

1

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

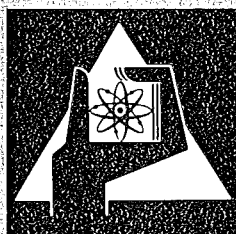
August 1974

KFK 2024

Abteilung Strahlenschutz und Sicherheit
Projekt Nukleare Sicherheit

Schnelle Radiojodabtrennung aus Abwasserproben und
Bestimmung der ^{129}J -Konzentration durch Neutronenaktivierung

H. Schüttelkopf, H. Fessler



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

APRIL 1974

KFK 2024

ABTEILUNG STRAHLENSCHUTZ UND SICHERHEIT

PROJEKT NUKLEARE SICHERHEIT

SCHNELLE RADIOJODABTRENNUNG AUS ABWASSERPROBEN UND
BESTIMMUNG DER ^{129}J -KONZENTRATION DURCH NEUTRONEN-
AKTIVIERUNG

H. SCHÜTTELKOPF, H. FESSLER

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG MBH., KARLSRUHE

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine Analysenmethode für ^{129}J ausgearbeitet mit welcher Radiojod aus Abwasserproben rasch abgetrennt werden kann. Die ^{129}J -Konzentration wird durch Neutronenaktivierung gemessen.

Das Jod der Probe und das zur Ausbeutenbestimmung zugegebene ^{131}J wird zu J^- reduziert. Dann wird das Abwasser über eine Säule mit gekörntem AgJ-imprägniertem SiO_2 geleitet. Der AgJ-Katalysator wird mit ca. $5 \cdot 10^{15}$ thermischen Neutronen/ cm^2 bestrahlt. Die 536 keV γ -Linie des ^{130}J wird direkt oder nach Abtrennung des Jodes aus dem AgJ-Katalysator mit einem Ge(Li)-Detektor gemessen.

Die Abtrennung des Radiojodes aus Wasserproben gelingt mit einer Ausbeute von ca. 95 %. Bis zu 10 Analysen können von einer Person in 1 1/2 Stunden durchgeführt werden. Bei direkter Messung des AgJ-Katalysators erreicht man eine untere Nachweisgrenze, welche 2 % der MZK von ^{129}J in Wasser entspricht. Nach Abtrennung des Radiojodes von den störenden γ -Strahlern ^{110m}Ag und ^{24}Na erreicht man 0,07 % der MZK als untere Nachweisgrenze.

FAST SEPARATION OF RADIOIODINE FROM WASTE WATER SAMPLES AND
DETERMINATION OF THE ^{129}I CONCENTRATION BY NEUTRON ACTIVATION

ABSTRACT

A method of assaying for ^{129}J was developed which allows radioiodine to be quickly separated from waste water samples. The ^{129}J concentration is measured by neutron activation.

The iodine contained in the sample and the ^{131}J added for determination of the yield are reduced to J^- . Next, the waste water is passed over a column with AgJ-impregnated SiO_2 granulate. The AgJ catalyst is irradiated with approximately 5×10^{15} thermal neutrons/cm². The 536 keV gamma line of ^{130}J is measured by means of a Ge(Li) detector either directly or after separation of the iodine from the AgJ catalyst.

Radioiodine is separated from the water samples with an efficiency of approximately 95 %. Up to 10 assays can be carried out by a person within 1 1/2 hours. If the AgJ catalyst is measured directly, the lower limit of detection achieved corresponds to 2 % of the MPC of ^{129}J in water. After separation of the radioiodine from the spurious gamma emitters $^{110\text{m}}\text{Ag}$ and ^{24}Na the lower limit of detection attained is 0.07 % of the MPC.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretischer Teil	
Berechnung der ^{129}J -Konzentration in Wasserproben	3
Fehlerrechnung und Auswertung	5
Optimierung der Bestrahlungsdauer	8
3. Experimentelle Arbeiten	
Reagenzien	10
Vorprüfung des AgJ-Katalysators	10
Apparaturen zur Messung der γ -Aktivität	10
Messung der Ausbeute des Isotopenaustausches unter verschiedenen Bedingungen	11
Abhängigkeit der Nachweisgrenze vom Probevolumen	12
Abtrennung von Radiojod aus bestrahltem AgJ-Katalysator mit Na_2S -Lösung	12
Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von ^{129}J in Abwasserproben	12
4. Diskussion der Ergebnisse	15
5. Literatur	35

1. EINLEITUNG

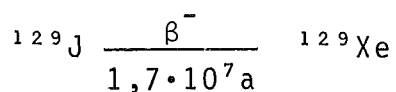
Im September 1971 ging die Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe in Betrieb. Sie ist für einen Jahresdurchsatz von 40 t U ausgelegt und arbeitet nach dem Purexprozess. Setzt man 30 000 MWd/t Abbrand und die in der Siedewasserreaktorstudie [1] der AEG gegebenen Anteile des ^{235}U und des ^{239}Pu an den Spaltprozessen voraus, entspricht dieser Jahresdurchsatz ca. 8,4 kg ^{129}J oder 1,4 Ci ^{129}J . Die Gesellschaft für Kernforschung mbH führt die Dekontamination der niedrig- und mittelaktiven Abwässer (ADB) ebenso wie die Umgebungs- und Abwasserüberwachung (ASS) für die Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH durch.

Die nach der 1. SSV0 maximal zulässige Abwasserkonzentration von ^{129}J beträgt $2 \cdot 10^{-9}$ Ci/l [2]; dies sind 12,3 $\mu\text{g/l}$. Die Abgabe solcher und kleinerer ^{129}J -Konzentrationen führt zur Verschiebung des natürlichen $^{129}\text{J}/^{127}\text{J}$ -Massenverhältnisses von ca. 10^{-8} [3] zu größeren Werten. Ein $^{129}\text{J}/^{127}\text{J}$ -Verhältnis von $5,3 \cdot 10^{-3} \text{g } ^{129}\text{J}/\text{g } ^{127}\text{J}$ in der Schilddrüse eines Erwachsenen entspricht dem von L.A. König [4] errechneten oberen Grenzwert der Strahlenbelastung. Flußwasser bildet einen wesentlichen Anteil unseres Trinkwassers und enthält nur 0 bis 20 $\mu\text{g } ^{127}\text{J/l}$ [5]. Daher können bereits sehr geringe Abwassereinleitungen in einen Fluß signifikante Verschiebungen des $^{129}\text{J}/^{127}\text{J}$ -Verhältnisses verursachen. Die ^{129}J -Konzentration in Abwasser muß daher bereits dann sorgfältig kontrolliert werden, wenn ihre Werte noch weit unter den oben angegebenen 12,3 $\mu\text{g } ^{129}\text{J/l}$ liegen; dies ist ganz besonders dann wichtig, wenn dieses Flußwasser zur Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen verwendet wird.

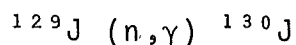
Da ^{129}J nicht direkt durch die Methoden der Kernstrahlenmeßtechnik erfaßt wird, ist eine Abtrennung des Nuklides aus den Wasserproben notwendig. Dabei benötigt man - auch bei Ver-

wendung einer empfindlichen Bestimmungsmethode - relativ große Probenvolumina. Um die große Probenzahl zu bewältigen, welche durch die radioökologische Fragestellung und die Abwassermenge bestimmt ist, muß die ^{129}J -Abtrennung ein schnelles Verfahren sein. Zur Abtrennung von Jod aus wässrigen Proben sind verschiedene Methoden im Gebrauch: Die Fällung von AgJ , die Extraktion von J_2 , der Anionenaustausch mit J^- und der Isotopenaustausch mit J^- . Die AgJ -Fällung ist zeitaufwendig, die J_2 -Extraktion für Proben in Literbereich apparativ nur schwer zu bewältigen. Der Anionenaustausch geht schnell und praktisch quantitativ vor sich; es werden aber eine Reihe anderer aktiver und inaktiver Anionen adsorbiert. Nach der Elution ist eine weitere Reinigung notwendig; daher ist auch diese Methode der Abtrennung zeitaufwendig. Wir haben daher den Isotopenaustausch an AgJ den anderen Methoden vorgezogen.

Zur eigentlichen Messung der ^{129}J -Menge werden in der Literatur verschiedene Methoden beschrieben: Die niedrige γ -Energie von 40 keV, welche beim Zerfall des ^{129}J -Kerns nach



abgegeben wird, ist schwierig zu messen. Die ebenfalls niedrige β -Energie, 0,2 MeV, ist zwar mit Flüssigszintillatoren gut zu messen, setzt aber eine sorgfältige Reinigung der Jodpräparate voraus. Dies bedeutet hohen analytischen Zeitaufwand. Von uns wird der hohe Einfangquerschnitt des ^{129}J -Atoms für thermische Neutronen zur Aktivierung nach



ausgenützt. Das ^{130}J -Atom ist ein β -Strahler, der unter Emission mehrerer γ -Quanten hoher Intensität mit einer Halbwertszeit von 12,3 h [6] zerfällt. Die Messung der ^{130}J -Aktivität ermöglicht die Berechnung des ^{129}J -Gehaltes der Proben.

2. THEORIE UND AUSWERTUNG

BERECHNUNG DER ^{129}J -KONZENTRATION IN WASSERPROBEN

Die Aktivität des nach der Neutronenaktivierung von N_{129} ^{129}J -Atomen entstandenen ^{130}J berechnet man nach:

$$N_{130} \cdot \lambda_{130} = N_{129} \cdot \sigma_{129} \cdot \Phi (1 - e^{-\lambda_{130} \cdot t_B}) \cdot e^{-\lambda_{130} \cdot t_{BM}} \quad (1)$$

N_{130}, N_{129} ... Zahl der $^{130}\text{J}, ^{129}\text{J}$ -Atome
 λ_{130} ... Zerfallskonstante von ^{130}J in s^{-1}
 σ_{129} ... Absorptionsquerschnitt von ^{129}J
für thermische Neutronen = $28 \cdot 10^{-24} \text{cm}^2$ [7]
 Φ Neutronenflußdichte in $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$
 t_B Bestrahlungsdauer in s
 t_{BM} Zeitraum zwischen Bestrahlungsende
und Messung in s

Aus (1) errechnet man die ^{129}J -Konzentration C in $\text{g } ^{129}\text{J}/\text{l}$ mit:

$$C = \frac{A_{129} \cdot e^{\lambda_{130} \cdot t_{BM,P}} (R_{130,P} - R_{0,P})}{L \cdot V \cdot \eta_{ph} \cdot \eta_{ch} \cdot H \cdot \sigma_{129} \cdot \Phi (1 - e^{-\lambda_{130} \cdot t_B})} \quad (2)$$

A_{129} Atomgewicht von $^{129}\text{J} = 128,95$
 $R_{130,P} - R_{0,P}$... Nettomeßrate von ^{130}J in s^{-1}
 L Loschmidt'sche Zahl = $6,023 \cdot 10^{23}$
 V Probevolumen in l
 η_{ph} ... Zählrohrbeute in Anteilen
 η_{ch} ... Chemische Ausbeute in Anteilen
 H Emissionshäufigkeit der gemessenen
Strahlung

Bei Berechnung nach (2) müssen η_{ch} und η_{ph} durch gesonderte Messungen bestimmt werden. Φ ist im allgemeinen aus den Reaktorbetriebsdaten zu erhalten. Für genauere Ergebnisse müssen Aktivierungsstandards verwendet werden. Es bieten sich an Ag als interner und Au-Folie als externer Standard. Für ein beliebiges Isotop, welches als interner oder externer Standard verwendet wird erhält man:

$$\Phi = \frac{(R_s - R_{0,s}) \cdot e^{\lambda_s \cdot t_{BM}} \cdot A_s}{\eta_{ph,s} \cdot H_s \cdot \sigma_s (1 - e^{-\lambda_s \cdot t_B}) \cdot L \cdot b_s \cdot G_s} \quad (3)$$

- $R_s - R_{0,s}$... Nettomeßrate des aktivierten Standards in s^{-1}
- λ_s Zerfallskonstante des aktivierten Standards in s^{-1}
- A_s Atomgewicht des Standardisotops
- $\eta_{ph,s}$ Zählausbeute bei der γ -Energie des aktivierten Standards
- H_s Emissionshäufigkeit in Anteilen
- σ_s Absorptionsquerschnitt des Standardisotops für thermische Neutronen in cm^2
- b_s Anteil des Standardisotops am Element
- G_s Gewicht des Standardelements

Mit Ag als inneren Standard und dem $\sigma_{109Ag} = 3,2 \pm 0,4$ barn [8] weist die ^{129}J -Bestimmung mindestens einen Fehler von ± 12 % auf. Mit externen Standards gehen die mittleren Fehler vieler Meßwerte in das Endergebnis ein und dies hat ebenfalls einen großen mittleren Fehler der ^{129}J -Bestimmung zur Folge; mit nicht rein thermischen Neutronen sind systematische Fehler in beiden Fällen zu erwarten. Diese systematischen und viele

statistische Fehler werden vermieden, wenn ^{129}J als Eichstandard verwendet wird. Aus (3) wird:

$$\Phi = \frac{(R_{130,E} - R_{0,E}) \cdot e^{\lambda_{130} \cdot t_{\text{BM},E}} \cdot A_{129}}{\eta_{\text{ph}} \cdot H \cdot \sigma_{129} \cdot (1 - e^{-\lambda_{130} \cdot t_{\text{B}}}) \cdot L \cdot G_{129,E}} \quad (4)$$

Mit (4) und (2) erhält man:

$$C = \frac{G_{129,E}}{V \cdot \eta_{\text{ch}}} \cdot \frac{R_{130,P} - R_{0,P}}{R_{130,E} - R_{0,E}} \cdot e^{\lambda_{130} (t_{\text{BM},P} - t_{\text{BM},E})} \quad (5)$$

$G_{129,E}$... Gewicht des ^{129}J in der Eichprobe in g
P Index für Probe
E Index für Eichsubstanz

Gesondert bestimmt werden muß für die Auswertung nur noch η_{ch} .

