lichtstärke, die 1 cm^2 Oberfläche des schwarzen Körpers bei der Temperatur des erstarrenden Platins senkrecht zur Oberfläche besitzt.

Die oben aufgeführten Werte gelten für ungefärbtes Zinksulfid (ZnS natur). Jegliche Einfärbung des Pigmentes bewirkt eine Abschwächung der Helligkeit. Diese ist in gestrichener Form geringer als beim Pulver.

Die relativen Helligkeitswerte in Prozenten für verschiedene Einfärbungen in gestrichener Form zeigt nächste Tabelle:

| | |
|----------------|------|
| ZnS (natur) | 100% |
| gelb-grün (EZ) | 88% |
| blau-grün (HZ) | 60% |
| grün (G-2) | 72% |
| gelb (Y-0,5) | 63% |
| blau (B-2) | 55% |
| orange (O-2) | 20% |
| rot (R-2) | 15% |
| weiss (W) | 75% |

Verarbeitung

Die Verarbeitung der Leuchtmassen erfolgt je nach Objekt und Stückzahl durch Handauftrag, STYLO oder LUXOMAT. Größere Flächen werden mit speziellen Lacken durch Aufgießen belegt.

Mit dem STYLO können sehr sauber Punkte, feine Striche und kleine Zahlen aufgetragen werden. Der Streichstift funktioniert nach dem Prinzip einer Füllfeder mit pneumatischer Steuerung und auswechselbaren Düsen.

Für große Serien eignet sich die Zeller Lusomat-Druckmaschine, welche eine Variante des bekannten Siebdruckverfahrens darstellt. Sie ermöglicht präzisen Druck auf jedes Material, erzielt hohes Relief des Farbsauftrages, womit eine hohe Helligkeit gewährleistet wird. Dieses Relief resultiert aus einer Eigenentwicklung bei der Herstellung von Siebdruckschablonen.

Die Maschine arbeitet auch im Dauerbetrieb zuverlässig und die Handhabung ist sehr einfach. Es existieren handbetätigte, pneumatische und elektronisch gesteuerte Modelle. Die Siebdruckschablonen werden dem zu bedruckenden Objekt individuell angepaßt.

Die breite Auswahl von Produkten der Firma Radium-Chemie endet selbstverständlich nicht bei den Leuchtfarben und deren Verarbeitung. Alle speziellen Gebiete, welche die Verwendung von radioaktiven

Isotopen zur Lichterzeugung betreffen, werden in systematischer Forschung und auch als Kunden-Aufträge bearbeitet.

Ein Beratungsdienst der Firma hilft gerne jedes spezielle Problem zu lösen und ist bereit, alle Interessenten auf dem Gebiet des Strahlenschutzes im Zusammenhang mit radioaktiven Leuchtkörpern zuverlässig zu informieren. Wie in jedem Zweig der Nuklearindustrie, so gehören auch in der Leuchtfarbenindustrie die besten materiellen Einrichtungen strengste Kontrollen der Strahlenbelastung und der Kontamination von Personen und Umgebung zur Selbstverständlichkeit. Modernste Meßgeräte gewährleisten die Überwachung der Radioaktivität der Luft und des Wassers, aber auch die Bestimmung der internen Tritium-Kontamination von Personen.

Die kommerzielle Produktion von radioaktiven Leuchtfarben liefert der Radium Chemie die Basis, durch dauernde Forschung zur Erhöhung der Qualität und Umweltfreundlichkeit der Leuchtpigmente beizutragen.

Laufende Forschungsarbeiten zeigen aber auch, daß die mehr als 50-jährige Geschichte der Entwicklung der radioaktiven Leuchtfarben noch lange nicht abgeschlossen ist.

Ein Vortrag über das immer aktuelle Problem der Radioaktivität von Leuchtmassen wird von Herrn L. Chollet vom LSRH geboten (o. J., ca.1970) mit dem Titel :

Die Entgasung von Tritium durch Leuchtmassen

Unsere Leser interessieren sich bestimmt auch für dieses Problem, daß wir etwas ausführlicher darlegen wollen :

In technischer Hinsicht ist die Entgasung die Gewinnung eines Gases, das in einer Flüssigkeit oder in einem festen Körper enthalten ist. Der Sinn dieses Ausdruckes erfährt hier eine leichte Veränderung Er bezieht sich auf die plötzliche Freigabe eines Gases (hier dem Tritium), daß in einem komplexen festen Körper eingeschlossen ist (hier Leuchtmasse). Als Folge davon werden bestimmte Eigenschaften verändert (hier die Leuchtkraft oder Stärke der Leuchtstahlung) und die Zusammensetzung der umgebenden Luft erfährt eine Verwandlung, die für die darin lebenden Wesen gefährlich werden kann, wenn nicht beizeiten entsprechende Maßnahmen getroffen werden.

Zur Bekämpfung der gefährlichen Radioaktivität der in der Industrie und besonders in der Uhrenindustrie verwendeten Leuchtstoffe wurden strenge Vorschriften erlassen. Es ist deshalb wichtig, wie sie ausgelegt und befolgt werden. Dabei drängt sich eine genaue Kenntnis der Reaktionsvorgänge auf.

Gesamthaft sei betont, daß die Einteilung der Leuchtstoffe in gefährliche und unschädliche Materien falsch ist, denn die Gefahr schwankt von einer zur andern

und die Mittel zu ihrer Bekämpfung sind nach Anwendung mehr oder minder wirksam. **Die Gefahr hängt auch von der Verwendungsart dieser Stoffe ab.**

Das **Tritium** (sprich Tritiom) findet heute auf diesem Gebiete die weiteste Verbreitung. Der Referent erläutert unter welchen Bedingungen es unschädlich bleibt.

Das Tritium ist ein einfacher, radioaktiver Körper, der in reinem Zustand gasförmig ist. In ein phosphoreszierendes festes Material eingefügt, verlängert es dessen Strahlungsdauer. Andere Körper besitzen diese Eigenschaft ebenfalls. Dies sind das **Radium** und das **Prometheum**.

Die Stärke ihrer radioaktiven Strahlung bedingt die Verwendung von besonderen Abschirmungen, die mit den Gegebenheiten der Uhrentechnik nicht immer vereinbar sind.

Man weiß, daß die Leuchtkraft eines Körpers instabil ist und mehr oder weniger rasch abnimmt. Andererseits kann diese Leuchtkraft durch Bestrahlungen aktiviert werden bis zur Erreichung eines bestimmten Maximalwertes. Der Abbau beginnt, sobald die Aktivierungsquelle abnimmt oder verschwindet. Man konnte vermuten, daß die Abnahme der Leuchtkraft derjenigen der Radioaktivität des aktivierenden Körpers entspricht. Festgestellt wurde aber, daß dies nicht immer zutrifft. Gegenwärtig sind die meistverwendeten Leuchtmassen mit **Tritium** angereichert, dessen Periode (Zerfallsdauer, nach welcher die Radioaktivität um die Hälfte abgenommen hat) ungefähr **zwölf Jahre** beträgt. Die Abnahme der Leuchtkraft des Materials, dem es beigefügt wurde erfolgt aber bedeutend rascher als der radioaktive Zerfall des Tritiums selbst. Die Ursache dieses Phänomens ist darin zu suchen, daß die Leuchtmasse das eingeschlossene Tritium allmählich entweichen läßt. Das derart freigebende Gas wirft Probleme auf, die einer eingehenden Untersuchung bedürfen.

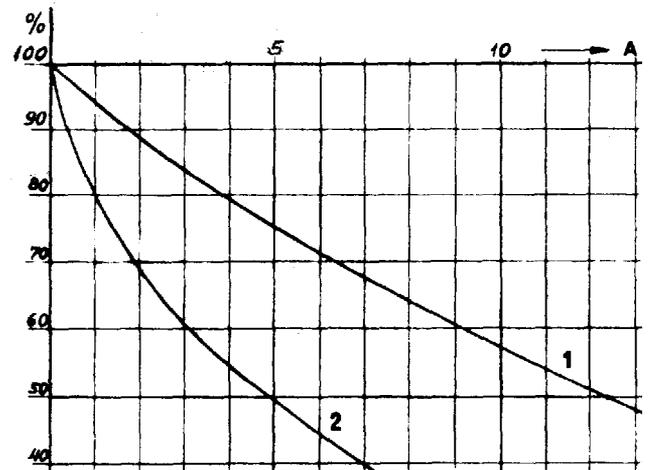
Die meistverwendete Leuchtmasse ist das **Zinksulfid**. Ohne ständige Erregung nimmt seine Leuchtkraft unregelmäßig ab, um nach ungefähr zwei Stunden praktisch auf Null zu gelangen.

Die Beifügung von Tritium verlängert diese Dauer beträchtlich, so daß sie sich über mehrere Jahre erstrecken kann.

Die Abbildung stellt die Abnahme von Tritiumaktivierten Stoffen in Funktion der Zeit dar. Die obere Kurve entspricht der theoretischen Abnahme der Radioaktivität von Tritium (Abbau um 50 % in 12,4 Jahren). Die untere Kurve entspricht der mittleren Abnahme der Leuchtkraft dieser Stoffe, die im LSRH durch Beobachtung zahlreicher Proben ermittelt wurde. Der Abbau um die Hälfte wird schon nach ungefähr fünf Jahren erreicht. Der Hauptgrund für diesen relativ raschen, aber praktisch noch annehmbaren Zerfall liegt im Austritt von gasförmigen Tritium, der als Folge eine Verminderung des verbleibenden Tritiums, also eine Verkleinerung der Aktivierung hat. Weil die Leuchtmasse in der Praxis mit Leim gemischt ist, um am Zifferblatt und den Zeigern zu haften, steht diese Entgasung auch im Zusammenhang mit der Trocknungsdauer.

Die Erscheinung ist anfänglich sehr betont, schwächt sich

nach ungefähr zwei Tagen ab, um sich dann auf annähernd 10% jährliche Verminderung zu stabilisieren. Es ist deshalb illusorisch, die Qualität einer Leuchtmasse einige Stunden nach dem Aufbringen ermitteln zu wollen.



Vergleich zwischen der radioaktiven Abschwächung des Tritiums (Kurve 1) und jener der Leuchtkraft des mit Tritium angereicherten Materials (Kurve 2). A = verflossene Jahre.

Einem ersten Irrtum würde man erliegen, wollte man diesen Stoff besonders gut einschätzen. Die Feststellung der Abnahme der Leuchtkraft nach einigen Tagen würde zum Zweiten Trugschluß führen, daß sie nach einigen Wochen «erlöschen» würde. Es ist daher notwendig, sich mit diesem Phänomen vertraut zu machen.

In einem Betrieb zum Setzen von Leuchtstoffen auf Zifferblätter nimmt die Freigabe von Tritium rasch größeren Umfang an und bedingt strenge Maßnahmen zur Gefahrenbehebung.

Das Öffnen der Materialfläschchen zeitigt die erste Gefahr, die Ausbreitung in der freien Luft eine weitere, gefolgt von einer dritten, die mit dem Trocknen zusammenhängt. In einer Werkstatt von 35 m³, in welcher gleichzeitig und ohne Schutzmaßnahmen 2000 Zifferblätter behandelt werden, die 7 Gramm Pulver benötigen, wäre die maximal zulässige Konzentration an Tritium in der Luft schon nach fünf Minuten erreicht. Dieser Gefahr begegnet man vorschriftsgemäß, indem man die Pulver in den Behältern mit wasserdichten Handschuhen behandelt, den Raum ausreichend entlüftet und die Zifferblätter und Zeiger zum Trocknen in einen anderen Raum bringt, der ebenfalls entsprechend entlüftet wird.

| Gebräuchliche Zeitmeßgeräte | Zugelassene Tätigkeiten | | | | | |
|-----------------------------------|-------------------------|----------|----------------|----------|-------------------------|----------|
| | Tritium | | Prometheum-147 | | Radium-226 ¹ | |
| | mittel | max. | mittel | max. | mittel | max. |
| am Arm getragen. | 5,0 mCi | 7,5 mCi | 0,10 mCi | 0,15 mCi | 0,15 mCi | 0,15 mCi |
| auf andere Weise getragen | 5,0 mCi | 7,5 mCi | 0,10 mCi | 0,15 mCi | nicht zugelassen | |
| nicht getragen | 7,5 mCi | 10,0 mCi | 0,15 mCi | 0,20 mCi | 0,15 mCi | 0,20 mCi |
| Sonder-Zeitmesser | 25,0 mCi | | 0,50 mCi | | 1,50 mCi | |
| Bezeichnung von Sonderzeitmessern | T 25 | | Pm 0,5 | | Ra 1,5 | |

¹ Im Gleichgewicht mit seinen Verbindungsprodukten bis zu Po-214.