FEHLERRECHNUNG UND AUSWERTUNG

Die aktivierten Jodpräparate enthalten außer ^{130}J die Isotope $^{110\text{m}}\text{Ag}$ und ^{128}J , die beide durch Aktivierung des AgJ Katalysators entstehen, sowie ^{24}Na , das aus im SiO_2 -Gitter eingelagerten ^{23}Na gebildet wird. Infolgedessen kann eine Bestimmung der ^{130}J Aktivität über Brutto- γ - oder $-\beta$ -Messung von vornherein als zu fehlerhaft ausgeschlossen werden.

Eine weitere Möglichkeit ist die Anwendung γ -spektroskopischer Meßverfahren. Da das γ -Spektrum des Störstrahlers $^{110\text{m}}\text{Ag}$ viele Linien enthält, die zu Linien des ^{130}J eng benachbart sind [6, 14], ist auch γ -Spektroskopie mit NaJ(Tl)-Detektor weniger geeignet (Tab.1) An relativ unkomplizierten Möglichkeiten der Messung bleibt also nur noch γ -Spektroskopie mit Ge(Li)-Detektor.

Tabelle I: γ -Linien von ^{130}J und benachbarte γ -Linien des ^{110}mAg und ^{24}Na

γ -Linien des ^{130}J [6] Energie in keV	Benachbarte γ -Linien des ^{110}mAg und ^{24}Na [14] Energie in keV
418,0	446,8
536,0	446,8 620,2
668,5	657,7 677,6 686,8
739,5	706,7 744,2 763,9
1.157,2	1.368,5 Comptonkante bei 1.153 keV

Wie unten ausführlich begründet wird, ist die für eine Auswertung günstigste die 536,0 keV-Linie. Die Auswertung erfolgt nach:

$$R_{130,P} - R_{0,P} = \frac{I_{130,P}}{t_{M,P}} - \frac{m}{2n} \frac{I_{0,P}}{t_{n,P}} \quad (6)$$

Dabei ist $I_{130,P}$ die Summe der in den Kanälen mit den Nummern a bis a+m-1 am Ende der Messung gespeicherten Impulszahlen (Bereichsbreite m Kanäle)

$I_{0,P}$ die Summe der in den Kanälen mit Nummern von a-n bis a-1 und von a+m bis a+m+n -1 am Ende der Messung gespeicherter Impulszahlen (Bereichsbreiten jeweils n Kanäle).

Die Zahlen a und m sind grundsätzlich so zu wählen, daß die Fußpunkte der Linie in diesen Kanälen liegen. n sollte aus statistischen Gründen so groß wie möglich gewählt werden.

Entsprechendes gilt für $R_{130,E} - R_{0,E}$.

Bei Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes auf Gleichung (5) und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß G_{129} , V , η_{ch} , λ_{130} , $t_{BM,P}$ und $t_{BM,E}$ genügend genau gemessen werden können, erhält man für den Fehler von C , f_c :

$$f_c = \pm \frac{G_{129} \cdot e^{\lambda_{130} (t_{BM,P} - t_{BM,E})}}{V \cdot \eta_{ch} \cdot (R_{130,E} - R_{0,E})} \cdot X \quad (7)$$

$$\sqrt{\frac{1}{t_{M,P}} \left(R_{130,P} + \frac{m}{2n} R_{0,P} \right) + \frac{1}{t_{M,E}} \left(R_{130,E} + \frac{m}{2n} R_{0,E} \right) \frac{(R_{130,P} - R_{0,P})^2}{(R_{130,E} - R_{0,E})^2}}$$

Als Nachweisgrenze ist der Grenzwert von f_c anzusehen der erreicht wird, wenn $R_{130,P} = R_{0,P}$ und 99,7 % Vertrauensgrenze gefordert werden: Die Nachweisgrenze $NWG_{3\sigma}$ beträgt:

$$NWG_{3\sigma} = \frac{3 \cdot G_{129,E}}{(R_{130,E} - R_{0,E}) \cdot e^{\lambda_{130} \cdot t_{BM,E}}} \cdot e^{\lambda_{130} \cdot t_{BM,P}} \frac{1}{V \cdot \eta_{ch}} \cdot \sqrt{\frac{R_{0,P} (2n+m)}{t_{M,P} \cdot 2n}} \quad (8)$$

Die Nachweisgrenze ist umso kleiner, desto kleiner das Verhältnis von $G_{129,E}$ zur Zählrate des Eichpräparates bei Bestrahlungsende ist, desto früher die Probe gemessen wird, desto größer das Produkt $V \cdot \eta_{ch}$ ist, desto niedriger die Untergrundrate ist und desto länger gemessen wird. Die erste Forderung bedeutet, daß

$$\frac{G_{129}}{R_{130,E} \cdot e^{\lambda_{130} \cdot t_{BM,E}}} = \frac{M_{129}}{L \cdot \eta_{ph} \cdot H \cdot \sigma_{129} \cdot \Phi (1 - e^{-\lambda_{130} t_B})} \quad (9)$$

so klein wie möglich sein soll. Dies kann erreicht werden, wenn direkt am Ge(Li)-Detektor mit kleinem Präparat eine γ -Energie hoher Emissionshäufigkeit gemessen wird. Die Neutronenflußdichte

und die Bestrahlungszeit sollen möglichst groß sein. Da V und η_{ch} nicht unabhängig voneinander sind, sollte mit einem optimalen V und η_{ch} , d.h. mit einem maximalen $V \cdot \eta_{ch}$ analysiert werden.

R_0 resultiert aus dem Nulleffekt des Detektors und den Untergrundraten der außer dem ^{130}J entstandenen γ -Strahler ^{24}Na , ^{110}mAg , ^{128}J und des zur Bestimmung der chemischen Ausbeute zugegebenen ^{131}J . R_0 bleibt niedrig wenn ^{24}Na und ^{110}mAg vor der Messung abgetrennt werden, der Zerfall des ^{128}J abgewartet und die benötigte ^{131}J -Aktivität so niedrig wie möglich gehalten wird.

OPTIMIERUNG DER BESTRAHLUNGSDAUER

Die Nachweisgrenze für ^{129}J ist proportional der Wurzel der Untergrundrate im Bereich der zur Messung verwendeten 536-keV-Linie des ^{130}J . Diese Untergrundrate wird im wesentlichen verursacht durch die im AgJ-Katalysator gebildeten Aktivierungsprodukte ^{128}J , ^{110}mAg und ^{24}Na , sowie durch das zur Ausbeutenbestimmung zugegebene ^{131}J .

Vernachlässigt man den Nulleffekt des Detektors und berücksichtigt den Einfluß von ^{131}J , ^{129}J , ^{110}mAg und ^{24}Na , erhält man für den relativen Fehler der ^{130}J -Messung, $f_{\text{Rel},130}$:

$$f_{\text{Rel},130} \sim \frac{\sqrt{R_{130} + 2 R_{0,128} + 2 R_{0,131} + 2 \cdot R_{0,110} + R_{0,24}}}{R_{130}} \quad (10)$$

$R_{0,128}$, $R_{0,131}$, $R_{0,110}$, $R_{0,24}$ Untergrundraten von ^{131}J , ^{128}J , ^{110}mAg und ^{24}Na im Bereich der 536 keV-Linie des ^{130}J in s^{-1}

Für die einzelnen Untergrundraten gilt:

$$R_{130} \sim (1 - e^{-\lambda_{130} \cdot t_B}) \cdot e^{-\lambda_{130} \cdot t_{BM}} \quad (11)$$

$$R_{0,128} \sim (1 - e^{-\lambda_{128} \cdot t_B}) \cdot e^{-\lambda_{128} \cdot t_{BM}} \quad (12)$$

$$R_{0,131} \sim (1 - e^{-\lambda_{131} \cdot t_B}) \cdot e^{-\lambda_{131} \cdot t_{BM}} \quad (13)$$

$$R_{0,110} \sim (1 - e^{-\lambda_{110} \cdot t_B}) \cdot e^{-\lambda_{110} \cdot t_{BM}} \quad (14)$$

$$R_{0,24} \sim (1 - e^{-\lambda_{24} \cdot t_B}) \cdot e^{-\lambda_{24} \cdot t_{BM}} \quad (15)$$

$\lambda_{128}, \lambda_{131}, \lambda_{110}, \lambda_{24} \dots$ Zerfallskonstante der Nuklide ^{128}J , ^{131}J , ^{110m}Ag und ^{24}Na in s^{-1}

Läßt man zwischen Bestrahlung und der ^{131}J -Messung eine Woche vergehen, verwendet man einen NaJ(Tl)-Detektor zur Messung und nimmt längere Meßzeiten in Kauf, kann die benötigte ^{131}J -Aktivität auf einige nCi reduziert werden. Aus organisatorischen und arbeitstechnischen Gründen muß ein $t_{BM} \cong 15$ h akzeptiert werden. Daher ist $R_{0,128}$ zur Zeit der Messung praktisch Null geworden. Ein Minimum von $f_{\text{Rel},130}$ als Funktion von t_B interessiert nur, wenn $R_{130} \ll R_{0,110}, R_{0,24}$ ist. (10) geht dann über in:

$$f_{\text{Rel},130} \sim \frac{\sqrt{R_{0,110} + R_{0,24}}}{R_{130}} \quad (16)$$

Berechnet man mit (11), (14) und (15) das Minimum von $f_{\text{Rel},130}$ einmal für $R_{0,110} = 0$ und einmal für $R_{0,24} = 0$, so erhält man für die dem Minimum von $f_{\text{Rel},130}$ entsprechenden $t_B = 3.5$ d bzw. 0,9 d. Für die Anwesenheit beider Nuklide liegt die Bestrahlungsdauer, welche den relativen Fehler minimiert, zwischen diesen Werten. Diese langen Bestrahlungszeiten sind aus wirtschaftlichen Gründen nicht tragbar. Nimmt man eine um den Faktor 2 höhere Nachweisgrenze in Kauf, so verkürzen sich die Bestrahlungszeiten auf 5 bzw. 2 h.

3. EXPERIMENTELLE ARBEITEN

REAGENZIEN

Der benötigte AgJ-Katalysator wird wie folgt hergestellt: 200 g AC-6120*) werden in eine 1 l-Weithalsflasche aus braunem Glas gefüllt. In einem offenen Becherglas werden ca. 80 g CH₃J in die Flasche gebracht. Die verschlossene Flasche bleibt mehrere Tage im Dunkeln stehen. Der rotbraune AgJ-imprägnierte SiO₂-Träger wird 2 Stunden bei 110°C getrocknet, um J₂, CH₃J und CH₃NO₃ auszutreiben. Der so erhaltene AgJ-Katalysator ist gelb und praktisch unbegrenzt haltbar. Alle anderen verwendeten Chemikalien haben p.a.-Qualität und stammen von der Fa. Merck, Darmstadt. Der Anionenaustauscher Dowex 1 x 2, 100-200 mesh, Cl⁻-Form wurde von der Dow Chemical Company, Michigan, USA bezogen. Trägerloses ¹³¹J in verdünnter Na₂S₂O₃-Lösung wurde von der Amersham Buchler GmbH & Co KG, Braunschweig, gekauft.

VORPRÜFUNG DES AgJ-KATALYSATORS

100 ml Wasser (1000 ml) wurden mit 30 µg J⁻ (300 µg J⁻), 1 ml 3 M Hydrazin, geeigneter ¹³¹J-Aktivität und 5 g AgJ-Katalysator versetzt. Intensive Durchmischung von Wasser und Katalysator wurde durch einen Rührer sichergestellt. Nach festgesetzten Zeiten wurden je 1 ml (je 10 ml) der wässrigen Lösung entnommen und die Proben mit einem Einkanal-γ-Spektrometer und einem NaJ(Tl)-Detektor gemessen.

APPARATUREN ZUR γ-SPEKTROMETRIE UND AUSBEUTEBESTIMMUNG

Zur Messung der Proben wurde ein Ge(Li)-Detektor der Fa. Canberra Elektronik, Wiesbaden, Taunusstr. 12 mit etwa 5 % relativer Zähl- ausbeute und einer Auflösung von ca. 4-5 keV bei 1.332 keV

*) Das Material, welches mit der Bezeichnung AC-6120 Korngröße 1-2 mm, von der Fa. Bayer, Leverkusen verkauft wird, besteht aus 10 % Ag (als AgNO₃) und einem SiO₂-Träger.

γ -Energie in Verbindung mit einem Nuclear Data ND 4410 Vielkanalanalysatorsystem benutzt. Die Software dieses Systems erlaubt sowohl automatische Peaksuche und -Auswertung als auch Einzelauswertung von Linien über Schirmbild und Tastenbedienung. Messungen der chemischen Ausbeute wurden soweit es die Aktivität der Probe gestattete mittels NaJ(Tl)-Detektor als Brutto- γ -Messungen durchgeführt, andernfalls mittels Ge(Li)-Detektor.

MESSUNG DER AUSBEUTE DES ISOTOPENAUSTAUSCHES UNTER VERSCHIEDENEN BEDINGUNGEN

1 l Probe wurde mit 0,5 - 3,0 $\mu\text{Ci } ^{131}\text{J}$ versetzt, gut durchgemischt, und 5 g AgJ-Katalysator in eine Ionenaustauschersäule mit 12 mm ϕ ; gebracht. Die AgJ-bedeckten Kugeln, 1-2 mm ϕ , wurden mit H_2O bedeckt und eine halbe Stunde stehen gelassen. Die gebildeten Luftblasen mußten durch Umrühren entfernt werden. Mit destilliertem Wasser, Stoppuhr und Meßzylinder wurde die gewünschte Durchflußgeschwindigkeit eingestellt. Dann leitete man die Probe über den AgJ-Katalysator.

Ein Liter Wasser geträgert mit ca. 10 mg J^- wurde mit der gleichen ^{131}J -Aktivität wie die Probe versetzt. Die über den AgJ-Katalysator geflossene Probe wurde ebenfalls geträgert und beide Lösungen bei gleichen geometrischen Bedingungen mit einem NaJ(Tl)-Detektor und einem γ -Spektrometer gemessen. Aus den um den Nulleffekt reduzierten Impulsraten errechnet man den Anteil des ^{131}J , welcher im AgJ zurückgehalten wurde und damit die chemische Ausbeute der Analysenmethode.

Zu den Proben in Tabelle II wurde Cl^- als NaCl bzw. HCl zugegeben. Bei einem Teil dieser Proben und den Proben zur Bestimmung der Durchfluß- und Trägerabhängigkeit der chemischen Ausbeute wurde als Reduktionsmittel N_2H_4 bzw. Na_2SO_3 zugefügt. Um die Trägerabhängigkeit der chemischen Ausbeute zu messen wurden geeignete J^- -Mengen als KJ-Lösung in die Proben gebracht.

ABHÄNGIGKEIT DER NACHWEISGRENZE VOM PROBEVOLUMEN

Zu 5 l Leitungswasser wurden 0,015 Mole N_2H_4 , 1,5 mg J^- und 4,0 μCi ^{131}J gefügt. Diese Probe wurde über 5 g AgJ-Katalysator in einer Ionenaustauschersäule mit 20 ml/min Durchflußgeschwindigkeit geleitet. Nach dem Durchfluß von jeweils 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 und 4,5 l der Probe wurde die im Wasser verbliebene γ -Aktivität des ^{131}J mit einem NaJ(Tl)-Detektor und einem γ -Spektrometer bestimmt. Aus diesen γ -Aktivitäten und den γ -Aktivitäten gleich großer Proben mit der gleichen spezifischen Aktivität wie die 5 l-Probeflösung, wurden die chemischen Ausbeuten des Isotopenaustausches berechnet.

ABTRENNUNG VON RADIOJOD AUS BESTRAHLEM AGJ-KATALYSATOR

MIT Na_2S -LÖSUNG

1g des bestrahlten AgJ-Katalysators wurde mit 6 ml 0,1 M Na_2S -Lösung bedeckt und 10 min gekocht. Die Lösung wurde abdekantiert oder, wenn notwendig, filtriert. Der Katalysator wurde ein zweites Mal mit 5 ml 0,1 M Na_2S -Lösung bedeckt und wieder 10 min gekocht. Nach dem Abdekantieren oder Abfiltrieren wurden beide Lösungen vereint und zur γ -Spektroskopie gebracht.

ARBEITSVORSCHRIFT FÜR DIE BESTIMMUNG VON ^{129}J IN ABWASSERPROBEN

1. Eine Ionenaustauschersäule mit 12 mm ϕ_i wird mit wenig Glaswolle verschlossen und 5 g AgJ-Katalysator werden in die Säule gebracht. Es wird mit destilliertem Wasser gespült und die Luft zwischen den Katalysatorkugeln durch Röhren entfernt.
2. In 1 l Abwasser wird mit NaOH der pH 10 eingestellt. 10 ml einer 3 M Na_2SO_3 -Lösung, 1 ml einer J^- -Trägerlösung mit 30 μg J^-/ml und 1 ml einer ^{131}J -Lösung mit 100 nCi/ml werden zugegeben. Es wird mehrere Minuten mit einem Glasstab gut gerührt.

3. Mit 5 ml 1 M H₂SO₄ wird der pH 2 eingestellt. Die Probe wird gut gemischt und in den 1 l-Aufsatz der Säule gebracht. Der Durchfluß wird mit Meßzylinder und Stoppuhr auf 20 ml/min eingestellt.
4. Bevor der AgJ-Katalysator trocken läuft, werden 100 ml 1 M HNO₃/3 M NH₄NO₃ in die Säule gebracht und bei 20 ml/min über den Katalysator geleitet. Dann wird mit 100 ml destilliertem H₂O bei 20 ml/min gespült.
5. Der AgJ-Katalysator wird aus der Säule gespült und auf einem Uhrglas bei 150⁰C 20 Minuten getrocknet. Die 5 g werden in eine Kautexflasche mit Schraubverschluß und 10 ml Inhalt gefüllt und diese wird beschriftet.
6. In eine gleiche Kautexflasche wird 1 ml ¹²⁹J-Standard mit G₁₂₉ g ¹²⁹J/ml Lösung gebracht. 9 ml einer 0,28 %igen NH₃-Lösung werden zugefügt. Die Eichprobe und die mit AgJ-Katalysator gefüllten Fläschchen kommen zur Neutronenaktivierung.
7. Die Neutronenaktivierung erfolgt bei einer Neutronenflußdichte von 2·10¹¹ Neutronen/cm²·s. Die Bestrahlung soll 6-10 Stunden dauern. Bestrahlungsanfang und Ende werden notiert. Erfolgt die Bestrahlung in der Rohrpost, dann soll die Bestrahlungsdauer 2 min nicht überschreiten.
8. Die Proben werden am nächsten Morgen ins Labor gebracht. Die Eichprobe gelangt sofort zur Messung. Die Messung soll so nahe wie möglich am Ge(Li)-Detektor erfolgen. Meßzeit und Meßdauer werden notiert. Die Nettoimpulsrate bei 536 keV wird berechnet (siehe (6)).
9. Die 5 g bestrahlter AgJ-Katalysator werden in einen 100 ml Rundkolben gebracht, mit 50 ml 1 M Hydrazinlösung bedeckt und im Rückfluß 2 Stunden gekocht. Die Lösung wird über ein grobes Faltenfilter filtriert und die Katalysatoren mit 50 ml H₂O bedeckt. Es wird abermals 15 min gekocht, über das gleiche Faltenfilter filtriert und beide Filtrate in einem Becherglas vereint.

10. 10 ml Anionenaustauscher Dowex 1 x 2, 100-200 mesh, Cl⁻-Form, werden mit H₂O aufgeschlämmt und in eine Ionenaustauschersäule mit 20 mm ø_i und grober Glasfritte als Boden gebracht. Die 100 ml Lösung, welche unter 9. erhalten wurden, werden mit 2 ml/min über den Ionenaustauscher geleitet. Danach wird mit 100 ml 1 M NH₄OH bei 5 ml/min Durchfluß gespült. Der nasse Ionenaustauscher wird in eine Kautexflasche mit 10 ml Volumen gebracht und diese wird verschlossen.
11. Diese Probe wird in der gleichen Position über dem Detektor wie die Eichprobe gemessen. Meßdauer, Meßzeit und die Nettoimpulsraten von ¹³¹J (364 keV-Linie) und ¹³⁰J (536 keV-Linie) werden festgehalten.
12. 1 mg J⁻-Träger mit 1 mg J⁻/ml wird in eine 10 ml-Kautexflasche gebracht; 1 ml ¹³¹J-Aktivität (mit 100 nCi/ml aus 2.) wird zugegeben und mit destilliertem Wasser wird aufgefüllt. Diese 100 %-Probe wird in der gleichen Position über dem Ge(Li)-Detektor wie die Eichprobe gemessen. Meßdauer, Meßzeit und die Nettoimpulsrate von ¹³¹J (364 keV-Linie) wird notiert.
13. Die Konzentration von ¹²⁹J im Wasser wird wie folgt berechnet:

$$\eta_{ch} = \frac{\text{Nettoimpulsrate des } ^{131}\text{J der Probe}}{\text{Nettoimpulsrate des } ^{131}\text{J der 100 \% -Probe}}$$

$$C = \frac{G_{129,E}}{V \cdot \eta_{ch}} \cdot \frac{R_{130,P} - R_{0,P}}{R_{130,E} - R_{0,E}} \cdot e^{\lambda_{130} \cdot (t_{BM,P} - t_{BM,E})} \quad \text{g/l}$$

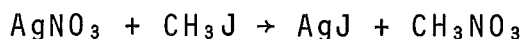
Oder wenn die Nachweisgrenze bestimmt werden soll:

$$NWG_{3\sigma} = \frac{3 \cdot G_{129,E} \cdot e^{\lambda_{130} \cdot t_{BM,P}}}{(R_{130,E} - R_{0,E}) \cdot e^{\lambda_{130} \cdot t_{BM,E}}} \cdot \frac{1}{V \cdot \eta_{ch}} \cdot \sqrt{\frac{R_{0,P}}{t_{M,P}} \cdot \frac{(2n+m)}{2n}}$$

4. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die hohe Beweglichkeit des J^- -Ions und die damit zusammenhängende Eignung von AgJ für schnelle Isotopenaustauschreaktionen sind aus der Literatur bekannt [9], [10], [11], [12]. Das verwendete AgJ muß sehr feinkörnig sein, d.h. eine große Oberfläche haben.

H. Jacobs und D. Lehmann verwendeten zur Abtrennung von ^{131}J aus Wasserproben mit AgJ imprägnierten Asbest [13]. Die komplexe Zusammensetzung des Asbestes macht ihn ungeeignet für die Neutronenaktivierungsanalyse von ^{129}J . Daher wurde von uns ein mit $AgNO_3$ imprägnierter SiO_2 -Träger, dessen Struktur die erforderliche Feinkörnigkeit des AgJ zur Folge hat, verwendet. Durch die Reaktion mit gasförmigen CH_3J nach



wurde eine geeignete AgJ-Imprägnierung hergestellt.