Die Lagerung von Zifferblättern stellt ebenfalls ein Problem des Strahlenschutzes dar, denn eine große Menge von Zifferblättern in einem kleinen, schlecht entlüfteten Raum kann zu Unfällen führen. Die einzige Abhilfe ist eine dem Raum angepaßte Ventilation. Die Tabelle zeigt die in der Verordnung vom **18. April 1969** des Eidgenössischen Departementes des Innern festgelegten zulässigen Grenzwerte der Radioaktivität von Zeitmessern.

Die zulässigen Werte sind darin in Millicuries (mCi) und in Mikrocuries (µCi) angegeben (mCi = tausendmal kleinere Einheit als µCi). Dabei überlegt man sich unwillkürlich, warum diese Grenze für Tritium mit 5 mCi festgelegt ist und für Radium bloß 0,10 mCi, was fünfzigtausendmal weniger ist. Dies deshalb, weil die Strahlungen dieser beiden Elemente sehr unterschiedlicher Natur sind und weil bei gleicher Strahlungsintensität die Radiumteile unendlich gefährlicher sind als jene des Tritiums. Die erlassenen Vorschriften beziehen sich auf beide Gruppen.

Die hier angeführte Verordnung bezweckt den Schutz des Publikums im allgemeinen, damit die Träger von Uhren mit Leuchtzifferblatt nicht Gefahr laufen, Strahlungsschaden zu erleiden.

Die andere betrifft den **Schutz des Personals**, das der Strahlung im Rahmen der Berufsausübung ausgesetzt ist. Verordnungen bestimmen die zu treffenden obligatorischen Maßnahmen in den Fabriken und Werkstätten bei der Aufbereitung und Verwendung von Leuchtstoffen.

Heute kann bestätigt werden, daß das Problem des Strahlungsschutzes der in der Uhrenindustrie verwendeten Leuchtstoffe zufriedenstellend gelöst ist. Es gibt also keinen stichhaltigen Grund mehr, auf die Vorteile der mit diesen Stoffen belegten Uhren zu verzichten.

Von Kamil Krejci,
Radium-Chemie A. Zeller & Co.,
Teufen AR. The Swiss Watch 2/1972 D

Neue Erkenntnisse bei der Herstellung und Verarbeitung der Tritium-Leuchtfarben

Einleitung

Die radioaktiven Leuchtfarben haben in den letzten zwanzig Jahren in zahlreichen Zweigen der Industrie vermehrt an Bedeutung gewonnen [1]. Gleichzeitig mit dem Wachstum des Verbrauchs nahmen auch die Ansprüche in bezug auf das technische Niveau der Produkte zu. Sandtendieherkömmlichen Leuchtstoffe Strahlung hoher Energie aus, so brachten die neuentwickelten Tritium-Leuchtstoffeentscheidende Verbesserungen. Da sie ursprünglich nicht lichtbeständig waren, führte die Entwicklung in letzter Zeit zu präparierten Pigmenten, die sehr stabil und hoch lichtbeständig sind. Die früher in der Uhrenindustrie gebräuchliche Setztechnik erlaubte die Verarbeitung von Pigmenten mit Korngrößen bis 50 µm. Die heute von Radium-Chemie Teufen gelieferten Pigmente dagegen haben eine wesentlich feinere Korngrösse. Dadurch ist das Belegen mittels moderner Halbautomaten möglich geworden.

Die strahlenhygienischen Parameter

Die strahlenhygienischen Parameter der radioaktiven Leuchtfarben sprechen ein-

deutig für die Verwendung des tritium-aktivierten Pigments [2]. Die zuerst am meisten gebrauchte Radiumfarbe (Ra 226) ist seit den sechziger Jahren durch promethiumaktivierte Pigmente (Pm 147) ersetzt worden. Dadurch konnte das Risiko beim Belegen von promethium-aktivierten Leuchtfarben im Hinblick auf die externe Strahlenbelastung auf ein erträgliches Mass reduziert werden. Da Promethium 147 auf Phosphoren nur in Form von teilweise unlöslichen Salzen gebunden werden kann, ist die Sicherheit dieser Leuchtstoffe problematisch. Die Extraktion von Pm 147 durch Säuren im Magendarmtrakt erhöht die Gefahr bei einer eventuellen internen Kontamination. Die messtechnische Überprüfung einer stattgefundenen internen Kontamination ist schwierig und für den Betroffenen unangenehm. Weitere Nachteile sind die Bremsstrahlung, die radiochemischen Verunreinigungen handelsüblicher Pm 147 sowie deren kurze Halbwertszeit. Diese physikalische Halbwertszeit ist nicht zu verwechseln mit der biologischen Halbwertszeit. Unter biologischer Halbwertszeit versteht man die Zeitspanne, in der der Körper ohne Zufuhr neuer Aktivitätsmengen die intern aufge-

nommene Aktivität zur Hälfte ausscheidet. Bei Radium beträgt die biologische Halbwertszeit Jahre, bei Promethium 147 Monate, bei Tritium etwa zehn Tage. Die Verwendung von Tritium-Leuchtfarben eliminiert weitgehend die Nachteile der radium- und promethiumaktivierten Leuchtfarben.

Tabelle 1 gibt einen Überblick der strahlenhygienischen Parameter [3, 4] der normalerweise für die Herstellung von Leuchtfarben verwendeten Nuklide:

Tabelle 1

Tritium-Leuchtstoffe

Das Ziel unserer Bemühungen ist, Tritium-Leuchtstoffe zu fabrizieren, bei denen das Tritium auf die Phosphore in Form von möglichst stabilen und unlöslichen Verbindungen hoher spezifischer Aktivität (100-400 Ci/g) gebunden wird. Unsere Tritium-Leuchtpigmente erfüllen mit grosser Sicherheitsmarge die heute gültigen hygienischen Vorschriften und internationalen Bestimmungen [3, 4, 5].

Die Herstellung geeigneter Tritium-Leuchtfarben sowie deren Kontrollverfahren bilden Gegenstand dieser Arbeit, deren Forschungsergebnisse hier erläutert werden sollen.

Tabelle 1

| Nuklid | Strahlung | Physikalische Halbwertszeit | Effektive biologische Halbwertszeit | Art der Zufuhr | Art der möglichen Kontrolle bei interner Kontamination | Kritisches Organ | Höchstzulässige Aktivität im ganzen Körper |
|-------------------|------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---|--|--|--|
| ³ H | Beta | 12,26 Jahre | 10 Tage | orale Aufnahme Einatmung durch Wunden durch Haut | Urinmessung (vorgeschrieben) | Verdauungstrakt Lunge Körpergewebe | 1000 µCi |
| ¹⁴⁷ Pm | Beta | 2,64 Jahre | 4-6 Wochen | orale Aufnahme Einatmung durch Wunden | Ganzkörpermessung Stuhlmessung | Verdauungstrakt Knochen | 60 µCi |
| ²²⁶ Ra | Alpha Beta Gamma | 1622 Jahre | 10 Jahre | orale Aufnahme Einatmung durch Wunden | Ganzkörpermessung ausgeatmete Luft | Verdauungstrakt Lunge Knochen | 0,1 µCi |

Physikalische Daten des Tritiums [6, 7]

Herstellungsmethode:

${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$, ${}^{10}\text{B}(n, 2\alpha){}^3\text{H}$

Halbwertszeit: 12,26 Jahre

Zerfallsprodukt: ${}^3\text{He}$

Curie/Mol T_2 :

$7 \cdot 10^4$ ($\lg T_2 = 9,7 \cdot 10^8$ Ci)

Maximale Energie: 18,5 keV

Mittlere Energie: 5,7 keV

Reichweite in Luft: 4,5–6 mm

Reichweite in Wasser: 6 μm

Halbwertsdicke: 39 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ entspricht

0,1 μm Al oder 0,3 μm Lack

Wahl der Phosphore

Zur Herstellung der radioaktiven Leuchtpigmente verwendet man am meisten ZnS und Zn_2SiO_4 in Kombination mit verschiedenen anorganischen und organischen Farbstoffen. So erzielt man eine breite Farbskala. Die Wahl des Phosphors beeinflusst weitgehend die Qualität. Die in dieser Arbeit behandelten Tritium-Leuchtpigmente sind auf der Basis $\text{ZnS}:\text{Cu}$ und $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ hergestellt.

Die Phosphore werden auf folgende Eigenschaften getestet:

1. Sensibilität zur Beta-Strahlung des Tritiums
2. Phosphoreszenz
3. Lichtbeständigkeit
4. Grösse, Form und Regelmässigkeit der Körner
5. Möglichkeit zur Verarbeitung mittels Halbautomaten

Abb. 1. Phosphoreszenzkurve $\text{ZnS}:\text{Cu}$

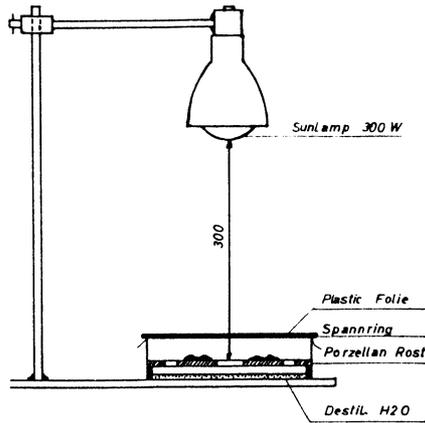
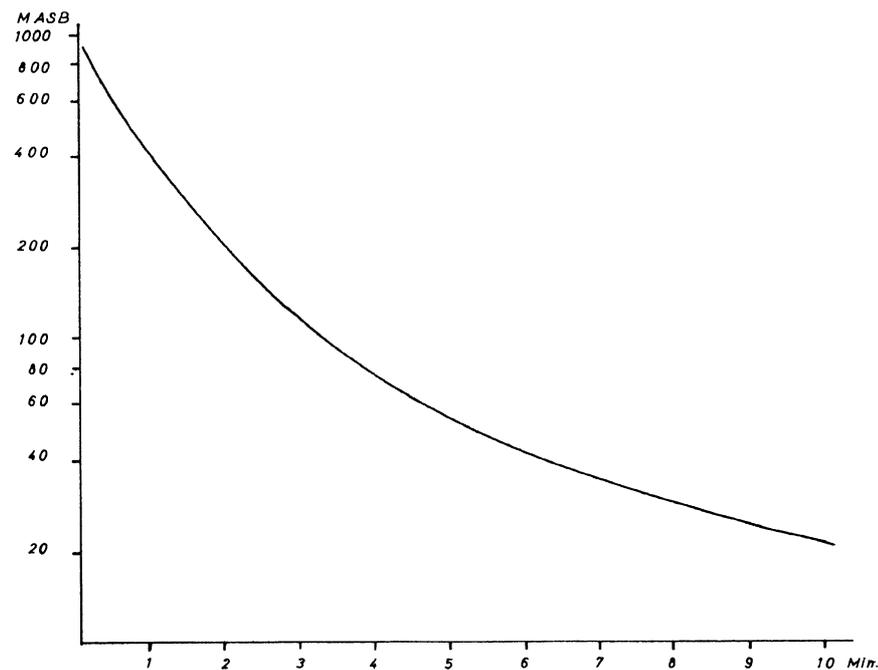