Als zunächst plausibelstes Verfahren wurde das Übergießen des AgJ-Katalysators mit 100 bzw. 1000 ml Probeflüssigkeit geprüft (siehe Vorprüfung des Katalysators). Dabei wurde die Abnahme der spezifischen ^{131}J -Aktivität durch mehrmalige Probeentnahme beobachtet. Die Abnahme der ^{131}J -Aktivität beruht auf der Reaktion:



Während für den Einbau der ersten 50 % des ^{131}J aus 100 ml Lösung in den AgJ-Katalysator nur 0,7 h benötigt wurden, waren nur 1 l Lösung für die ersten 25 % bereits 1 h notwendig. Diese Geschwindigkeit des Isotopenaustausches ist so gering (Abb.1), daß ein einfaches Übergießen der AgJ-Katalysatoren mit der Probe zu sehr langen Analysenzeiten geführt hätte. Alle später hier beschriebenen Experimente wurden daher mit einer Ionenaustauschersäule durchgeführt.

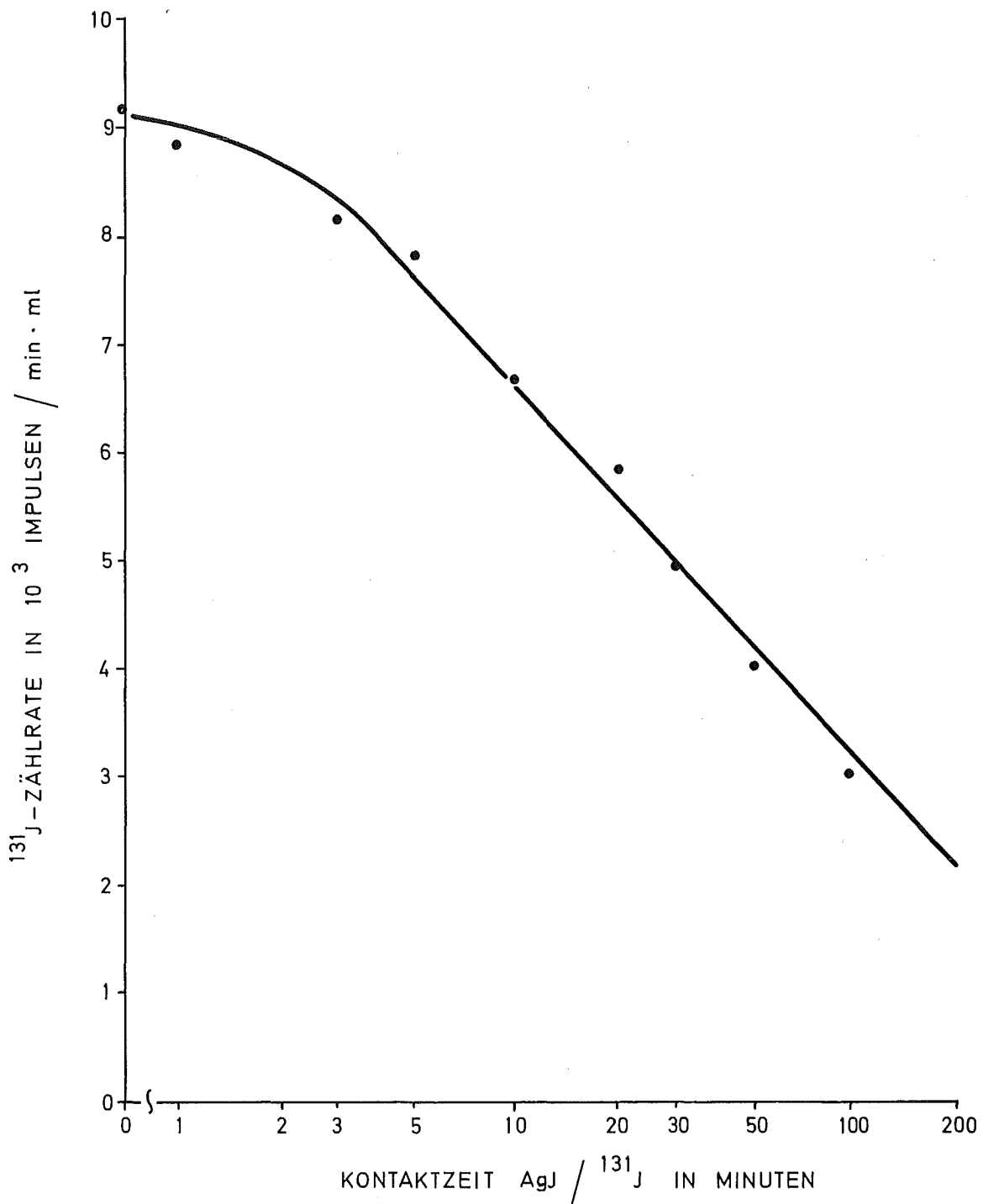
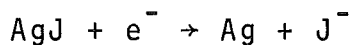


Abb.1: ABNAHME DER ¹³¹J-KONZENTRATION MIT DER KONTAKTZEIT VON 100 ml ¹³¹J-LÖSUNG UND 5 g AgJ-KATALYSATOR. DIE LÖSUNG ENTHIELT AUSSER CA. 5 μCi ¹³¹J 3 · 10⁻³ MOLE N₂ H₄ UND 30 μg J⁻ ALS TRÄGER.

Da nur die chemische Form J^- (und weniger gut J_2) zum Isotopenaustausch mit AgJ geeignet sind, müssen die oxidierten Formen JOH , JO_3^- , JO_4^- und J_2 zu J^- reduziert werden. Der Reduktionsprozess ist umso vollständiger, desto größer die Differenz von Normalredoxpotential der Jodform und dem Normalredoxpotential des Reduktionsmittels ist. Für das letztere limitierend ist die Reaktion des AgJ zu Ag -Metall:



Das Normalredoxpotential dieser Reaktion beträgt $-0,174$ Volt. Während des Isotopenaustausches darf das Redoxpotential der Probelösung nicht wesentlich unter diesem Wert liegen, da sonst das AgJ in Ag -Metall umgewandelt wird und alles Jod als J^- in Lösung geht. Die pH-Abhängigkeit der Redoxpotentiale von J_2/J^- , HOH/J^- , JO_3^-/J^- und der von uns verwendeten Reduktionsmittel SO_2/SO_4H^- und $N_2H_5^+/N_2$ wird in Abb.2 dargestellt. Im basischen Gebiet ist die Differenz der Redoxpotentiale ΔE_J am größten und der Reduktionsprozess verläuft quantitativ. Gleichzeitig würde aber eine Reduktion von AgJ zu Ag erfolgen. Im schwach sauren Gebiet ist das ΔE_J auch für J_2/J^- noch groß genug, aber das ΔE_{Ag} wird sehr klein oder negativ. Aus Abb.2 ist zu ersehen, daß mit Na_2SO_3 keine Reduktion des AgJ erfolgt und mit N_2H_4 eine begrenzte Reduktion zu $Ag+J^-$ zu erwarten ist. Unsere Erfahrungen bestätigen diese Erwartung; ein Einfluß auf die Ausbeute wird aber erst ab einer N_2H_4 -Konzentration von $0,01$ Mol/l spürbar (Tab.II, Probe 6 und 7).

Die Reduktion der verschiedenen oxidierten Jodformen und die Gleichgewichtseinstellung mit dem zur Ausbeutenbestimmung verwendeten ^{131}J erfolgt daher am besten durch basisch machen der Probe, Zugabe von Na_2SO_3 , durchmischen und ansäuern der Probe vor der eigentlichen Analyse.

Die in Tabelle II dargestellten Ergebnisse wurden mit Wasserproben mit ^{131}J , Reduktionsmittel und Cl^- erhalten.

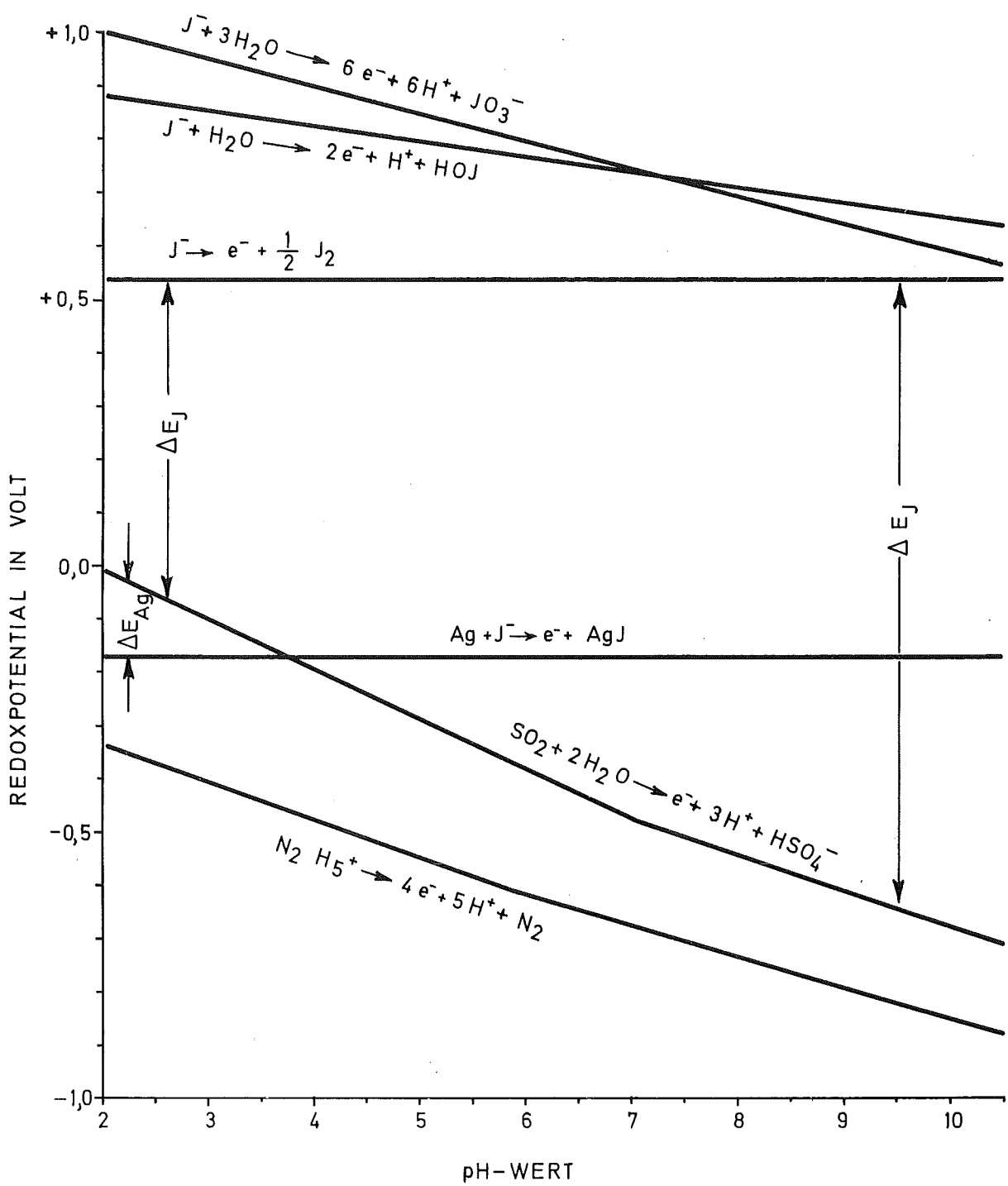
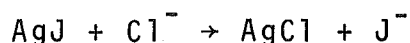


Abb. 2 : pH-ABHÄNGIGKEIT DER REDOXPOTENTIALE DER PAARE JO_3^-/J^- , JOH/J^- , J_2/J^- , DER REDUKTIONSMITTEL SO_2/SO_4H^- UND $N_2H_5^+/N_2$ UND VON AgJ/Ag .

Eine Abhängigkeit der chemischen Ausbeute von der Durchflußgeschwindigkeit der 1 l-Probe durch den AgJ-Katalysator ist bei den Proben 1-4 in Tabelle II deutlich zu erkennen. Die Anwendbarkeit dieser Methode auf destillierte und vollentsalzte, radioaktive Abwässer (simuliert durch destilliertes Wasser) und auf Abwässer (der ungefähre Salzgehalt simulierbar durch Leitungswasser) konnte bestätigt werden. Der Einfluß begrenzter Cl^- -Mengen nach



kann vernachlässigt werden.

Da die chemische Ausbeute mit der Durchflußgeschwindigkeit sinkt, und andererseits kurze Analysenzeiten gewünscht werden, wurde eine Durchfluß-Ausbeuten-Abhängigkeit für destilliertes und Leitungswasser gemessen. Die Zusammenhänge werden in Abb.3 wiedergegeben. Bei 1 l Probe erscheint eine Durchflußgeschwindigkeit von 20 ml/min und eine zugehörige Ausbeute von 80-90 % als optimal. Die Analysenzeit beträgt dann ca. 1 h.

In einer wässrigen Probe mögen sich ${}^*N_{L,0}$ Atome Radiojod und ${}^{127}N_{L,0}$ stabiles Jod befinden; im Katalysator sind vor dem Isotopenaustausch 0 Atome Radiojod und ${}^{127}N_{K,0}$ Atome stabiles Jod. Bringt man Lösung und Katalysator in Kontakt und wartet die Gleichgewichtseinstellung ab, so erhält man für die chemische Ausbeute des Isotopenaustausches im günstigsten Fall

$$\eta_{\text{ch}} = \frac{{}^{127}N_{K,0}}{{}^{127}N_{K,0} + {}^{127}N_{L,0}}$$

Daraus ist zu entnehmen, daß η_{ch} umso kleiner wird, desto mehr stabiles Jod in der Lösung ist. Wegen der Adsorptionsgefahr beim Arbeiten mit ungeträgerten Radiojodspuren an Glas und Kunststoff muß mit ${}^{127}\text{J}^-$ geträgert werden. Die Abhängigkeit der chemischen

Tabelle II: Abhängigkeit der chemischen Ausbeute des Isotopenaustausches zwischen AgJ und J⁻ von der Zusammensetzung verschiedener wässriger Proben. Verwendet wurden 1 l Probe, 5 g AgJ-Katalysator und je 0,5 - 3 µCi ¹³¹I/l

Proben-Nr.	Probenzusammensetzung	Durchfluß in ml/min	Chemische Ausbeute in %
1	destilliertes H ₂ O	20	91
2	destilliertes H ₂ O	75	79
3	dest. H ₂ O, 0,3g Cl ⁻	18	92
4	dest. H ₂ O, 0,3g Cl ⁻	42	79
5	Leitungswasser, 3,9g Cl ⁻ , pH 1	23	43
6	dest. H ₂ O, 0,003 M N ₂ H ₄	20	89
7	dest. H ₂ O, 0,01 M N ₂ H ₄	8	82
8	Leitungswasser	20	77
9	Leitungswasser, 0,003 M N ₂ H ₄	19	87
10	Leitungswasser, 0,01 M Na ₂ SO ₃ , pH 2 0,3 mg J ⁻	20	89
11	Leitungswasser, 0,01 M Na ₂ SO ₃ , pH 2 0,3 mg J ⁻	20	88
12	Leitungswasser, 0,01 M Na ₂ SO ₃ , pH 2 0,3 mg J ⁻	20	93
13	Leitungswasser, 0,03 M Na ₂ SO ₃ , pH 2 0,03 mg J ⁻	20	97
14	Leitungswasser, 0,1 M Na ₂ SO ₃ , pH 2, 0,03 mg J ⁻	20	92

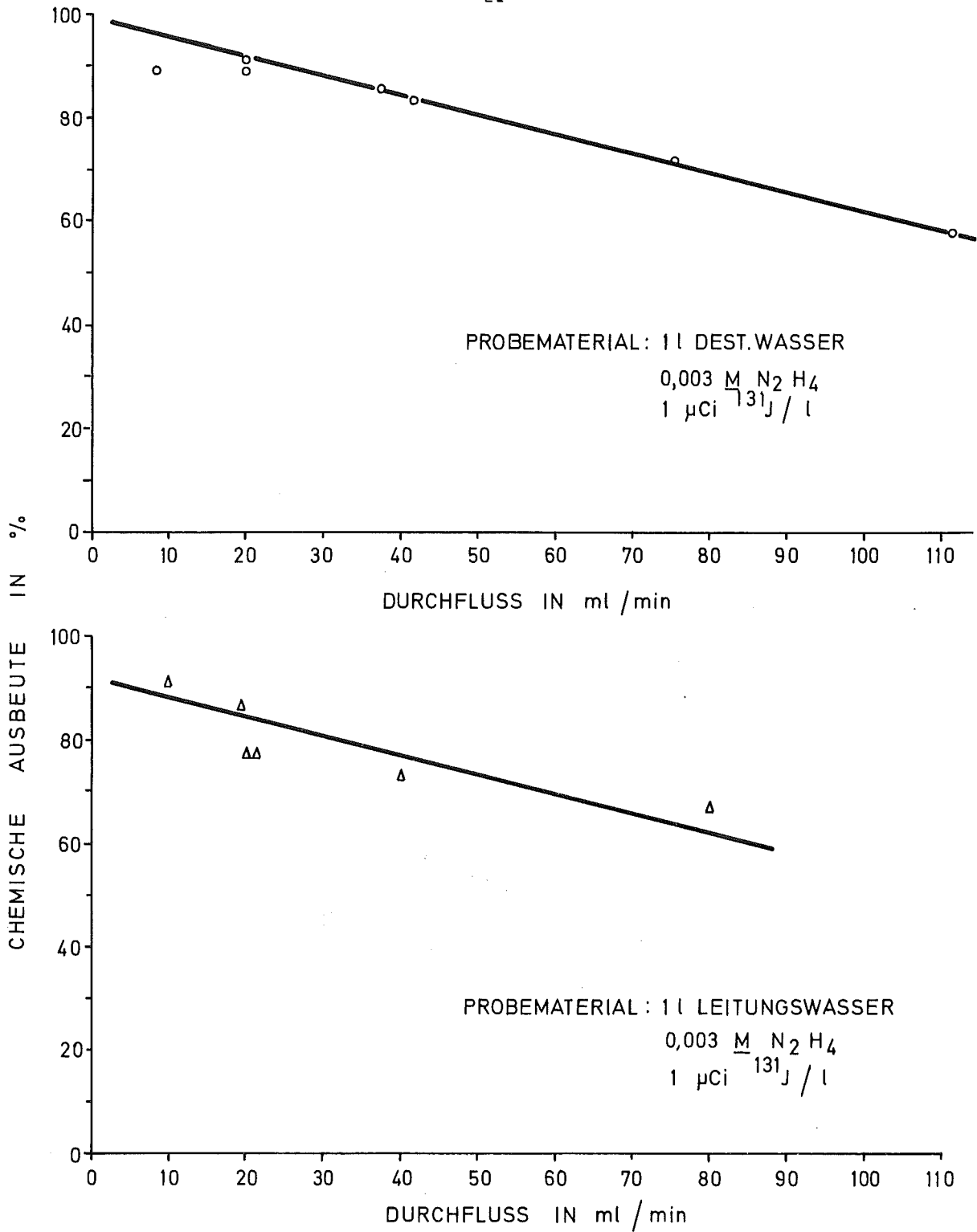


Abb. 3: ABHÄNGIGKEIT DER CHEMISCHEN AUSBEUTE VON DER DURCHFLUSSGESCHWINDIGKEIT DER 1l-PROBE DURCH DIE MIT 5g AgJ - KATALYSATOR GEFÜLLTE SÄULE. DURCHFLUSSGESCHWINDIGKEIT: 20 ml / min.

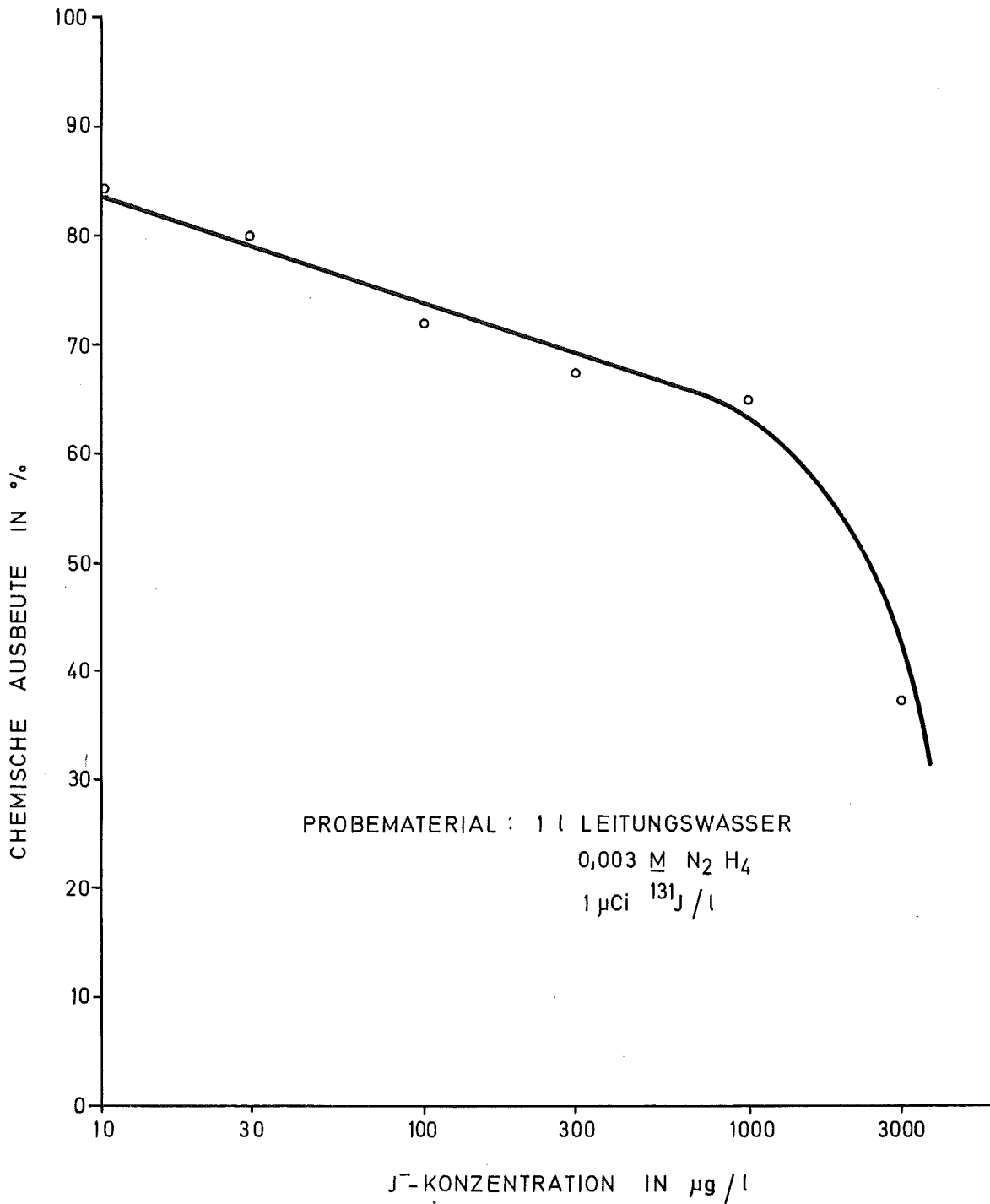


Abb. 4 : ABHÄNGIGKEIT DER CHEMISCHEN AUSBEUTE VON DER J⁻-TRÄGERKONZENTRATION. 1 l PROBE WURDE ÜBER 5g AgJ-KATALYSATOR GELEITET. DURCHFLUSSGESCHWINDIGKEIT 20 ml / min

Ausbeute von der Trägermenge wird in Abb.4 wiedergegeben. Aufgrund unserer Erfahrungen genügt bereits eine Trägerung mit $30 \mu\text{g } ^{127}\text{J}^-$, um Adsorptionsverluste ausschließen zu können. Dieser Trägermenge entspricht eine Ausbeute von 80 %.

Entsprechend Gleichung (8) wird die Nachweisgrenze der Methode umso kleiner, desto kleiner $1/V \cdot \eta_{\text{ch}}$ ist. Da η_{ch} mit dem Volumen der Probe abnimmt ist das Probenvolumen das optimale, bei welchem $1/V \cdot \eta$ ein Minimum wird. Mit 5g AgJ-Katalysator wurde η_{ch} für Probenvolumina zwischen 0,1 und 4,5 l Leitungswasser bestimmt. In Abb.5 wurde die Abhängigkeit der Nachweisgrenze von $V \cdot \eta_{\text{ch}}$ wiedergegeben. Die kleinste Nachweisgrenze wurde mit 4,5 l Probe erhalten. Dies bedeutet, daß das Probenvolumen so groß wie möglich sein soll. 1 l wird im allgemeinen, bis 4 l in Ausnahmefällen, als praktisches Probenvolumen anzusehen sein.