Abb. 2. Schema einer Anlage für den Lichtbeständigkeitstest

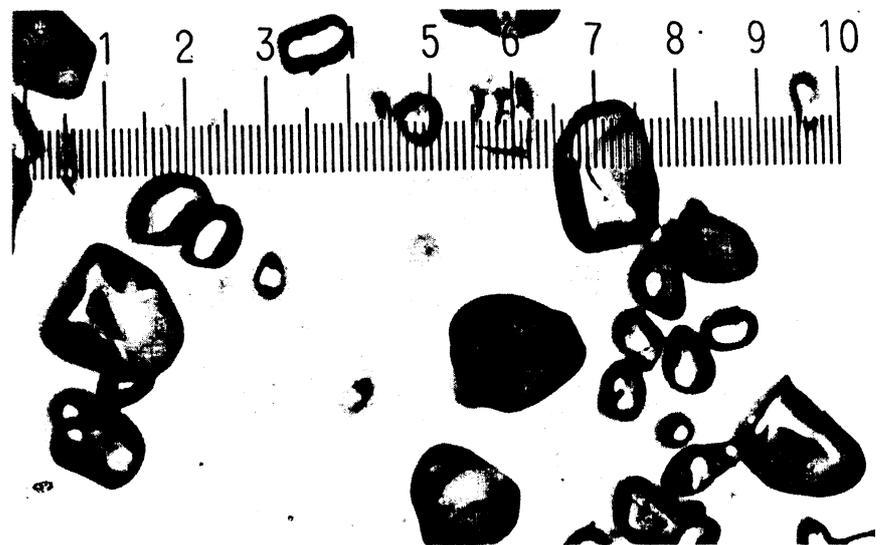
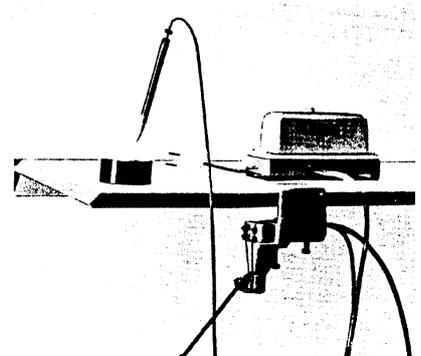


Abb. 3. Aufnahme von ZnS mittlerer Korngrösse 12 μm in 400facher Vergrösserung

Abb. 4. Halbautomat «STYLO», Setzer für Zeiger und Zifferblätter



Die Herstellungsmethoden der Tritium-Leuchtpigmente

Tritium-Leuchtfarben auf Basis anorganischer Verbindungen herzustellen, ist einfach. Den an Tritium-Leuchtfarbe gestellten technischen und strahlenhygienischen Anforderungen genügen sie jedoch nicht.

Die bekannteste Methode, Tritium in organische Verbindungen zu führen, ist die Wilzbach-Methode [8]. Mit der Wilzbach-Methode können keine hohen spezifischen Aktivitäten erzielt werden. Mit den weitaus komplizierteren Methoden der organischen Synthese (Hydrierung, Hydrolyse) erreicht man die gewünschten hohen spezifischen Aktivitäten des tritiummarkierten organischen Materials.

Die hohe spezifische Aktivität der organischen Verbindung allein genügt nicht. Wesentlich ist, dass das Endprodukt strahlenhygienisch einwandfrei, strahlungsresistent, hochtransparent, nicht verfärbbar und möglichst unlöslich ist. *Tabelle 2* fasst die üblichen Herstellungsmethoden der tritiierten Verbindungen für radioaktive Leuchtfarben zusammen. Die Vor- und Nachteile einzelner Synthesen sind daraus ersichtlich.

Tabelle 2

Kopolymerisation

Aus *Tabelle 2* geht hervor, dass tritiumaktiviertes Polystyrol das bisher beste Produkt zur Erregung von Phosphoren

Tabelle 2

ist. Ein gewisser Nachteil jedoch liegt in der beschränkten Löslichkeit. Um die weitgehend unlöslichen und stabilen Verbindungen zu erhalten, hat man auf dem Gebiet der Kopolymerisation ein Vielfaches an Möglichkeiten. Dabei ist zu beachten, dass die zur Herstellung von Leuchtfarben bedeutsamen Eigenschaften, wie hohe spezifische Aktivität, Transparenz, modifizierbare Löslichkeit im Laufe der Fabrikation usw., erhalten bleiben. Oft verwendet man die Beta-Strahlung des Tritiums zur Vulkanisationsvernetzung des Kopolymers, wodurch das Mass der Unlöslichkeit der Verbindung bestimmt wird. Zur Klärung dieser Problematik wurden verschiedene Kopolymerisationen auf der Basis Monostyrol-Komonomer durchgeführt.

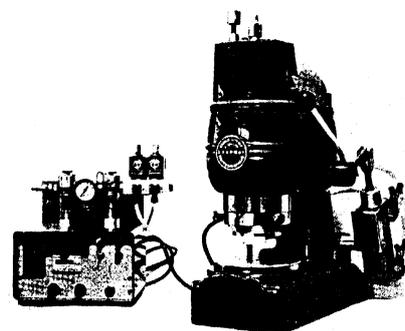


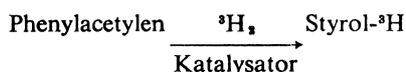
Abb. 5. Halbautomat «LUXOMAT» zum Bedrucken von Zifferblättern

| Verbindung | Herstellungsmethode | Spezifische Aktivität | Fabrikationsmethode | Vorteile | Nachteile | Literatur |
|--|--|-----------------------|---------------------|---|--|-----------|
| Metallschichten mit ^3H | Absorption von ^3H durch aufgedampfte Zirkon- oder Titanschichten | gering | schnell, einfach | — | reversibles Gleichgewicht | [10] |
| ^3H -Hydroxide | Metallhydroxide (La, Mg, Ca, Ba) aus ^3H -haltigem Wasser gefällt | ca. 60 Ci/g | schnell, einfach | — | geringe spezifische Aktivität wasserlöslich | [11] |
| ^3H -Stilben | partielle Hydrierung von Diphenylacetylen | 300 Ci/g | einfach | selbstphosphoreszierend | Zerstörung des Stilbenmoleküls | [12] |
| ^3H -Polyvinylacetat | Synthese aus ^3H -Acetylen und ^3H -Essigsäure | mittel bis hoch | kompliziert | transparente Produkte | unstabil ^3H -Austausch wasserlöslich | [13] |
| Gemisch von ^3H -Polyvinylalkohol und ^3H -Polyvinylacetat | ^3H -Vinylacetat und tritiiertes Wasser | mittel | kompliziert | transparente Produkte | unstabil wasserlöslich | [13] |
| ^3H -Epoxyharze | Hydrierung von ungesättigten Bisphenolen und Epoxidierung | mittel | kompliziert | unlösliche Produkte | strahlungsunresistent Verfärbungen | [14] |
| ^3H -Polyamide | Hydrierung von ungesättigten Dicarbonsäuren und Diaminen | mittlere | relativ einfach | unlöslich | nicht transparent | [13] |
| ^3H -Polystyrol und Kopolymere mit Styrol | Partielle katalytische Hydrierung von Phenylacetylen | ca. 500 Ci/g | kompliziert | sehr transparent strahlungsresistent | zum Teil löslich in organischen Lösungsmitteln | [17] |
| Tritiierte Silicon-Polymere | reduktive Dehalogenation Wilzbach Hydrierung von ungesättigtem Alkoxysilan oder Halogensilanen | 200–300 Ci/g | kompliziert | weitgehend unlösliche Produkte | teilweise grosse Selbstabsorption der Beta-Strahlung | [15] |
| Tritiiertes Tungöl | Katalytische Hydrierung | 50–100 Ci/g | einfach | — | löslich in Aromaten unstabil | [16] |
| Höhere Fettsäure ^3H | Katalytische Hydrierung | mittlere | einfach | — | teilweise löslich physiologisch unbefriedigend | [18] |

Kopolymere folgender Zusammensetzungen wurden untersucht:

1. 1:1 Styrol aktiv – Styrol inaktiv
2. 3:1 Styrol aktiv – Acrylonitril
3. 3:1 Styrol aktiv – Fumarsäuredinitril
4. 3:1 Styrol aktiv – α -Methylstyrol
5. 100:1 Styrol aktiv – Divinylbenzol
6. 3:1 Styrol aktiv – Methacrylsäureester
7. 3:1 Styrol aktiv – Polyester, ungesättigt
8. 3:1 Styrol aktiv – Itaconsäuredimethylester
9. 10:1 Styrol aktiv – Isocyanat
10. Kombiniertes Kopolymerisat, vernetzt

Die Kopolymerisationen wurden mit aktivem Styrol ^3H gemacht; zu deren Vorbereitung diente die bekannte Synthese



Mittels Gaschromatographie wird die Reinheit des ^3H -Styrols bestimmt, um gleichbleibende Ausgangsqualität zu gewährleisten. Je nach den Eigenschaften der Systeme haben sich die Auftragungen der organischen Stoffe auf Phosphore zu richten. Folgende Möglichkeiten stehen zur Diskussion:

1. Auftragung des gelösten Polymers oder Kopolymers
2. Auftragung teilweise polymerisierter Stoffe oder Gemische
3. Polymerisation im Gemisch mit Phosphor
4. Zusätzliche Zugabe von verschiedenen Monomeren zu Polymeren
5. Vernetzung des Kopolymers unter der Wirkung eigener Strahlung
6. Vernetzung unter der Wirkung einer äusserlichen Strahlung
7. Vernetzung mit Hilfe von Vernetzungsmitteln
8. Umhüllung des Kopolymers mit einer unlöslichen Verbindung

Die auf Grund der oben beschriebenen Kopolymeren hergestellten Leuchtpig-

mente mit Anfangshelligkeit 400 masb wurden auf folgende Kriterien [5, 4], (deren Resultate in *Tabelle 3* aufgeführt sind) geprüft:

1. Helligkeitsausbeute

a) im Pulver mCi/masb

b) in gestrichener Form mCi/ μcd

Leuchtdichte der Standardanstriche der Pigmente (50 mg/cm²) mit verschiedenen Lacken (ABCD) wurde in Milliapostilb (masb) gemessen. Diese Werte, 20mal multipliziert, ergeben die Leuchtdichte je Gramm (20 \times 50 mg = 1 g).

Der Ausbeutefaktor mCi/ μcd bedeutet die Menge Millicurie Tritium, die man zur Erzeugung eines μcd braucht.

Er wurde nach folgenden Formeln bestimmt:

$$\mu\text{cd/g} = \frac{\text{Leuchtdichte des Standardanstriches (masb)} \cdot 20}{31,42}$$

$$\frac{\text{mCi/g}}{\mu\text{cd/g}} = \frac{\text{mCi}/\mu\text{cd}}$$

Dieser Faktor ist weitgehend Massstab der Löslichkeit des Kopolymers mit einzelnen Lacken.

2. Stabilität

Der Leuchtdichteabfall der Pigmente in Pulverform einerseits und in gestrichener Form andererseits wurde in Zeitabhängigkeit verfolgt.

3. Resistenz des Anstrichs

a) Lichtbeständigkeitstest [9].

Änderung der Helligkeit und Farbe der Standardanstriche unter UV-Licht-Wirkung bei einer relativen Feuchtigkeit von mehr als 95 % bei 60°C. Standardanstriche mit gemessener Leuchtdichte wurden während dreier Stunden in einer Distanz von 300 mm mit einer 300-W-Hochdruckquecksilberlampe bestrahlt. Der Leuchtdichteabfall wird gemessen, die Vergrauung mit Standardpräparaten verglichen.

b) Änderung unter Kälte Wirkung

(3 Stunden bei -50°C) [5]

c) Haftfestigkeit (Vibrationstest und Biegetest) [5]

d) Immersionstest [5]

Die Zifferblätter und Zeiger werden während 24 Stunden in 100 ml destilliertes Wasser von 20 \pm 2°C getaucht. Der Tritiumgehalt des Wassers wird gemessen

und das Resultat in Prozente der ursprünglichen Aktivität umgerechnet.

e) Korrosionsverhalten

Sowohl auf eine Messingplatte als auch auf eine Nickelplatte trägt man die geprüfte Farbe. Dann werden die Plättchen in einem Exsikkator über einer gesättigten Natriumsulfatlösung (Na₂SO₃) während der Dauer von 12 Tagen aufbewahrt und beobachtet. Der Zustand des Metalls unter und um die aufgetragenen Farbtropfen wird nach 1, 6 und 12 Tagen geprüft.

4. Stylolest

Es wird eine Standardleuchtfarbe hergestellt, bestehend aus zehn Teilen Leuchtpigment und drei Teilen Lack. Diese Farbe wird sofort in den Stylokopf eingefüllt. Bei einem Druck von 0,15 atm

werden durch eine Düse von 0,15 mm Leuchtpunkte von mindestens 1 mm Durchmesser gesetzt. Die Anzahl der streichbaren Punkte pro Minute sofort nach Einfüllen, nach einer Stunde und nach 24 Stunden wird mit Standardmaterial verglichen.