Der verwendete AgJ-Katalysator besteht im wesentlichen aus SiO_2 , AgJ und wenig Al_2O_3 . Durch eine (n,γ) -Reaktion entstehende Nuklide sind: ^{190}O , ^{28}Al , ^{31}Si , ^{108}Ag , $^{108\text{m}}\text{Ag}$, ^{110}Ag , $^{110\text{m}}\text{Ag}$ und ^{128}J . Wegen der kurzen Halbwertszeiten und wegen der aus arbeits-technischen Gründen notwendigen Wartezeit von ca. 15 h zwischen Bestrahlungsende und Messung sind die Nuklide ^{190}O ($t_{1/2}=29,1 \text{ s}$), ^{28}Al ($t_{1/2}=2,31 \text{ min}$), ^{108}Ag ($t_{1/2}=2,42 \text{ min}$), ^{110}Ag ($t_{1/2}=24,4 \text{ s}$) und ^{128}J ($t_{1/2}=25,0 \text{ min}$) zur Zeit der Messung vollständig zerfallen. ^{30}Si bildet nur 3,1 % des natürlichen Si und hat nur 0,11 barn Einfangquerschnitt. Da die einzige γ -Energie welche von ^{31}Si nur mit 0,07 % Häufigkeit emittiert wird und ^{31}Si eine $t_{1/2}=2,62 \text{ h}$ hat, ist auch dieses Nuklid zu vernachlässigen. Die Messung des ^{130}J im aktivierten Katalysator wird daher beeinträchtigt durch die γ -Strahlung der Nuklide $^{108\text{m}}\text{Ag}$ ($t_{1/2} > 5 \text{ a}$), $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ($t_{1/2}=253 \text{ d}$) und der im geringen Ausmaß als deren Folgeprodukte gebildeten Nuklide ^{108}Ag und ^{110}Ag [6], [14]. Neben diesen wurde eine beachtliche Aktivierung geringer Mengen von ^{23}Na zu ^{24}Na

PROBENVOLUMEN IN l	CHEM. AUSBEUTE IN %
0,1	89
0,2	85
0,3	80
0,5	76
1,0	68
2,0	60
3,0	55
4,5	50

NACHWEISGRENZE IN g/l

$$NWG \sim \frac{1}{v \cdot \eta}$$

PROBENMATERIAL :

5 l LEITUNGSWASSER

0,003 M $N_2 H_4$

0,3 mg J^- / l

0,8 μCi / l

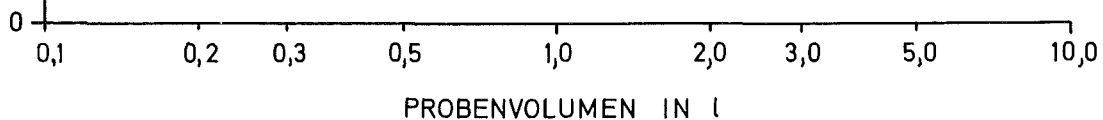


Abb. 5 : ABHÄNGIGKEIT DER NACHWEISGRENZE VOM PROBENVOLUMEN.

DURCHFLUSSGESCHWINDIGKEIT DURCH 5g AgJ - KATALYSATOR : 20 ml / min

($t_{\frac{1}{2}}=15,0$ h) beobachtet. γ -Spektren von zwei 5g-Proben des AgJ-Katalysators ohne ^{129}J und mit $5,9 \mu\text{g } ^{129}\text{J}$, aufgenommen mit einem Ge(Li)-Detektor und 4000-Kanal- γ -Spektrometer, sind in den Abbildungen 7A und 8A wiedergegeben. Da das Auflösungsvermögen des eingesetzten Detektors eine getrennte Messung der γ -Energien der Nuklide $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{130}J und ^{24}Na erlaubt, wurde eine ^{129}J -haltige Probe des AgJ-Katalysators 1 h mit $2 \cdot 10^{11} \text{n/cm}^2 \text{s}$ bestrahlt und die Abnahme der ^{130}J -Aktivität über ca. 15 Halbwertszeiten von ^{130}J beobachtet. In Tabelle II sind die γ -Energien von ^{130}J , deren Emissionshäufigkeiten und die Zählausbeute am Detektor für die einzelnen γ -Energien wiedergegeben. Die Abnahme der ^{130}J -Aktivität gemessen mit diesen γ -Energien wird in Abb.6 dargestellt. Die Häufigkeit der gemessenen γ -Quanten ist entsprechend $H \cdot \eta_{\text{ph}}$ für die 536 keV-Linie am größten; da auch die Abnahme während 15 Halbwertszeiten der theoretischen Erwartung entspricht und daher kein anderes Nuklid für diese Impulse verantwortlich ist, wird die 536 keV-Linie zur Messung des ^{130}J und damit des ^{129}J verwendet.

Tabelle III: γ -Energien von ^{130}J , deren Emissionshäufigkeiten und die Zählausbeute des Ge(Li)-Detektors für diese γ -Energien

Energie in keV	Emissionshäufigkeit H in %	Relative Zähl- ausbeute η_{ph}	$H \cdot \eta_{\text{ph}}$
418,0	30,5	1,00	30,5
536,0	100,0	0,75	75,0
668,5	94,3	0,60	56,6
739,5	79,7	0,53	42,2
1157,2	14,1	0,35	4,9

Da die hier interessierenden Abwässer häufig Uran und Plutonium enthalten, ist eine sorgfältige Reinigung der Katalysatoren vor

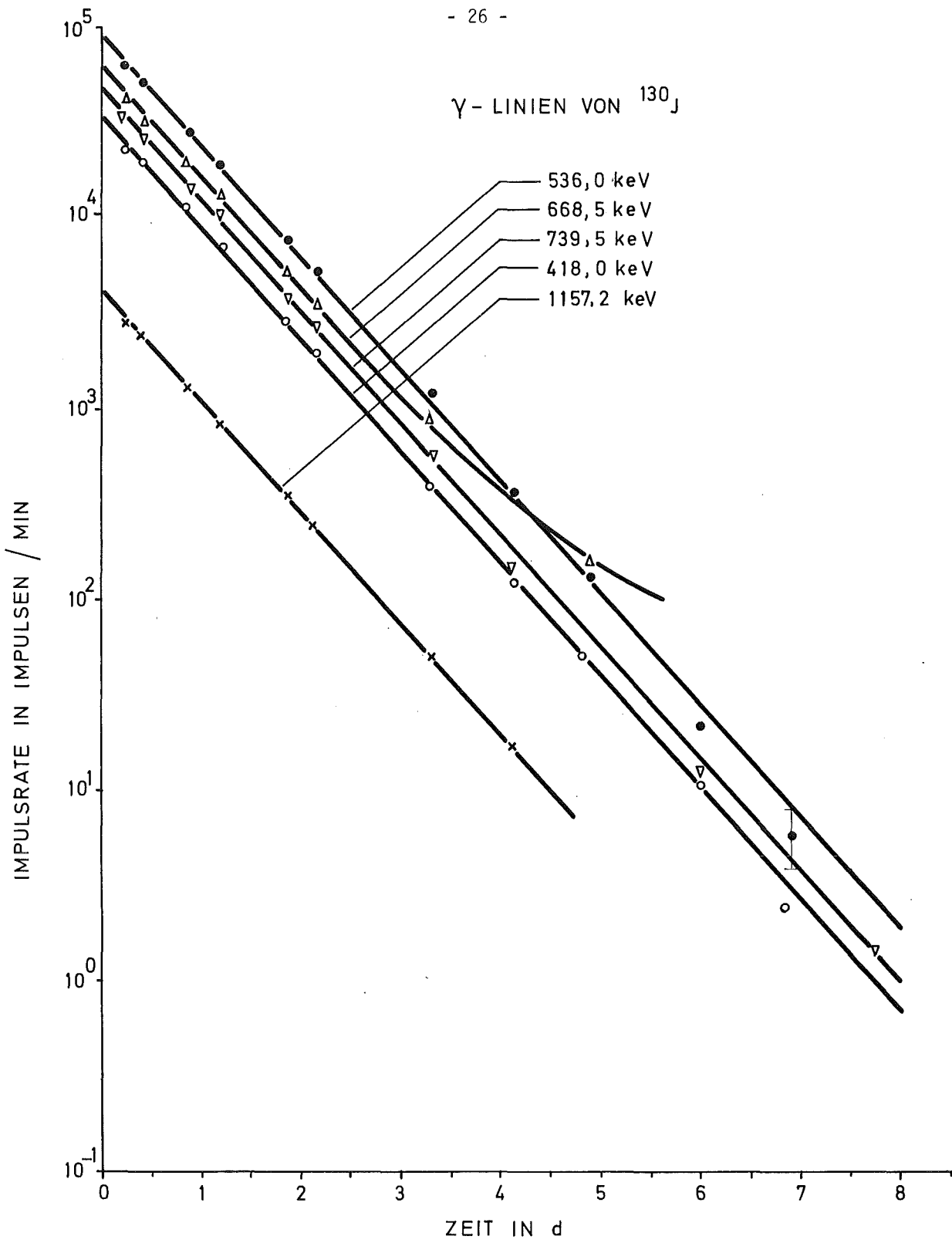


Abb. 6: ABNAHME DER ¹³⁰J- AKTIVITÄT GEMESSEN MIT EINEM Ge(Li)-DETEKTOR UND EINEM 4000-KANAL-γ-SPEKTROMETER

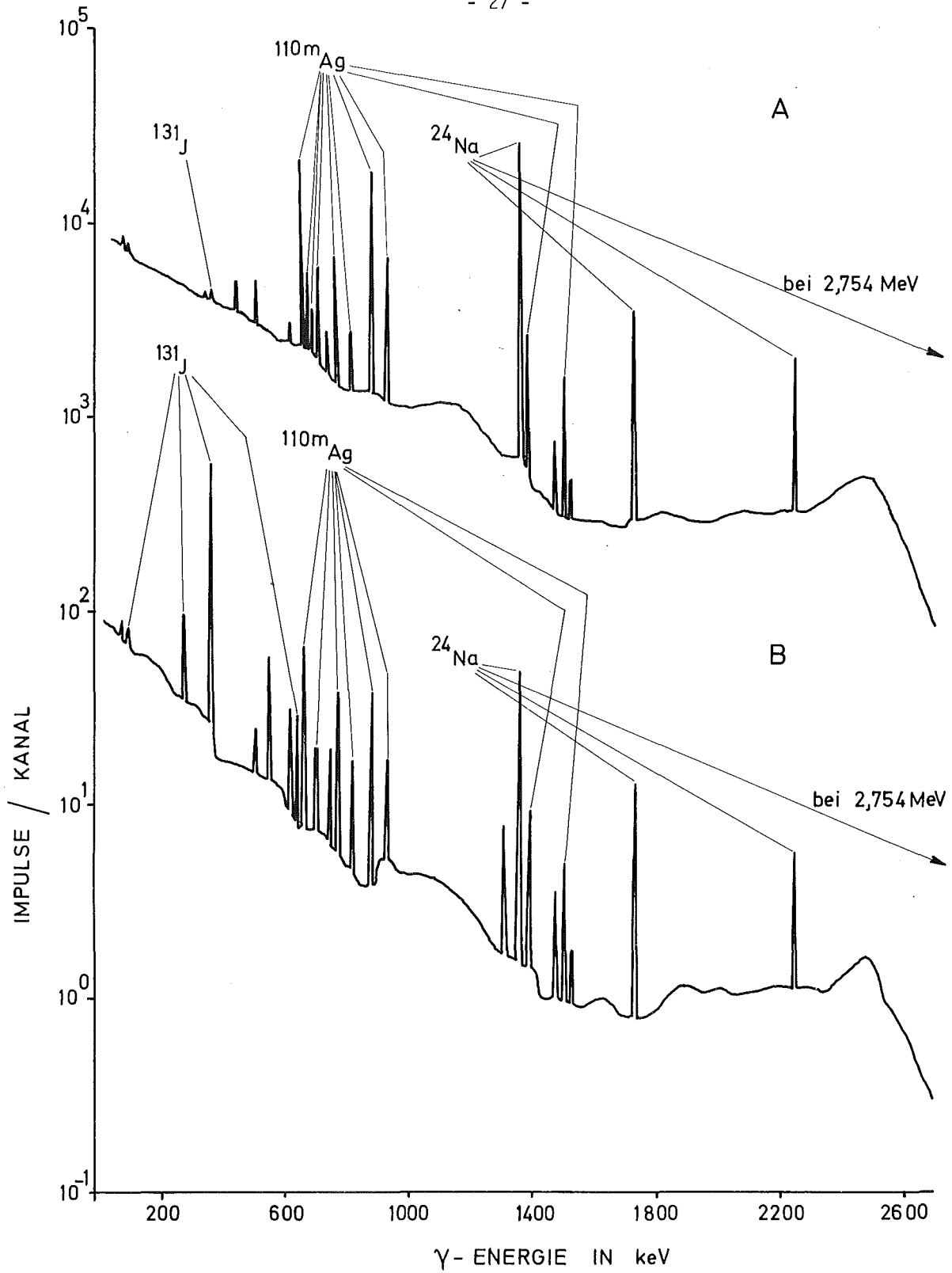


Abb. 7: γ -SPEKTRUM VON 5g AgJ-KATALYSATOR NACH 6h BESTRAHLUNG MIT $2 \cdot 10^{11}$ NEUTRONEN / $\text{cm}^2 \text{ s}$. A=UNBEARBEITETE PROBE, B=NACH DER ABTRENNUNG VON SILBER UND NATRIUM VOM JOD.

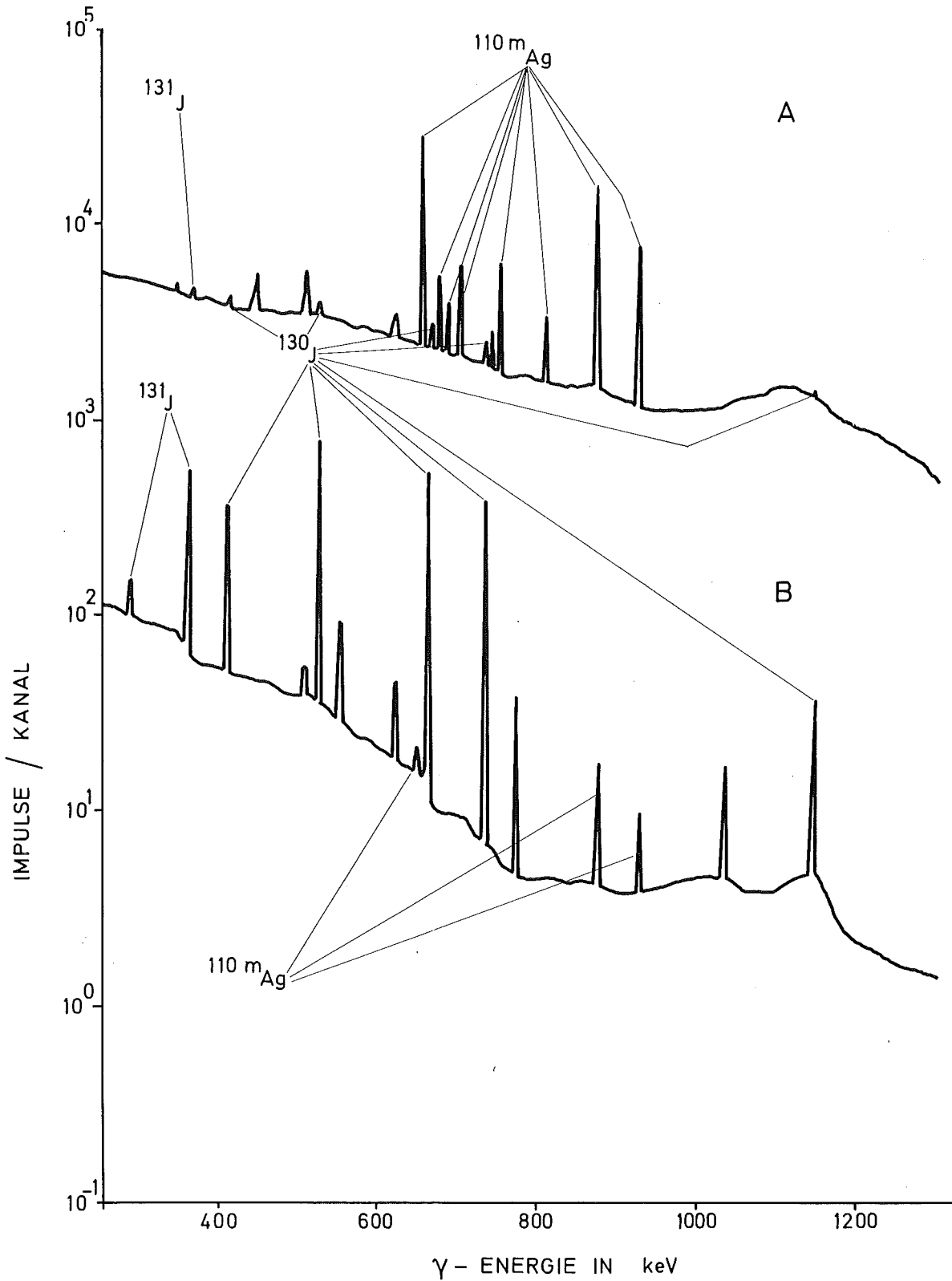


Abb. 8: γ -SPEKTRUM VON 5 g AgJ -KATALYSATOR MIT $5,9 \mu\text{g } ^{129}\text{J}$
NACH 6 h BESTRAHLUNG MIT $2 \cdot 10^{11}$ NEUTRONEN / $\text{cm}^2 \text{ s}$.
A = UNBEARBEITETE PROBE, B = NACH DER ABTRENNUNG VON
SILBER UND NATRIUM VOM JOD.

der Bestrahlung notwendig. ^{130}J ist zwar kein Spaltprodukt (Abschirmung durch das stabile Tellur), wohl aber emittieren die Spaltprodukte ^{140}Ba ($t_{1/2}=12,8$ d) und ^{149}Nd ($t_{1/2}=1,9$ h) γ -Quanten mit den Energien 537 keV und 542 keV [15]. Die Reinigung des AgJ-Katalysators erfolgt durch Waschen mit $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung.

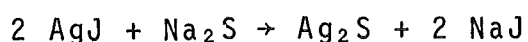
Zur Berechnung der Nachweisgrenze nach Gleichung (8) wurden 5g AgJ, ^{129}J -frei, 6 Stunden mit $2 \cdot 10^{11}$ Neutronen/cm²·s bestrahlt. Mit einer gleichzeitig bestrahlten 5g-Probe mit bekanntem ^{129}J -Gehalt wurde der Wert von

$$\frac{G_{129,E}}{(R_{130,E} - R_{0,E}) e^{\lambda_{130} \cdot t_{\text{BM},E}}} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ g s}$$

bestimmt.

Bei dieser Messung wurden 10 % Totzeit in Kauf genommen. Als Probenvolumen waren 1 l, als chemische Ausbeute 90 % und als Wartezeit zwischen Bestrahlungsende und Messung ca. 20 h angenommen worden. Als Meßdauer wurden 100 min eingesetzt und es galt $2n = m$; die Untergrundrate R_0 betrug 138 ips. Mit diesen Daten wurde als $\text{NWG}_{3\sigma}$ ein Wert von $0,27 \mu\text{g } ^{129}\text{J}/\text{l}$ berechnet. Dies sind ca. 2 % der MZK für ^{129}J in Wasser oder ca. 45 pCi $^{129}\text{J}/\text{l}$. Für Strahlenschutzfragen reicht diese Empfindlichkeit aus; eine Verbesserung um den Faktor 10 ist durch Verlängerung der Bestrahlungsdauer, der Meßzeit und des Probevolumens möglich.

Sind zur Beantwortung radioökologischer Fragen geringere ^{129}J -Konzentrationen zu messen, muß das $^{131}\text{J}, ^{130}\text{J}$ vom $^{110\text{m}}\text{Ag}$ und dem ^{24}Na abgetrennt werden und die erhaltene Jodfraktion muß gemessen werden. Dies wurde von uns durch die Umwandlung des wasserunlöslichen AgJ in das ebenfalls unlösliche Ag_2S erreicht:



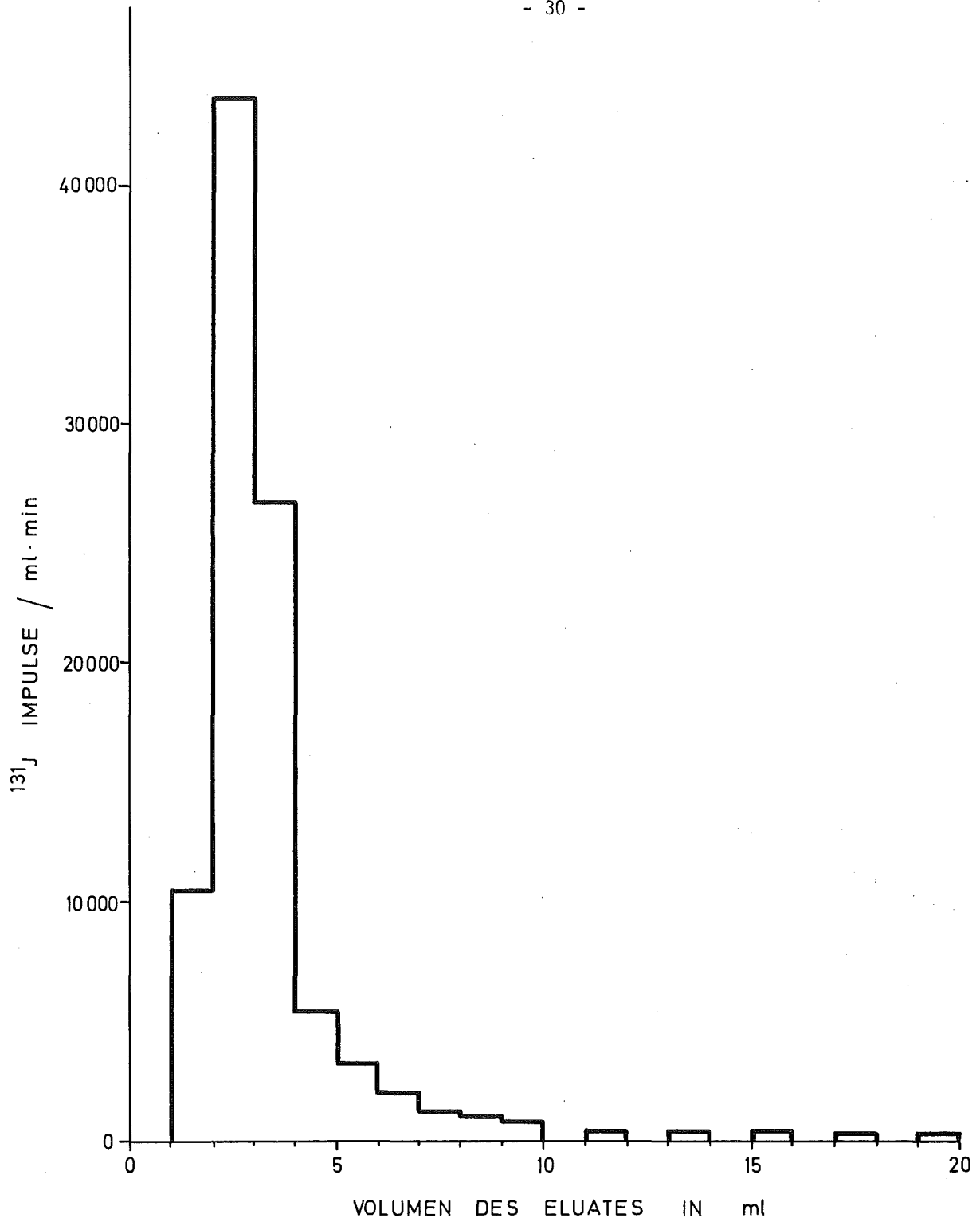


Abb. 9: JODKONZENTRATION IM ELUAT ALS FUNKTION DES ELUATVOLUMENS. VERWENDET WURDE 1g AgJ KATALYSATOR MIT ¹³¹J UND EINE SÄULE MIT 8mm Ø; ZUM ELUIEREN WURDE 0,1 M Na₂S EINGESETZT BEI 65 °C UND 1ml/min DURCHFLUSSGESCHWINDIGKEIT