5. Kontrolle der Aktivität

Die Angaben über den Aktivitätsgehalt der Leuchtpigmente beruhen auf der eingebauten Tritiummenge. Routinemässig werden Aktivitätskontrollen mittels Verbrennungsanalyse durchgeführt.

Diskussion der Resultate

Sämtliche Kopolymere, die schlechtere Resultate als ^3H -Styrol-Styrol zeigen, haben wir für die Fabrikation sowie die weitere Überprüfung ausgeschieden. Das System ^3H -Styrol-Polyester hat zwar nur mit den Lacken A und B eine gute Ausbeute, dafür ist die Helligkeitsstabilität überdurchschnittlich hoch (nach 6 Monaten 88 % in Pulverform, 98 % in gestrichener Form). Dagegen ist ein System ^3H -Styrol praktisch universell verwendbar für alle Lacke (A, B, C, D).

Seine Stabilität ist gut. Weil es sich bei diesem System um ein Vernetzungsmittel handelt, ist die Stabilität des Polymeren wahrscheinlich für den Verlauf des Helligkeitsabfalls massgebend. Die Zugabe des Vernetzungsmittels beeinflusst

nur die Löslichkeit des Polymers in Lacken und Lösungsmitteln.

Zurzeit befassen wir uns mit der Möglichkeit, verschiedene Systeme zu kombinieren. Wir hoffen dadurch ein hochstabiles, aber auch universell verwendbares Kopolymer zu erhalten. Die bereits durchgeführten Proben an kombiniertem Kopolymerisat zeigen deutlich, dass dieser Weg erfolgversprechend ist. Bei der Herstellung der Leuchtfarben darf nicht nur ein Gesichtspunkt betrachtet werden. Es ist immer ein Kompromiss zu machen zwischen den theoretisch-technischen Möglichkeiten der Leuchtfarbenherstellung in bezug auf maximale Helligkeitsausbeute und Stabilität und den von der Praxis geforderten Kriterien hinsichtlich der Verarbeitbarkeit.

Die Leuchtdichte der Muster wurde mit SEV-Lichtmessgerät, Typ M 13 p 2, mit zwölfstufigem Fotovervielfacher gemessen. (Hersteller: Dr. Georg Maurer GmbH, Neuffen BRD).

Die Werte wurden mit dem Standard Sr 90 (LSRH) und dem Tritiumstandard (Radium-Chemie) verglichen.

Tabelle 3

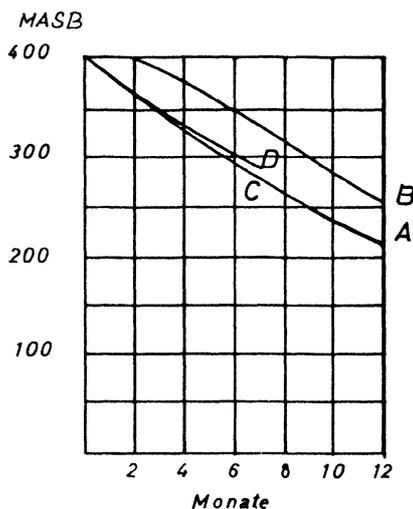


Abb. 6 zeigt die Leuchtdichteabfallkurven in Pulverform für die Systeme: ³H-Styrol-Styrol, ³H-Styrol²Polyester ungesättigt, ³H-Styrol-Isocyanat, kombiniertes Kopolymerisat vernetzt

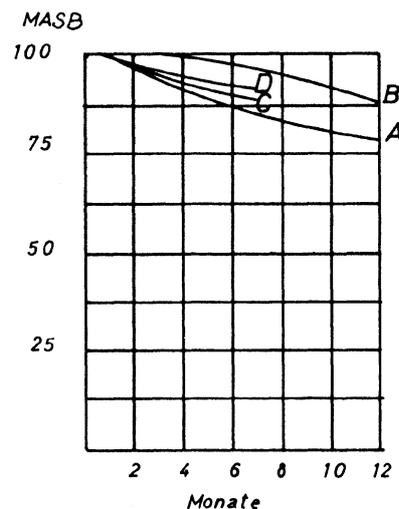


Abb. 7 zeigt die Leuchtdichteabfallkurven für die gestrichene Form gleicher Systeme

Abhängigkeit der Leuchtdichte von der Schichtdicke (Abb. 8)

In der Uhrenindustrie belegt man je nach Arbeitsmethode die Zeiger und Zifferblätter mit Schichten:

| | |
|--------------------|--------------|
| Handarbeit | 0,20–0,30 mm |
| Stylo | 0,20–0,25 mm |
| Maschinendruck | 0,15–0,20 mm |
| Zeigerbeschichtung | 0,10–0,15 mm |

Der Standardanstrich 50 mg/cm² entspricht einer Schichtdicke von etwa

| Kopolymer Typ | Helligkeitsausbeute in Pulverform | Helligkeitsausbeute mCi/μcd in gestrichener Form, Testlacke verschiedener Zusammensetzung und Herkunft, die zur Verarbeitung der Leuchtfarben in der Praxis Verwendung finden | | | | Stabilität in % der ursprünglichen Leuchtdichte nach 6 Monaten | Immer-sions-test | Lichtbeständig-keitstest | Stylo-test | |
|--------------------------------------|-----------------------------------|---|---------|---------|---------|--|------------------|--------------------------|--------------|----------|
| | | A | B | C | D | | | | | |
| | mCi/masb | mCi/μcd | mCi/μcd | mCi/μcd | mCi/μcd | Pulverform | gestrichene Form | % | | |
| Styrol-Styrol | 0,95 | 6,4 | 10,5 | 9,5 | 18,0 | 75 | 92 | 0,08 | sehr gut | sehr gut |
| Styrol-Acrylonitril | 10,94 | 8,6 | 6,6 | 14,0 | 13,2 | 75 | 97 | 0,14 | sehr gut | sehr gut |
| Styrol-Fumarsäuredinitril | 0,78 | 8,0 | 8,5 | 12,0 | 13,5 | 70 | 90 | 0,15 | mittelmässig | gut |
| Styrol α-Methylstyrol | 1,05 | 8,0 | 28,0 | 22,0 | 16,0 | 72 | 90 | 0,18 | gut | gut |
| Styrol-Divinylbenzol | 1,10 | 7,1 | 9,5 | 9,0 | 12,0 | 74 | 95 | 0,09 | gut | gut |
| Styrol-Methacrylsäureester | 1,02 | 7,2 | 9,5 | 11,0 | 19,0 | 70 | 89 | 0,15 | mittelmässig | |
| Styrol-Polyester, ungesättigt | 1,17 | 6,5 | 8,7 | 14,1 | 14,0 | 88 | 98 | 0,08 | sehr gut | sehr gut |
| Styrol-Itaconsäuredimethylester | 0,96 | 8,5 | 8,2 | 11,0 | 11,0 | 60 | 96 | 0,10 | mittelmässig | |
| Styrol-Isocyanat | 1,00 | 7,0 | 9,8 | 10,2 | 10,5 | 75 | 91 | 0,12 | gut | gut |
| Kombiniertes Kopolymerisat, vernetzt | 0,93 | 6,3 | 7,0 | 7,6 | 7,9 | 75 | 93 | 0,09 | sehr gut | sehr gut |

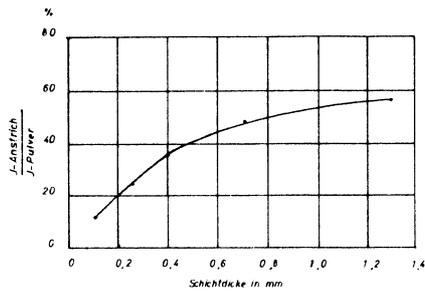


Abb.8. Abhängigkeit der Leuchtdichte von der Schichtdicke

I_{Anstrich} = Leuchtdichte in gestrichener Form
 I_{Pulver} = Leuchtdichte in Pulverform

0,25 mm, je nach dem verwendeten Lack. Das Verhalten der Leuchtdichte gegenüber der Schichtdicke wurde beim Pigment 570 masb, mit der spezifischen Aktivität 560 mCi/g, bestimmt.

Tabelle 4

| Schichtdicke mm | mg/cm ² | Leuchtdicke masb | $\mu\text{cd/g}$ | mCi/ μcd | % von Pulver |
|-----------------|--------------------|------------------|------------------|---------------------|--------------|
| 0,10 | 25 | 70 | 89,0 | 6,29 | 12,3 |
| 0,25 | 50 | 138 | 87,8 | 6,38 | 24,2 |
| 0,40 | 75 | 205 | 87,0 | 6,44 | 36,0 |
| 0,70 | 100 | 270 | 86,0 | 6,51 | 47,4 |
| 1,30 | 200 | 323 | 51,4 | 10,89 | 56,7 |

Die Einheiten für die photometrischen Messungen der Leuchtpigmente

Die in der Praxis gebräuchlichen Einheiten für die Photometrie sind uneinheitlich. Europäische Masse basieren auf Stilb und den daraus abgeleiteten Milliapostilb. Angloamerikanische Einheiten dagegen sind auf der Basis Lambert (Foot-Lambert) begründet. Entsprechend dem Übereinkommen der 11. Generalversammlung für Masse und Gewichte 1960 in Paris dient für die Lichtstärke Candela (cd) als Basis für das internationale System der Einheiten (SI). Für die Leuchtdichte (Flächenhelle) verwendet man Candela pro m² (cd/m²) oder, wie zum Beispiel in der Uhrenindustrie Microcandela pro cm² ($\mu\text{cd}/\text{cm}^2$). Der Entwurf ISO-Norm empfiehlt ebenfalls diese Einheiten.

Umrechnungen von verschiedenen photometrischen Einheiten gemäss Tabelle 5

Tabelle 5

| | $\mu\text{cd}/\text{cm}^2$ | μL | mnt | msb | masb |
|---|----------------------------|---------------|----------|---------------|------------|
| Microcandela pro cm ² ($\mu\text{cd}/\text{cm}^2$) | 1 | π | 10 | 10^{-3} | 10π |
| Micolambert (μL) | $1/\pi$ | 1 | $10/\pi$ | $10^{-3}/\pi$ | 10 |
| Millinit (mnt) | $1/10$ | $\pi/10$ | 1 | 10^{-4} | π |
| Millistilb (msb) | 10^3 | $10^3 \pi$ | 10^4 | 1 | $10^4 \pi$ |
| Milliapostilb (masb) | $1/10 \pi$ | $1/10$ | $1/\pi$ | $10^{-4}/\pi$ | 1 |

Klassifizierung der Qualitäten und Farbnuancen der ³H-Pigmente

Die Radium-Chemie liefert Tritium-leuchtpigmente mit folgenden Werten:

| Qualität | mCi/g | Pulver masb | Anstrich 50 mg/cm ² masb | $\mu\text{cd}/\text{cm}^2$ | $\mu\text{cd/g}$ |
|----------|-------|-------------|-------------------------------------|----------------------------|------------------|
| 2 | 40 | 45 | 10 | 0,32 | 6,3 |
| 3 | 100 | 105 | 25 | 0,80 | 16 |
| 4 | 160 | 170 | 40 | 1,25 | 25 |
| 5 | 220 | 220 | 55 | 1,75 | 35 |
| 6 | 320 | 320 | 80 | 2,50 | 50 |
| 7 | 400 | 400 | 100 | 3,15 | 63 |
| 8 | 500 | 500 | 125 | 4,00 | 80 |
| 9 | 600 | 600 | 150 | 4,80 | 96 |
| 10 | 750 | 700 | 175 | 5,60 | 112 |

Die zukünftigen ISO-Normen umfassen acht Leuchtstufen mit Angabe von minimalen und maximalen Werten. Sie beginnen mit dem niedrigsten Wert bei 4 $\mu\text{cd/g}$ und enden mit Stufe 8 bei 100 $\mu\text{cd/g}$. Eine wesentliche Forderung der neuen ISO-Norm ist die minimale Leuchtstärke einer Uhr und der einzelnen Leuchtzeichen, die ein einwandfreies Ablesen gewährleisten. Die ISO-Normen berücksichtigen die in Kraft getretenen Strahlenschutzvorschriften. Die oben aufgeführten Werte gelten für ungefärbtes ZnS (Natur). Jegliche Einfärbung des Pigments bewirkt eine Abschwächung der Helligkeit. Diese ist bei der gestrichenen Form weniger stark als beim Pulver. Tabelle 6 zeigt die relativen Helligkeitswerte in Prozenten für die Farbnuancen der Grundskala.

Tabelle 6

| Pulver | Standardanstrich 50 mg/cm ² |
|---------------|--|
| natural 100 % | natural 100 % |
| BZ 91 % | BZ 99,5 % |
| DZ 84 % | DZ 98,5 % |
| EZ 66 % | EZ 88 % |
| FZ 60 % | FZ 81,0 % |
| GZ 43 % | GZ 71,0 % |
| HZ 36 % | HZ 60,0 % |
| VGT 30 % | VGT 52,0 % |

| | | | |
|-------|--------|-------|--------|
| weiss | 55 % * | weiss | 75 % * |
| R-2 | 7,5 % | R-2 | 15 % |
| O-2 | 11,5 % | O-2 | 20 % |
| B-2 | 23,0 % | B-2 | 55 % |
| G-2 | 33,0 % | G-2 | 72 % |
| Y-0,5 | 50,0 % | Y-0,5 | 63 % |

* nichtphosphoreszierend

Farbkarten werden auf Wunsch zugeestellt.

Strahlenschutz

Folgende gesetzliche Vorschriften sind zur Verarbeitung von Tritium-Leuchtfarben massgebend:

1. Verordnung über den Strahlenschutz vom 19. April 1963.
2. Verfügung des Eidgenössischen Departements des Innern über die Radioaktivität von Uhren und Uhrwerken vom 18. April 1968.

Diese Vorschriften beschreiben die hygienischen und technischen Anforderungen für die zweckmässige Verarbeitung der Tritium-Leuchtfarben.

Die sehr schwache Beta-Strahlung des Tritiums (maximale Energie 18,5 keV, mittlere Energie 5,6 keV) wird komplett durch die Haut absorbiert. Eine Gefahr durch äussere Bestrahlung besteht daher nicht. Tritt dagegen Tritium in Form von Tritiumgas, Tritiumwasserdampf oder Leuchtfarbenpartikeln in den Organismus, so entsteht eine innere Strahlungsbelastung. Diese Strahlungsbelastung darf die im Gesetz vorgeschriebene zulässige Dosis nicht überschreiten.

Die innere Kontamination kann erfolgen durch Aufnahme von Tritium:

- a) durch die Atmungsorgane (T₂, HTO, andere flüchtige Verbindungen)
- b) durch den Verdauungstrakt (HTO, resorbierbare Verbindungen)
- c) durch die Hautoberfläche (HTO, organische Verbindungen)

Die zulässige akkumulierte Strahlendosis für beruflich strahlenexponierte Personen darf den durch die folgende Grundformel bestimmten Wert nicht überschreiten:

$$D = (N-18) \cdot 5 \text{ rem}$$

N = das Alter in Jahren

D = akkumulierte Gesamtdosis

Diese Zahl entspricht einer mittleren Dauerbelastung von etwa 100 mrem in der Woche. Aus der Arbeit von *Pinson* und *Laugham* [19] resultiert, dass 1,2 mCi Tritium, im Körper inkorporiert, diese Strahlungsbelastung bewirkt und gleichzeitig im Urin mit einer Konzentration von 35 $\mu\text{Ci}/1,4 \text{ l}$ ausgeschieden wird.

Diese Aktivitäten können sehr genau bestimmt werden. Wir verwenden zur Messung «Nuclear Chicago Educational Liquid Scintillation System», Model 4534, als Szintillator Insta-Gel (Firma Packard), als Vergleichsstandard 1,2-T-n-Hexadecan (The Radiochemical Centre Amersham).

Nebst den Urinmessungen könnte man die Konzentration des Tritiums in der Atemluft mit einem Tritium-Monitor messen. Die Konzentration des Tritiums in der Atemluft dient als Richtlinie für die zulässige Strahlendosis. Sie beträgt bei 168 Stunden in der Woche $2 \times 10^{-6} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$, was eine Strahlenbelastung von rund 100 mrem in der Woche bewirkt. Dauert die Einatmung kontaminierter Luft weniger als 168 Stunden in der Woche, so kann die höchstzulässige Konzentration erhöht werden ($5 \cdot 10^{-6} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ bei 40 St) [3].

Für die Leuchtfarbenatzateliers wird die Luftüberwachung zur persönlichen Dosisbestimmung nicht angewendet. Einerseits sind genügend empfindliche Monitoren sehr teuer, andererseits müsste jeder einzelne Arbeitsplatz gesondert überwacht werden, weil die Tritiumkonzentrationen individuell schwanken. Die zuverlässigste Bestimmung der Strahlenbelastung einer strahlenexponierten

Person ist deshalb nach wie vor die Tritiumbestimmung im Urin.

Unsere regelmässigen Urinmessungen von Personen aus Leuchtfarbenatzateliers im Jahre 1971 bestätigen, dass Leuchtfarbenatzateliers, die den Vorschriften der Strahlenschutzverordnung und den Weisungen der SUVA (Schweizerische Unfallversicherungsanstalt) entsprechen, ein Arbeiten mit Tritiumleuchtfarben ermöglichen, ohne dass die zulässigen Werte überschritten werden. Obwohl die in der *Tabelle 7* aufgeführten Leuchtfarbenatzateliers den Strahlenschutzvorschriften genügen, sind doch starke Abweichungen im Schutzeffekt der Einrichtungen festzustellen. Aus der Zusammenstellung sind für den Fachmann aufschlussreiche Werte herauszulesen. Zum Beispiel: das Atelier G mit 65,3 Ci je Person gegenüber dem Atelier B mit der praktisch gleichen Menge 64,9 Ci je Person erzielt einen viermal schlechteren Schutzfaktor. Die sehr guten Sicherheitsmassnahmen im Atelier A führen trotz der dreimal höheren verarbeiteten Menge je Person (193,4 Ci/Person) zu einem sehr niedrigen Faktor $1,9 \cdot 10^{-6}$.

Es ist möglich, die Tritium-Leuchtfarben in jeder gewünschten Menge zu verarbeiten, ohne die Strahlenschutzbestimmungen zu verletzen. Trotzdem ist es jedermanns Pflicht, die Strahlenbelastung auf ein Minimum zu senken. Einzelne Ateliers können sicherlich die Strahlenbelastung durch verschärfte Einhaltung der Schutzmassnahmen weiter reduzieren.

Unser Beitrag zur Senkung der Tritiumaufnahme besteht darin, an der Entwicklung der Tritiumleuchtfarben weiterzuforschen, um Leuchtmasse mit möglichst minimaler Tritiumabgabe herzustellen.

Literatur

- [1] *Wallhausen, C. W.*, Use of Radioisotopes in the Production of Self-Luminous Comp., Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955.
- [2] *Mehl, J.*, Zur Auswahl von Radionukliden für Leuchtfarben der Uhrenindustrie, Atomkernenergie, 10. Jg., H. 3/4 (1965).
- [3] Verordnung über den Strahlenschutz (19. April 1963).
- [4] Radiation Protection Standards for Radioluminous Timepieces, IAEA Vienna 1967.
- [5] Verfügung des Eidgenössischen Departements des Innern über die Radioaktivität von Uhren und Uhrwerken (18. April 1968).
- [6] *Wenzel, M.*, und *Schulze, P. E.*, Tritiummarkierung, Berlin 1962.
- [7] *Vaubert, B.*, und *Bittel, R.*, Contribution à l'Etude des Nuisances Relatives au Tritium, CEA-BIB-182, 1970.
- [8] *Wilzbach, K. E.*, J. Amer. chem. Soc. 79, 1013 (1957).
- [9] *Enz, H.*, Mesure de l'activité des montres, LSRH Neuchâtel.
- [10] Deutsches Patent 1139595.
- [11] Deutsches Patent 1125576.
- [12] *Bernstein, u. a.*, Nucleonics II, Nr. 2, 64 (1953).
- [13] *Heusinger, H.*, u. a., Kerntechnik 3, Heft 2 (1961).
- [14] Gemeinschaftsarbeit Fa. Schuchard u. Radium-Chemie (nicht publ.).
- [15] England, Patent 1020752.
- [16] US-Patent 3224978.
- [17] *Murray, A.*, und *Williams, D. L.*, Organic Syntheses with Isotopes, Bd. II.
- [18] *Zajcew, M.*, J. Am. Oil Chemists' Soc. 37, 473 (1960).
- [19] *Pinson, E. A.*, und *Laugham, W. H.*, I. Appl. Physiology 10, 108 (1957).

Tabelle 7

| Atelier | Durchschnittliche spezifische Aktivität der verwendeten ^3H -Leuchtfarbe mCi/g | Verarbeitete Menge ^3H -Leuchtfarbe in Ci pro Person | Durchschnittlicher Gehalt ^3H in Urin $\mu\text{Ci}/1,4 \text{ l}$ | Bestimmungen | | Faktor $\frac{\mu\text{Ci}/1,4 \text{ Liter}}{\text{Ci/Person}}$ in % |
|---------|---|---|---|---|--|---|
| | | | | über $35 \mu\text{Ci}/1,4 \text{ l}$ in % | unter $10 \mu\text{Ci}/1,4 \text{ l}$ in % | |
| A | 150 | 193,4 | 3,6 | 0 | 92 | $1,9 \cdot 10^{-6}$ |
| B | 227 | 64,9 | 4,8 | 0 | 88 | $7,4 \cdot 10^{-6}$ |
| C | 102 | 140,8 | 10,7 | 0 | 52 | $7,6 \cdot 10^{-6}$ |
| D | 164 | 222,2 | 18,4 | 5 | 23 | $8,3 \cdot 10^{-6}$ |
| E | 262 | 67,6 | 6,8 | 0 | 80 | $10,0 \cdot 10^{-6}$ |
| F | 354 | 79,6 | 13,4 | 0 | 13 | $16,8 \cdot 10^{-6}$ |
| G | 453 | 65,3 | 19,9 | 17 | 30 | $30,5 \cdot 10^{-6}$ |

TRITIUM-Leuchtfarben

Radium-Chemie, ca. 1994

Einige kristalline Verbindungen, wie z. B. Zinksulfide, haben die Fähigkeit, Strahlungsenergie aufzunehmen und wieder als sichtbares Licht zu emittieren. Im Gegensatz zu phosphoreszierenden, inaktiven Leuchtpigmenten, die nach Anregung mit Licht einen abnehmenden Nachleucht-Effekt besitzen, oder fluoreszierenden Pigmenten, die UV-Licht in sichtbares Licht umwandeln, besitzen radioaktive Leuchtpigmente einen Dauerleuchteffekt.

Die in der Vergangenheit hauptsächlich verwendeten Energieträger waren die Isotopen Radium-226 und später Promethium-147. Leuchtfarben mit ^{147}Pm aktiviert stehen weiterhin in allen Helligkeits- und Farbstufen zur Verfügung. Mit zunehmenden strahlenhygienischen Anforderungen sind obige Isotopen durch Tritium aktivierte Leuchtpigmente verdrängt worden, deren sehr schwach ionisierende β -Strahlung durch Bruchteile von Millimeter irgend eines Materials vollständig absorbiert wird.

Kohlenstoff-14 aktivierte Leuchtpigmente gelangen aus preislichen Gründen nur dort zum Einsatz, wo speziell hohe Anforderungen an Helligkeitsstabilität gefordert werden. Sie dienen besonders zur Herstellung von CARBOLUM Standardlichtquellen.

Tritium-Leuchtfarben

sind aktivierte Zinksulfid- oder Zinksilikatpulver mit einer mittleren Kristallgröße von 20 μm . Die Eigenfarben sind gelblich bzw. weiß, mit einem Emissionsmaximum von 520 nm, für welches das menschliche Auge eine maximale Empfindlichkeit besitzt. Zur Daueranregung sind die Leuchtpigmente mit Spuren einer schwerlöslichen, tritierten Polymerschicht von hoher spezifischer Aktivität überzogen. Die beigefügte Menge Tritium ist ausschlaggebend für die Helligkeit (Tab. 1). Die visuelle Erkennbarkeit einer Leuchtmarkierung ist zudem von der Fläche und Schichtdicke (Abb. 2), sowie der Ableseentfernung abhängig.