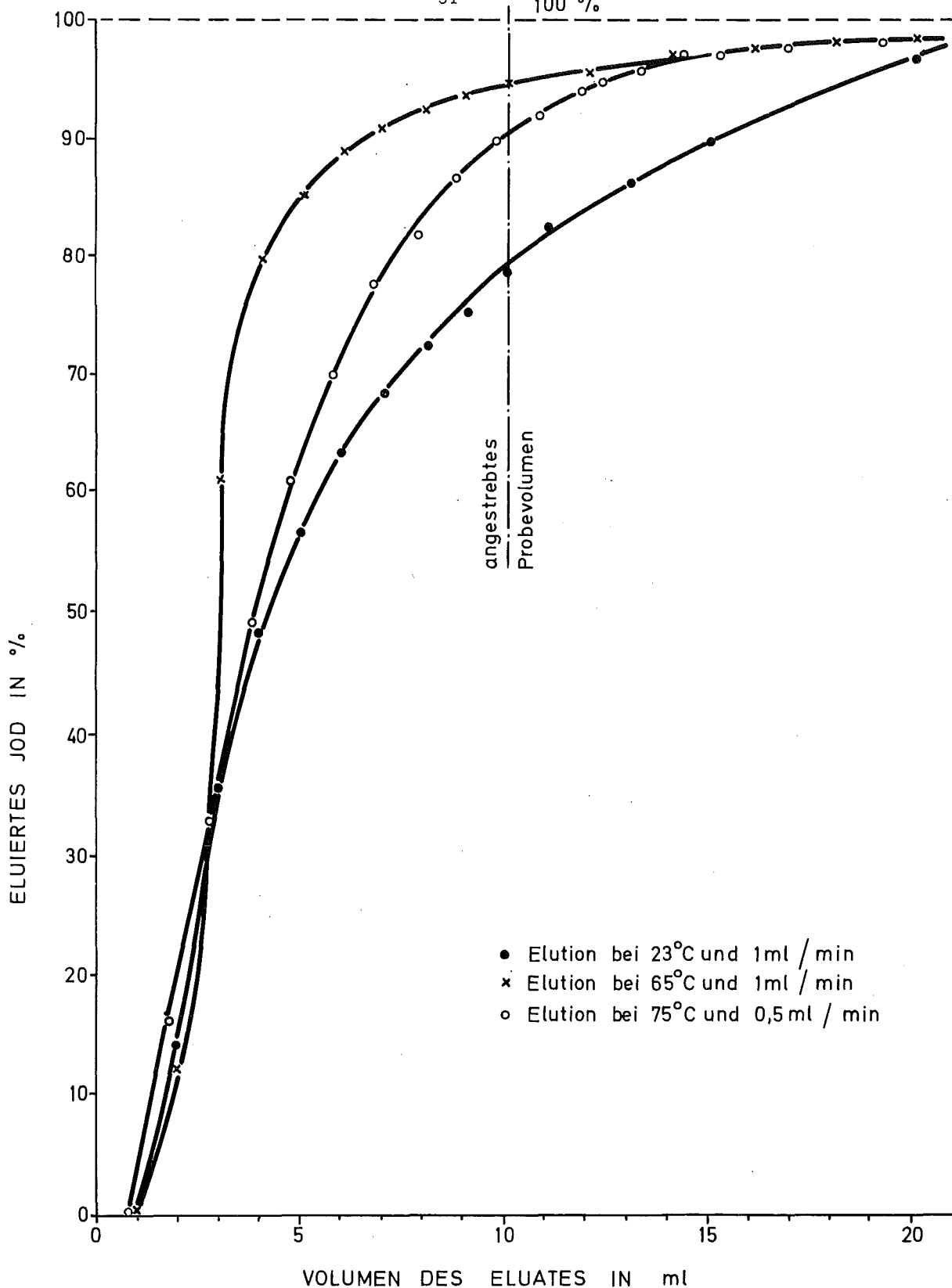


Abb. 10: ELUIERTE JODMENGE ALS FUNKTION DES ELUATVOLUMENS. VERWENDET WURDEN 1 g AgJ-KATALYSATOR MIT ¹³¹J UND EINE SÄULE MIT 8mm Ø. ZUM ELUIEREN WURDE 0,1 M Na₂S EINGESETZT

Das lösliche NaJ wird zur γ -Spektroskopie gebracht. Ziel war aus 1g bestrahlten AgJ-Katalysator mit möglichst wenig 0,1 M Na₂S-Lösung (später Probevolumen) möglichst viel J⁻ zu eluieren. Für die ersten Experimente wurde eine Austauschersäule mit 8 mm ϕ_i verwendet. In jedem ml der durchtropfenden Lösung wurde die spezifische Aktivität bestimmt. Eine so aufgenommene Elutionskurve wird in Abb.9 dargestellt; die integrale Elution dieses Experimentes und von zwei anderen in Abb.10 wiedergegeben. Bei 65⁰C und 1 ml/min Durchflußgeschwindigkeit erhält man in den ersten 10 ml Na₂S-Lösung 94 % des in 1g AgJ-Katalysators enthaltenen Radiojodes.

Durch zweifaches, rasches Auskochen von je 1g AgJ-Katalysator mit 6 ml bzw. 5 ml 0,1 M Na₂S-Lösung und Filtration der Lösung erhält man bei gleichem Zeitaufwand und Probevolumen eine chemische Ausbeute von 92 % (Tabelle IV). Da diese Methode die gleichzeitige Bearbeitung von bis zu 15 Proben erlaubt wurde sie der Säulenelution vorgezogen. Ein Nachteil dieser Methode ist, daß nur 1g des zur Analyse verwendeten AgJ-Katalysators eingesetzt werden kann. Die Dekontaminationsfaktoren für ^{110m}Ag liegen zwischen 500 und 2000; die Dekontamination von dem im AgJ-Katalysator aktivierten Natrium ist aber sehr gering.

Tabelle IV: Chemische Ausbeuten der 1. und 2. Extraktion von J⁻ mit siedenden 6 ml und 5 ml 0,1 M Na₂S und die Gesamtausbeute. Es wurde 1g AgJ-Katalysator mit ¹³¹J verwendet.

Proben-Nr.	CHEMISCHE AUSBEUTE DER EXTRAKTION		
	1	2	1 + 2
1	73	75	93
2	73	55	88
3	76	84	96
4	74	65	91
5	70	78	94
Mittelwert	73	71	92

Tabelle V: 5 g AgJ-Katalysator wurden mit N₂H₄-Lösung in der Siedehitze extrahiert, Lösung und Waschwasser filtriert und über 10 ml Anionenaustauscher Dowex 1 x 2, 100-200 mesh, Cl⁻-Form, mit 2 ml/min geleitet; es wurde mit 20 ml H₂O gewaschen. Die chemischen Ausbeuten der Extraktion und/oder des Gesamtprozesses werden angegeben. Das Kochen erfolgte unter Rückfluß.

Probe-Nr.	EXTRAKTION DES AgJ-KATALYSATORS				CHEMISCHE AUSBEUTE IN %	
		Konzentration an N ₂ H ₄	Volumen in ml	Dauer in h	nach der Extraktion	nach dem Ionenaustausch
1	1. Zyklus	1 <u>M</u>	25	0,5	--	74
	2. Zyklus	1 <u>M</u>	25	0,5		
2	1. Zyklus	3 <u>M</u>	50	1,0	69	62
3	1. Zyklus	3 <u>M</u>	50	1,0	49	--
4	1. Zyklus	7,5 <u>M</u>	25	1,0	86	77
	Waschen	0 <u>M</u>	25	0,25		
5	1. Zyklus	7,5 <u>M</u>	25	1,0	85	71
	Waschen	0 <u>M</u>	25	0,25		
6	1. Zyklus	1 <u>M</u>	25	1,0	75	70
	2. Zyklus	3 <u>M</u>	25	1,0		
	Waschen	0 <u>M</u>	50	0,25		
7	1. Zyklus	1 <u>M</u>	50	2,0	--	94
	Waschen	0 <u>M</u>	50	0,25		
8	1. Zyklus	1 <u>M</u>	50	2,0	--	96
	Waschen	0 <u>M</u>	50	0,25		

Probe 1 wurde im Becherglas bearbeitet, Probe 2 und 3 in verschiedenen Soxhlet-Extraktoren.

Das Auskochen von 5g bestrahlten AgJ-Katalysator mit 0,1 M Na₂S-Lösung, nachfolgendes Ansäuern und Verkochen des H₂S und Fällung des J⁻ als AgJ brachten stark schwankende Ausbeuten zwischen 47 % und 81 %. Die Dekontamination der Proben von Na⁺ war zufriedenstellend. Zur Verbesserung der chemischen Ausbeute wurde der SiO₂-Träger mit HF entfernt und das verbleibende AgJ mit Na₂S oder NH₂NH₂ behandelt. Ziel war die Bildung von Ag₂S und J⁻ bzw. Ag und J⁻. Das koagulierte AgJ ließ sich aber praktisch nicht umwandeln. Ein Lösungsversuch mit KCN und eine dann durchgeführte Fällung von Ag₂S verliefen vom Standpunkt einer Ausbeutenverbesserung negativ.

Erfolgreich war eine Behandlung der 5g AgJ-Katalysator mit 1 M NH₂NH₂ bei der Siedehitze und eine danach durchgeführte Adsorption des J⁻ in einem Anionenaustauscher. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Tabelle V festgehalten. Die Dekontaminationsfaktoren für ^{110m}Ag liegen zwischen 400 und 1300, die für ²⁴Na liegen zwischen 290 und 360. Eine weitere Verbesserung ist durch Waschen des Anionenaustauschers mit verdünntem NH₃ möglich.

Die Nachweisgrenze wird berechnet mit 0,37 % Zählausbeute (am Detektor!), $\eta_{ch} = 0,80$, $R_{o,p} = 0,128$ und den bei der Berechnung der Nachweisgrenze ohne Abtrennung des Radiojodes angegebenen Bedingungen. Man erhält als Nachweisgrenze $9 \cdot 10^{-9} \text{g } ^{129}\text{J/l}$ Abwasser. Dies sind 0,07 % der MZK von ¹²⁹J in Wasser.

Abschließend soll noch darauf hingewiesen werden, daß eine Verlängerung der Meßzeit und eine Vergrößerung des Probenvolumens eine Nachweisgrenze von ca. 1 ng ¹²⁹J/l Probe möglich machen. Die oben zu Grunde gelegten 1 l Probe und 100 min Meßzeit sind aber gut praktizierbar. Ebenso ist eine Erhöhung des Neutronenflusses nur begrenzt sinnvoll; während die hier beschriebene Technik, 6 h mit $2 \cdot 10^{11}$ Neutronen/cm² s, eine chemische Aufbereitung im Abzug ermöglicht, ist bereits bei 1 h Bestrahlung mit $8 \cdot 10^{13}$ Neutronen/cm² s eine Aufarbeitung in einer heißen Zelle notwendig.

Literatur:

- [1] Siedewasser-Reaktorstudie für Großkraftwerke der AEG für eine Reaktorleistung von 1000 MWe (Stand 1966)
- [2] Bundesgesetzblatt 1653, Z 1997 A, 22. Oktober 1965, Nr. 61, "Bekanntmachung der Neufassung der Ersten Strahlenschutzverordnung".
- [3] M.S. Boulos, V.J. Becker, O.K. Manuel, Health Physics Pergamon Press 1973, Vol. 24 (April), pp. 375-378. "Iodine-129 in Thyroid Glands".
- [4] L.A. König, "Umweltaspekte von ^{129}J ", KFK 1543
- [5] H. Bonka, K. Brüssermann, Jül-997-RG, August 1973, "Die Jodfreisetzung aus Kernkraftwerken und Wiederaufarbeitungsanlagen sowie Abschätzung der zukünftigen Umgebungsbelastung".
- [6] Syed M. Qaim, Nuclear Physics A 154 (1970) 145-149; "The Decay of 12.3 h ^{130}gI , 9.2 min $^{130\text{m}}\text{I}$ und 6.5 d ^{132}Cs "
- [7] W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel, Nuklidkarte, 3. Auflage, 1968, herausgegeben durch das Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung
- [8] A.I. Aliev, V.I. Drynkin, D.I. Leipunskaya, V.A. Kasatkin "Handbook of Nuclear Data for Neutron Activation Analysis" Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1970 Printed in Jerusalem by Peter Kress.
- [9] W. C. Schmitt, TID-7534, Book 1, "Treatment of Gaseous Effluents" May 1, 1957, p. 373
- [10] H. Kiefer, W. Koelzer, Jahresbericht 1971 der Abteilung Strahlenschutz und Sicherheit, KFK 1565, März 1972, S. 182-187

- [11] Wahl A.C., Bonner, N.A., "Radioactivity Applied to Chemistry" Chap. 1, Wiley, New York, 1951
- [12] W.J. Maeck, J.E. Rein, Analytical Chemistry, Vol. 32, No.9, August 1960, pp. 1079-1080
- [13] H. Jacobs, D. Lehmann, Jül-410-ST, September 1966, "Schnellbestimmung von Radiojod in natürlichen Wässern".
- [14] M.A. Wakat, Nuclear Data Tables 8, 445-666 (1971) Catalogue of γ -rays emitted by radionuclides