Die **Helligkeit** klingt bei Leuchtfarben in Pulver schneller ab als in aufgetragenem Zustand, d. h. mit Bindemittel vermischt (Abb. 3). Die Pigmente haben im gelblichen Naturfarbton die beste Leuchtkraft; jedes zusätzliche Einfärben hat einen entsprechenden Verlust an Helligkeit zur Folge und erfordert deshalb für gleiche Lichtstärke eine erhöhte Aktivität (Tab. 4). Die Pulverhelligkeit wird in Milliapostilb (masb) oder Mikrolambert (mL) ausgedrückt und die flächenspezifische Lichtstärke für gestrichene Farben in Mikrocdela/cm² (mcd/ccm²). Jede Prüfung von Dauerleuchtfarben soll bei vollständiger Dunkelheit und mit an diese adaptiertem Auge erfolgen. Das Leuchtpigment oder bestrichene Objekt ist vorgängig mindestens 20 Minuten vor jedem Lichteinfluss zu schützen.

Durch die **ISO-Norm 3157** sind Helligkeitsstufen, Einfärbung und Qualitätsanforderungen festgelegt.

RADIUM CHEMIE AG produziert zu dem weitere Farb- und Leuchtstufen, die den Anforderungen dieser Norm entsprechen.

Verarbeitung

Die Leuchtpigmente werden normalerweise in Pulverform geliefert, mit entsprechender Menge Bindemittel für die Verarbeitung. Für jede Auftragsart sind geeignete Bindemittel entwickelt worden, die eine einwandfreie Verarbeitung, sowie vorschriftsgemäße Haftfestigkeit gewährleisten. Zur rationellen Belegung wird ein speziell entwickelter Streichstift oder eine leistungsfähige Siebdruckmaschine empfohlen.

Leuchtfarben sind auf möglichst hellen Grund aufzutragen, um ein Maximum an Helligkeit zu erreichen. Mit einem Gramm Leuchtpigment kann, bei einem Auftrag von 0,25 mm Schichtdicke, eine Fläche von 15–20 cm² belegt werden. Als Richtwert für eine gut streichfähige Masse sind 2 g Pigment mit 1 g Lack zu mischen. Das Vermischen hat in einer künstlich entlüfteten Unterdruckzelle zu erfolgen. Desgleichen sind sämtliche Vorräte an radioaktiven Tritiumleuchtfarben in einer solchen aufzubewahren.

Hygienische Maßnahmen

Obwohl Tritium wesentlich günstigere strahlenhygienische Parameter aufweist als die andern bis anhin verwendeten Isotopen (reiner β -Strahler, max. Energie 18 keV, biologische Halbwertszeit zirka 10 Tage), sind in Anbetracht der großen Aktivitätsmengen, im Umgang mit Tritium Leuchtfarben **Sicherheitsvorkehrungen** zutreffen.

- Radioaktive Leuchtfarben sind bei der Verarbeitung als offene Strahlenquelle zu handhaben.
- Alle Arbeitsgänge sind so zu organisieren, dass eine Kontamination von Personen und Gegenständen möglichst vermieden wird.
- Jede Person, bei der die Möglichkeit einer Kontamination besteht, hat sich beim Verlassen des Arbeitsraumes einer entsprechenden Kontrolle mit UV-Lampe und, wenn nötig, einer Dekontamination zu unterziehen. Das zum Reinigen und Trocknen kontaminierter Hände, Gegenstände, Arbeitsplätze und dergleichen benutzte Material darf nur einmal verwendet werden.
- Kontaminiertes Reinigungsmaterial und Abfälle sind in eigens für radioaktive Abfälle bestimmte Behälter zu deponieren und an die zuständigen Behörden zur Vernichtung zu übergeben.
- Im Arbeitsraum sind Hände, Geräte und Gegenstände, welche der Kontamination ausgesetzt sind, von Mund und Atmungszone fern zu halten. Nahrungsmittel und Getränke, Rauchwaren, kosmetische Artikel und

dergleichen dürfen nicht in die Arbeitsräume gebracht werden.

- Der Arbeitsraum muss ausreichend natürlich oder künstlich belüftet sein. Jeder Arbeitsplatz soll zudem mit einer separaten Absaugung versehen sein.
- Die Überwachung des Personals soll durch regelmäßige Messung des Tritium-Gehaltes im Urin geschehen.

- Da jeder Umgang mit radioaktiven Stoffen bewilligungspflichtig ist, müssen die gesetzlichen Bestimmungen des jeweiligen Verbraucherlandes beachtet werden.

Leuchtstärkeklassen Classes d'intensité lumineuse Classes of luminous intensity
ISO - 3157

| Klasse classe class | mCi/gr Farbe 3 couleur 3 colour 3 | masb Pulver poudre powder | masb | $\mu\text{cd}/\text{cm}^2$ Anstrich 50 mg/cm ² dépôt 50 mg/cm ² deposit 50 mg/cm ² | $\mu\text{cd}/\text{g}$ | |
|---------------------------|--|------------------------------------|------|--|-------------------------|--|
| 1 | 16 | 20 | 4.0 | 0.13 | 2.5 | |
| 2 | 26 | 30 | 6.5 | 0.2 | 4.0 | |
| 3 | 40 | 45 | 10 | 0.32 | 6.3 | |
| 4 | 65 | 70 | 16 | 0.5 | 10 | |
| 5 | 100 | 105 | 25 | 0.8 | 16 | |
| 6 | 160 | 170 | 40 | 1.25 | 25 | |
| 7 | 260 | 275 | 63 | 2.0 | 40 | |
| 8 | 400 | 430 | 100 | 3.15 | 63 | |

(10 masb = 1 μL)

Anmerkung: Im Bedarfsfalle können zusätzliche Klassen 9 und 10 geliefert werden.
 Note: On peut introduire, en cas de besoin, des classes supplémentaires 9 et 10.
 Note: In case of need, supplementary classes 9 and 10 may be introduced.

Fig 2

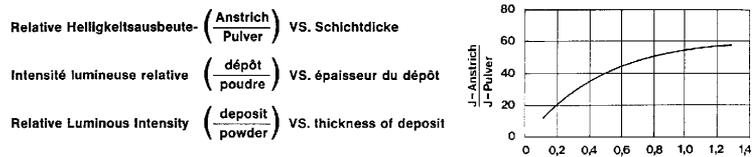


Fig 3

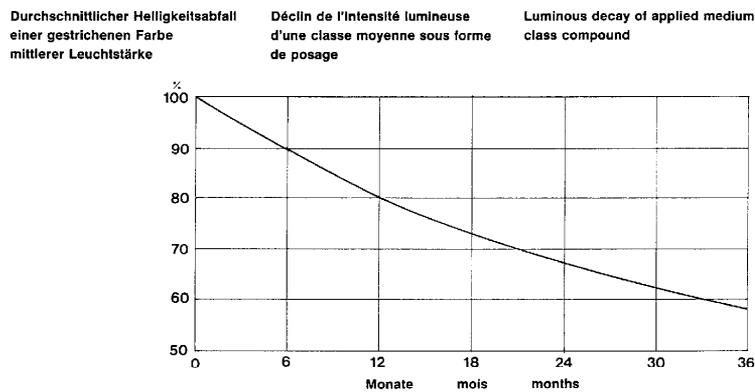


Fig 4

| Genormte Farben Couleurs normalisés Standardized colours | ISO - 3157 | Relative Lichtausbeute Intensité lumineuse relative Relative luminous intensity | Relativer Aktivitätsgehalt Contenance d'activité relative Relative radioactivity content |
|--|------------|---|--|
| 1 — weiss, blanc, white | | 70 % | 145 % |
| 3 — gelb, jaune, yellow | | 100 % | 100 % |
| 5 — gelb-grün, jaune-vert, greenish-yellow | | 97 % | 103 % |
| 7 — grün, vert, green | | 81 % | 124 % |
| 9 — grün-blaue, vert-bleu, blue-green | | 76 % | 132 % |

Strahlende Uhr

Joachim Gehl, Rendsburg, Uhren Magazin, 2/1991, S. 6 f.

Bei meiner neuen Uhr stellte ich fest, dass auf dem Zifferblatt Leuchtziffern aufgebracht waren, die auch bei völliger Dunkelheit strahlten. Meine Vermutung, dass es sich dabei um radioaktive Leuchtfarbe handelte bestätigte sich im Gutachten eines Fachmannes. Neben „natürlichen“ Aktivitäten von ^{40}K , ^{226}Ra und ^{235}U wurde ^{147}Pm und ^{146}Pm gefunden. Das Promethium-Isotop 147 wurde mit einer Aktivität von $5,772 \times 10^6$ Bq festgestellt. (Lt. StrlSchV von 1976 ist eine zulässige Grenze für dieses Isotop bei $3,7 \times 10^5$ Bq gesetzlich festgesetzt.) Wenn ich meine Uhr weiter tragen wollte, hätte ich den Umgang mit dieser Aktivität erst bei der zuständigen Behörde anzeigen müssen. . . – das konnte ja wohl nicht sein!

Einmal neugierig geworden, schrieb ich das zuständige Bundesministerium an, sowie die Herstellerfirma. Beide Antwortschreiben gingen nicht auf die gutachterlich ermittelten Werte ein und brachten zum Ausdruck:

1. das sei alles ungefährlich und 2.: aus der Produktion seien solche Fälle nicht bekannt. Damit war mir nicht geholfen! – Ich hielt mich weiter an die Herstellerfirma und erreichte schließlich die Entfernung der Leuchtfarbe von Zifferblatt und Zeigern. Zwar ist wegen des Beta-Zerfalls beim Nuklid ^{147}Pm die gesundheitliche Belastung für den Träger der Uhr gering weil anzunehmen ist, dass die Elektronen-„Geschosse“ durch das Deckglas gestoppt werden, die freiwerdenden Gammastrahlen aber durchschließen Uhr und Arm und Umgebung mit einer Energie von 121 keV. Die enthaltene Gammastrahlung des ^{146}Pm hat schon eine Energie von 454 bis 747 keV.

Also: Der Normalfall belastet den Träger der Uhr nicht sehr stark – welchem Träger einer solchen Uhr wird aber bewusst sein, dass beim Zerspringen des Deckglases die Leuchtfarbe der Armbanduhr eine ernstzunehmende Gefahr darstellt, wenn durch Hautkontakt (z. B. an einem Unfallort) oder sogar durch Einnahme (beim Aufsammeln von Splintern und Einzelteilen einer zerstörten Uhr vom Fußboden) ein Beta-Strahler mit hoher Aktivität in den Körper gelangen kann?

Wenn man die Wirkung der radioaktiven Strahlungen im menschlichen Gewebe miteinander vergleicht und diesen Vergleich „plastisch“ durch Übertreibung mit der Wirkung verschiedener Waffen beschreibt, dann ergäbe sich immerhin folgendes Bild:

Gammastrahlen verursachen im Gewebe einen „glatten Durchschuss“ etwa des Armes, an dem die Uhr getragen wird. Wirkung eines Gewehr-Geschosses . . . Beta-Strahlung verursacht – verglichen mit der Wirkung von Gamma-Strahlung – die Zerstörungen eines Dummdum-Geschosses. . . Alpha-Strahlung hat daran gemessen die Wirkung einer Handgranate im menschlichen Gewebe.

Ich wünsche mir da als „Verbraucher“ eine fachgerechte Reaktion der Branche und somit einen Verzicht auf solche Stoffe.

„Bombe“ am Handgelenk

Uhren Magazin, N. N., 6/1991, S. 122

Wie gefährlich die strahlenden Zifferblätter sind?

Viele Leser sind verunsichert. Leuchten Zeiger und Stundenindexe auf den Uhren-Zifferblättern nur, oder strahlen sie etwa? Mögen vor Jahrzehnten strahlende Materialien verwendet worden sein, so gehört das heute verwendete Tritium sicher nicht dazu. Es sind absolut keine gesundheitsschädigenden Auswirkungen selbst über lange Zeit bekannt. Auch das Gewerbeaufsichtsamt erlaubt, festhaftende Tritiumteile (z. B. Zifferblätter) in den Hausmüll zu schmeißen. Zum besseren Verständnis, was wir an unseren Handgelenken herumschleppen, folgende sachliche Erklärung.

Grundsätzlich unterscheidet man heute zwischen inaktiven Nachleucht- und selbstleuchtenden Markierungen auf Uhren und Instrumenten. Die Gruppe der phosphoreszierenden Pigmente oder Nachleuchtpigmente besteht aus Zinksulfidverbindungen, die ähnlich einer Lichtbatterie funktionieren. Durch Anregung mit Tages- und Kunstlicht werden diese Pigmente aufgeladen und geben, nach Beendigung der Anregung, dieses gespeicherte Licht während Minuten bis Stunden mit abfallender Intensität wieder ab. Dieser Vorgang ist unendlich oft wiederholbar.

Hauptanwendung dieser Pigmente sind Fluchtwegmarkierungen, Notsignalisation, Spielzeug und z. T. Anwendungen in der Uhrenindustrie. Diese Pigmente sind frei von radioaktiven Stoffen, haben aber nur eine ganz beschränkte Nachleuchtdauer, so dass eine Ablesbarkeit in der Dunkelheit während Stunden nicht garantiert werden kann.

Ausreichende Ablesbarkeit wird nur mit Selbst- oder Dauerleuchtfarben erreicht. Früher verwendete man als Energiequelle, zur Anregung der Zinksulfid-Leuchtpigmente Radium. Dieses nicht unbedenkliche Isotop (Alpha- + Beta- + Gamma-Strahlung) wurde mit der Verfügbarkeit von reinen Beta- oder Elektronenstrahlen mit sehr schwachen Energien vollständig ersetzt. Nach heutigen ISO-Normen und internationalen Strahlenschutzvorschriften sind nur noch Tritium und Promethium als Energieträger zugelassen. Tritium sendet Elektronen von derart geringer Energie aus, daß sie gerade ausreicht, die Leuchtkristalle an zuregen. In der Luft werden diese Elektronen nach 2–4 mm und in micrometerdicken Schichten von irgendeinem Material vollständig abgebremst. Deshalb können Uhren, die mit Tritium Dauerleuchtziffern versehen sind, keine Strahlung außerhalb des Gehäuses abgeben und stellen für den Träger kein Strahlenrisiko dar.

Der leise Tod

Uhren Magazin, N. N., 10/1993, S. 130

Alte Russenuhren strahlen lebensgefährlich

Aus Rußland werden in letzter Zeit über den Schwarzmarkt Uhren mit sehr hoher radioaktiver Strahlung verkauft. Es handelt sich dabei um sehr große, schwere Taucheruhren aus der Zeit um 1953. Die Strahlung, die nicht von den Leuchtziffern des Zifferblattes ausgeht, erreicht den Wert von 3 Millirem pro Minute. Dieser Wert ist stark gesundheitsgefährdend und auf Dauer lebensgefährlich.

Russenuhren aktueller Produktion sind dagegen unbedenklich. In jedem Fall ist es ratsam, sich der offiziellen Handels und Vertriebswege zu bedienen, soweit russische Firmen in der Lage sind, die in Zukunft zu installieren.

In bezug auf die Umweltgefährdung muss allgemein davon ausgegangen werden, dass z. B. Tschernobyl nur die Spitze eines Eisbergs ist. In den 50er Jahren waren oberirdische Kernwaffenversuche in Ost und West üblich und haben ihre Spuren in der Weltbevölkerung hinterlassen.

Der arglose Umgang mit gefährlich strahlenden Materialien in der ehemaligen Sowjetunion hatte verheerende Folgen für das Riesenland. Belegt durch immer neue Erkenntnisse und Schreckensmeldungen. 20 Prozent der Gesamtfläche der ehemaligen Sowjetunion gelten als verseucht.

Über das heute bei Uhren verwendete Leuchtmittel Tritium sind keine gesundheitsschädlichen Auswirkungen bekannt. Nach den ISO Normen und internationalen Strahlenschutz-Vorschriften sind nur noch Tritium und Promethium als Energieträger zugelassen (siehe auch Uhren-Magazin 6/1991, S. 122).

Russenuhren im Strahlentest

Uhren Magazin, N. N., 3/1994, S. 78 f.

Wie gefährlich sind die Russenuhren wirklich?

In Heft 10/93 warnten wir vor russischen Taucheruhren aus den 50er Jahren, die lebensgefährliche radioaktive Strahlung abgeben. Immer wieder fragen Leser jedoch in der Redaktion auch nach Russenuhren aktueller Produktion; meistens geht es um Uhren mit Leuchtziffern. Wir wollten es ganz genau wissen und ließen eine Anzahl von auf Flohmärkten entstandenen Armband- und Taschenuhren auf radioaktive Strahlung prüfen.

Die richtige Adresse für derlei Untersuchungen sind die Landesmessstellen für Radioaktivität, die es in allen Bundesländern gibt. In Bremen findet man diese

Messstelle in der Universität, wo sich der Physiker Gerald Kirchner unserer kleinen Uhren Auswahl annahm.

Wir hatten einen Chronographen und zwei Armbandwecker von Poijot dabei, eine Kalenderuhr von Raketa, zwei Komandirskic-Modelle von Wostok, eine Slawa-Automatik, eine Savonnette-Taschenuhr von Pobjeda zwei Taschenuhren von Molnija und einen Flieger-Chronographen .

Die Messstellen führen Routinemessprogramme durch, die etwa über die Belastung des Bodens und von Nahrungsmitteln informieren. Für Privatleute lohnt es sich höchstens, die Messstellen für die Überprüfung spezieller Dinge, die von den Routinemessungen nicht erfasst werden, in Anspruch zu nehmen, denn ausführliche Tests dauern einige Zeit und müssen vor allem auch bezahlt werden. Als Beispiel für solche speziellen Dinge nennt Gerald Kirchner etwa Holz aus der Ukraine oder eben auch Uhren, die in den 50er Jahren in Russland hergestellt wurden.

Mit einem mobilen Gerät, einem so genannten Dosisleistungsmesser, sollte zuerst einmal festgestellt werden, ob eine eingehendere Untersuchung der neuen Russenuhren überhaupt notwendig war. Ergebnis: im Prinzip nein, denn das Gerät, das die Strahlenbelastung misst, zeigte keine relevanten Werte an.

Minimale Ausschläge des Messzeigers bei vier Uhren waren jedoch Grund genug, um an diesen Modellen, wenn auch mehr aus Neugier, eine gammaspektrometrische Messung vornehmen zu lassen. Dazu wanderten die Uhren nacheinander in den bleiverkleideten Behälter eines Gerätes, das sogar einzelne radioaktive Isotope registrieren kann. Eine solche genaue Untersuchung ist langwierig und daher nicht billig. Von einem Bildschirm kann ein Experte ablesen, mit welchem radioaktiven Nuklid (z. B. Promethium, Radium oder Uran) man es zu tun hat und wie hoch seine Aktivität ist. In diesem Fall bestätigte die Messung, was schon das mobile Gerät angezeigt hatte: keine Spur von radioaktiven Stoffen, der Bildschirm blieb leer.

Drei der Uhren haben Zifferblätter mit Leuchtindexen, die sich damit auch als harmlos herausgestellt haben. In den so genannten Strahlenschutzverordnungen Deutschlands und der Schweiz sind zwar Grenzwerte für die Radioaktivität von Uhren festgelegt, aber zum einen beziehen sich diese lediglich auf Uhren mit radioaktiver Leuchtfarbe, und zum anderen werden verschiedene Messeinheiten verwendet. Russische Uhren aus der aktuellen Produktion können nach der Untersuchung der Bremer Landesmessstelle für Radioaktivität getrost als völlig unbedenklich eingestuft werden. Bei älteren Modellen kommen Besitzer von Russenuhren, die sicher gehen wollen, jedoch um eine Untersuchung durch Fachleute nicht herum.

In der Frankfurter Rundschau war zum Jahresende von einem Uhrensammler zu lesen, der seine vom Flohmarkt stammende russische Militäruhr mit einem einfachen Messgerät selbst überprüfte, nachdem er aus der Fachpresse von strahlenden Russenuhren erfahren hatte. Seine Uhr mit Leuchtzifferblatt gehörte offensichtlich dazu, wie dem Sammler auch vom Amt für Immissions-

und Strahlenschutz bestätigt wurde, an das er sich wegen der Entsorgung seines gesundheitsschädlichen Zeitmessers gewandt hatte. Vermutlich wurde bei der Uhr Radium als Leuchtmittel verwendet.

Gerald Kirchner von der Uni Bremen, der keineswegs zu übertriebener Besorgnis im Zusammenhang mit Radioaktivität neigt, hat bei Uhren mit leuchtenden Ziffern und Zeigern dennoch Bedenken:

„Ungefährlich sind in jedem Fall nachleuchtende Substanzen, die durch Tages- oder Kunstlicht aufgeladen werden und in der Dunkelheit nur begrenzte Zeit leuchten. Wer meint, eine Uhr mit selbstleuchtenden Markierungen unbedingt zu brauchen, sollte sichergehen, dass Tritium verwendet wurde das vom Metallgehäuse und Glas der Uhr ausreichend abgeschirmt wird. Bei Promethium-Markierungen ist an der Oberfläche der Uhr durchaus Strahlung messbar, so dass eine Gesundheitsgefährdung besteht. Am besten ist es, auf Leuchtziffern und -zeiger bei Uhren ganz zu verzichten.“

Radioaktive Leuchtfarbe ist jedoch nicht die einzige Ursache für strahlende Uhren. Durch radioaktive Bestrahlung können eben auch beliebige Materialien radioaktiv verseucht werden – und ob das bei einer vor vierzig Jahren hergestellten Uhr der Fall ist, kann man ihr nicht ansehen.

Tritium strahlt durch Plastik

Uhren Magazin, N. N., 3/1994, S. 79

Eine Untersuchung der Strahlenschutzabteilung der Universität Innsbruck zeigt, dass Uhren mit Plastikgehäusen und Leuchtzifferblättern Tritium abgeben. Bei Uhren mit Metallböden sind die Träger keiner Belastung ausgesetzt; Tritium kann jedoch Plastik durchdringen und so durch die Haut aufgenommen werden.

Im Urin von 108 Testpersonen fand sich eine etwa 10 mal höhere Tritium-Konzentration als bei einer Vergleichsgruppe. Diese Strahlenbelastung entspricht laut dem Innsbrucker Strahlenschützer Dr. Peter Brunner etwa fünf Prozent der natürlichen Umweltstrahlung aus der Atmosphäre, Gestein und Gebäuden.

Selbst eine vergleichsweise niedrige Strahlenbelastung durch solche Uhren ist unnötig.

Die Uhren der Testpersonen stammten von Swatch, Benetton und aus Fernost. Swatch hat allerdings schon Ende 1992 Tritium durch ungefährliche Thermo-Phosphate ersetzt, die durch Körperwärme zum Leuchten angeregt werden.

e. g.

Der Stoff aus dem die Ziffern sind

Uhren Magazin, N. N., 11/1995, S. 146

Für die Herstellung von Leuchtziffern, -punkten und -zeigern verwendet die Uhrenindustrie heute meistens Tritium. Tritium ist radioaktiv. Das löst bei vielen Uhrenfreunden Unbehagen aus und wirft Fragen auf. Wir versuchen, einige Fragen zu beantworten.

Die Herstellung von Tritium Leuchtstoffen findet in Spezialunternehmen statt. In der Schweiz sind dies beispielsweise die **RC Tritec AG** in Teufen und die **MB-MICROTEC** in Niederwangen. Bei der Herstellung und Verwendung müssen strenge Sicherheits-Auflagen erfüllt werden, die sowohl in der Schweiz als auch in Deutschland von den Behörden festgelegt werden.

Es ist nicht ganz richtig, von Tritium-Leuchtziffern und -zeigern zu sprechen. Sie bestehen nicht aus Tritium, sondern aus Zinkverbindungen (Zinksulfiden oder Verbindungen von Zink und Silizium-Oxyd), deren Kristalle durch die vom Tritium ausgesandten Elektronen zum Leuchten gebracht werden.

Tritium ist ein Isotop⁴ des Wasserstoffs, also eines Elementes, das ungebunden bekanntlich nur als Gas vorkommt (erst ab einer Temperatur von -260 °C flüssig). Von den Wasserstoffisotopen ist es das einzige instabile, das heißt, es zerfällt und sendet dabei Strahlung aus. Diese Strahlung macht man sich bei den verschiedensten Verwendungen zunutze, von denen der Gebrauch bei Leuchtmassen für Uhren nur eine ist.

Für die Herstellung von Leuchtziffern bedient man sich eines so genannten Polymers, einer Kohlen-Wasserstoff-Verbindung, bei dem Tritium den Wasserstoffanteil bildet. Bei der RC Tritec AG wird eine Polymerschicht auf die Kristalle des Zinksulfides aufgebracht. Dabei bringt die vom Tritium ausgehende Elektronen-Strahlung die Kristalle zum Leuchten. Die polymerisierten Kristalle werden als Pulver an die Verwender geliefert und können dann mit Hilfe von Bindemitteln für Punkte, Ziffern und Zeiger gebraucht werden.

Einen völlig anderen Weg, Tritium für Leuchtmittel zu verwenden, hat die Firma mb microtec (nach den Firmengründern Merz und Benteli) beschritten. Bei mb-microtec werden sogenannte Traser hergestellt (Traser von Tritium und Laser).

Traser sind Behälter aus dünnem Glas, deren Innenwand mit einer Leuchtstoffschicht überzogen ist. In die Behälter wird Tritium-Gas (also Wasserstoff) gefüllt, dessen Strahlung die Leuchtmasse aktiviert. Mit Hilfe von Lasern werden die zum Teil winzigen Glasröhrchen (Durchmesser 0,5 mm) abgeschnitten (zuge-schmolzen).

Was ist Tritium?

Tritium (von griech. tritos – der Dritte) ist das schwerste Isotop des Wasserstoffs, das als einziges radioaktiv ist.

⁴ * Isotope (von griech. isos – gleich und topos – Platz), chemische Elemente (Grundstoffe), mit gleichen chemischen Eigenschaften, die sich aber dadurch unterscheiden, dass ihre Atomkerne zwar die gleiche Protonenzahl, aber unterschiedliche Neutronenzahlen haben.

Was bedeutet der Aufdruck T25 auf Zifferblättern?

Dieser Aufdruck ist für Spezialuhren obligatorisch und bezieht sich auf den maximal zugelassenen Wert der Aktivität in Milli-Curie (Maßeinheit für radioaktive Strahlung).

Woraus bestehen Leuchtziffern?

Das Material für die Herstellung von Leuchtmasse ist nach leuchtendes Zinksulfid, das nach einer speziellen Wärmebehandlung die nachleuchtende Eigenschaft entwickelt. Es kann zwar immer aufs neue erregt werden, verliert aber seine Helligkeit schon nach kurzer Zeit. Erst in der Verbindung mit Tritium-Polymer bekommt es eine Dauerleuchtwirkung.

Kann die Strahlung das Gehäuse durchdringen?

Einerseits geht die Strahlung von Tritium in der Luft nur drei bis vier Millimeter weit und wird von festen Stoffen von nur wenigen Mikrometern starke vollständig zurückgehalten. Andererseits wurde durch Tests der Strahlenschutzabteilung der Universität Innsbruck bei 108 Trägern von Uhren mit Plastikgehäusen (!) eine höhere Tritium-Konzentration im Urin nachgewiesen als bei den Testpersonen einer Vergleichsgruppe. Dies ist damit zu erklären, dass vom Tritium-Polymer abgelöste einzelne Tritiumatome durch Kunststoffgehäuse diffundieren (durchdringen, sich ausbreiten) und über die Haut in die Körperflüssigkeit gelangen können. Die dabei möglicherweise entstehende Strahlenbelastung erreicht aber nur einen Promillebereich der natürlichen Strahlenbelastung (Erdstrahlung, Radon in Gebäuden, Erdstrahlung, kosmische Strahlung usw.).

Leuchtmittel: Welche Stoffe verwendet werden

Uhren Magazin 5/00, S. 78 ff.

Es werde Licht

Um im Dunklen die Uhrzeit ablesen zu können, muss - das ist einleuchtend - die Uhr in irgendeiner Form beleuchtet werden. Ob das ganze Zifferblatt leuchtet oder ob nur Stundenmarkierungen mit Leuchtmasse hervorgehoben sind, spielt eine untergeordnete Rolle. Eine Großuhr kann ohne weiteres als Lampe geschaltet werden, bei einer Armbanduhr wird es schwieriger. Welche Mittel aktuell eingesetzt sind, um eine Armbanduhr das Leuchten zu lehren, erklären wir auf dieser Seite.

Wenn Ziffern, Punkte oder Zeiger leuchten sollen, braucht man zunächst einen Stoff, ein Material, das sich dazu bringen lässt, Licht abzugeben. Prinzipiell gibt jede Substanz Licht ab, wenn sie nur stark genug erhitzt wird. Interessant sind aber natürlich nur Substanzen, die zu "kalter" Lichtemission (LUMINESZENZ) fähig sind, und davon gibt es nicht viele. Diese Substanzen werden durch

energiereiche Strahlung, hochenergetische Teilchen, chemische Reaktionen oder elektrische Felder zum Leuchten gebracht.

Diese Erscheinung beruht darauf, dass Atome oder Moleküle angeregt werden, indem ihre äußeren Elektronen auf ein höheres Energieniveau gebracht werden. Wenn diese in den Grundzustand zurückkehren, strahlen sie die Energiedifferenz als Licht ab. Interessant wird das aber erst dann, wenn diese Rückkehr in den Grundzustand verzögert stattfindet, denn ein nur Bruchteile von Mikrosekunden dauernder Lichtblitz mag zwar hübsch sein, bringt aber auf einer Armbanduhr nichts.

Das erwünschte Nachleuchten lässt sich dadurch erreichen, dass angeregte Elektronen in so genannten Fallen gespeichert werden, aus denen die Rückkehr zum Grundzustand geringe thermische oder strahlungsbedingte Anregung erfordert. Solche Fallen bekommt man dadurch, dass in das Kristallgitter der Substanz Fremdatome oder Fehlstellen eingebaut werden.

Das Mittel der Wahl, das heißt, die für diese Dinge meistverwendete Substanz, ist Zinksulfid.

Zinksulfid

Zinksulfid lässt sich durch Bestrahlen mit Licht oder Ultraviolettstrahlung zum Leuchten anregen. Dazu können Schwermetalle wie Kupfer oder Kobalt in das Zinksulfid eingebaut werden. Die Leuchtkraft von Zinksulfid-Pigmenten erschöpft sich dann aber schnell, nach spätestens einer Stunde sind die Zifferblätter der damit beschichteten Uhren dunkel, für weiteres Leuchten müsste erneut eine Lichtquelle her.

Zinksulfid aktiviert durch Tritium

Jahrelang leuchten Uhrenzifferblätter, deren Ziffern oder Zeiger mit Zinksulfid-Masse beschichtet sind, in die Tritium eingebaut wurde. Tritium ist ein radioaktives Isotop wie Radium, das früher für diese Zwecke eingesetzt wurde. Die von Radium abgegebenen Alpha-, Beta- und Gamma-Strahlen sind äußerst gesundheitsschädlich. Seit Ende der fünfziger Jahre wird daher nur noch das schwach radioaktive Tritium verwendet, das nicht in der Lage ist, Metallgehäuse oder Gläser von Uhren zu durchdringen, vorausgesetzt, die gesetzlichen Vorschriften für seine Verwendung werden eingehalten. Die abgegebene Beta-Strahlung reicht jedoch, um das Zinksulfid zum Leuchten anzuregen. Um das Tritiumgas und das Zinksulfid verbinden zu können, wird Tritium (etwas vereinfacht ausgedrückt) in einem Kunststoff gebunden, mit dem dann Zinksulfid-Pigmente beschichtet werden können.

Tritium-Gaslichtquellen

Tritium-Gaslichtquellen (TGLQ) arbeiten nach dem gleichen Prinzip wie Leuchtmassen, die direkt auf das Zifferblatt gebracht werden-. ein auf Zinksulfid basierender Leuchtstoff wird durch Tritium angeregt. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass dieser Prozess in einem Glasröhrchen stattfindet, das innen mit dem

Leuchtmittel beschichtet und mit Tritiumgas gefüllt ist. TGLQ leuchten etwa hundertmal heller als normale Leuchtmassen, und außerdem haben sie den Vorteil, dass mit den Glasröhrchen bedenkenlos hantiert werden kann, weil keine Radioaktivität nach außen dringt. Die Röhrchen können auf Zifferblätter und Zeiger gesetzt werden, da sie nur einen Durchmesser von 0,5 Millimetern haben. Zur Lebensdauer von TGLQ: nach sechs Jahren haben die Glasröhren noch 50 Prozent ihrer Helligkeit, nach 12 Jahren noch 25 Prozent zu bieten - das menschliche Auge empfindet übrigens diesen Wert als noch halb so hell wie die volle Leistung. Hergestellt werden die TGLQ unter dem Namen „Traser“ von der schweizerischen Firma **mb-microtec** in Niederwangen.

Elektrolumineszenz

Wenn ein ganzes Zifferblatt leuchten und gleichzeitig nicht radioaktiv sein soll, kommt Elektrolumineszenz (EL) ins Spiel. Dabei wird wieder Zinksulfid eingesetzt, das in diesem Fall durch Elektrizität zum Leuchten gebracht wird. Dazu werden die Leuchtpigmente in eine transparente Folie eingebunden, an die Elektroden angelegt sind. Diese bestehen aus extrem dünnen Metallschichten (z. B. Aluminium). Die EL-Folie besteht also aus der Leuchtschicht, den Elektroden-Schichten auf beiden Seiten sowie Reflexions-, Isolier- und Schutzschichten. Um die Folie zum Leuchten zu bringen, wird ein elektrisches Feld angelegt; eine Wechselspannung von 70 bis 140 Volt ist für eine hohe Leuchtdichte notwendig. Da eine Uhren-Batterie nur 1,5 Volt Spannung liefert, sind ein Elektronik-Chip und ein Transformator erforderlich, um eine höhere Betriebsspannung zu erreichen. Die Farbe des EL-Zifferblattes hängt von den verwendeten Pigmenten ab. Die Halbwertszeit (Zeitraum, bis die Helligkeit auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes zurückgegangen ist) der EL-Systeme liegt zwischen 5 000 und 10 000 Stunden. Das scheint nicht viel, allerdings leuchten diese Zifferblätter ja nicht ständig (wie etwa Zeiger oder Markierungen mit Leuchtmasse), sondern nur auf Knopfdruck.

Super-LumiNova

Das von der schweizerischen Firma Tritec hergestellte Leuchtmittel Super-LumiNova unterscheidet sich von

allen anderen hier vorgestellten dadurch, dass nicht Zinksulfid zum Leuchten gebracht wird, sondern Erdalkali-Aluminate. Sie sind stark FLUORESZIEREND, aber erst in Verbindung mit zum Beispiel dem Metall Dysprosium lässt sich ein bemerkenswert langes Nachleuchten (PHOSPHORESSENZ) erreichen. Super-LumiNova wird nicht durch Tritium, sondern durch Sonnen- oder künstliches Licht zum Leuchten angeregt. Die Nachleuchtintensität ist etwa 100-mal stärker als bei Zinksulfid, hält bei optimaler Anregung bis zu 10 Stunden an und zudem hat Super-LumiNova keine begrenzte Lebensdauer, weil sich der Prozess des Anregens und Nachleuchtens ohne chemische Reaktionen abspielt,

PHOSPHORESSENZ

Phosphoreszenz (griech.) ist eine Form der Lumineszenz, die nicht sofort nach Beendigung der Anregung abklingt, sondern sich durch ein längeres Nachleuchten auszeichnet. Stoffe, die Phosphoreszenz zeigen, werden Phosphore genannt.

FLUORESSENZ

Fluoreszenz (lat.) ist das charakteristische Leuchten bei festen Körpern, Flüssigkeiten oder Gasen bei Bestrahlung mit Licht, Röntgen- oder Elektronenstrahlung. Die Strahlung wird mit gleicher oder längerer Wellenlänge wieder abgegeben. Im Gegensatz zur Phosphoreszenz gibt es bei dieser Form der Lumineszenz kein Nachleuchten.

LUMINESZENZ

Mit Lumineszenz (lat., Leuchtanregung) bezeichnet man Leuchterscheinungen, die nicht auf hoher Temperatur der leuchtenden Substanz beruhen. Die Lichtaussendung erfolgt nach einer Anregung (Energieabsorption) durch Bestrahlen mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht (= Photolumineszenz), mit Röntgenoder Gammastrahlung (= Röntgenlumineszenz) oder mit radioaktiver Strahlung (= Radiolumineszenz). Eine weitere Ursache von Lumineszenz können chemische Vorgänge sein.