

Zur Anreicherung von radioaktiven Indikatoren

Von H. BEHRENS (München)

Gründe für die Anreicherung von radioaktiven Indikatoren

Bei hydrologischen Untersuchungen mit Hilfe von Indikatoren tritt in der Regel zwischen Impf- und Meßstelle eine starke Herabsetzung der Indikatorkonzentration ein. Da praktisch für alle Indikator-nachweismethoden Meßgrenzen existieren, müssen die Impfmengen der Indikatoren so hoch gewählt werden, daß die Nachweismengen an den Meßstellen nicht unterschritten werden.

Der beliebigen Erhöhung von Indikatormengen sind aber Grenzen gesetzt; so muß bei radioaktiven Indikatoren geprüft werden, wie weit die Umgebung, z. B. durch Kontamination von Trinkwasservorkommen, gefährdet werden kann. Die von der Internationalen Kommission für Strahlenschutz (ICRP) empfohlenen oder vom Gesetzgeber festgesetzten maximal zulässigen Konzentrationen sind auch bei hydrologischen Untersuchungen, gegebenenfalls durch Beschränkung der Impfaktivität, einzuhalten. Weiterhin kann für die mit hydrologischen Untersuchungen Beschäftigten beim Umgang mit radioaktiven Indikatorlösungen eine erhöhte Strahlenbelastung auftreten. Bei Arbeiten im Gelände läßt sich der Aufwand an Abschirmungen und sonstigen technischen Einrichtungen zur Herabsetzung der Strahlenbelastung nicht beliebig hoch treiben. Eine möglichst weitgehende Herabsetzung der radioaktiven Indikatormenge ist auch deshalb wünschenswert. Häufig verlangen nicht zuletzt wirtschaftliche Gründe eine Begrenzung der Impfmenge, z. B. bei Abflußmessungen an größeren Flüssen.

Die notwendige Beschränkung in der verwendeten Indikatormenge wird in vielen Fällen dazu führen, daß die an sich bequeme Direktmessung der Indikatorkonzentration an der unbehandelten Wasserprobe nicht mehr möglich ist. Durch den zusätzlichen Aufwand einer nachträglichen Anreicherung des Indikators kann jedoch die Nachweisempfindlichkeit und damit die Nachweismenge bedeutend

gesteigert werden. Welche Indikatoraktivität im speziellen Fall zulässig und welcher Aufwand zur Anreicherung vertretbar ist, richtet sich nach der Aufgabenstellung und muß jeweils abgewogen werden.

Eine Indikatoranreicherung ist schließlich fast immer erforderlich, wenn Radionuklide natürlicher oder künstlicher Herkunft, deren Konzentrationen von vornherein festliegen, zu hydrologischen Untersuchungen herangezogen werden sollen, z. B. bei der Altersbestimmung von Wasservorkommen mit Hilfe des Kernwaffen-Fallout.

Im folgenden sollen die Möglichkeiten der Anreicherung von radioaktiven Indikatoren am Beispiel der Anreicherung von ^{131}J aus Flußwasser diskutiert werden.

Methoden zur Anreicherung von radioaktiven Indikatoren

Bei hydrologischen Untersuchungen stehen im allgemeinen fast beliebig große Probenvolumina zur Verfügung, aus denen der Indikator durch eine Anreicherung in eine optimale Meßgeometrie übergeführt werden soll. Im ersten Schritt der Anreicherung werden überwiegend chemische bzw. physikalisch-chemische Methoden angewendet, um den in Lösung befindlichen Spurenstoff aus einem größeren Lösungsvolumen abzuscheiden. Mögliche Arbeitsverfahren sind die Fällung bzw. Mitfällung, Adsorption und Ionenaustausch, Extraktion, Verflüchtigung des Tracers und eventuell die elektrolytische Abscheidung. Das sonst vielfach angewandte Eindampfen kommt für die großen Probenvolumina bei hydrologischen Untersuchungen wegen des Energieaufwandes weniger in Betracht. Die Anreicherung des Tritiums als Bestandteil des Lösungswassers selbst ist ein Sonderfall. Hier kann nur eine Isotopentrennung, also ein rein physikalisches Verfahren, verwendet werden.

An diese Anreicherungsmethoden müssen gegebenenfalls weitere chemische oder radiochemische Trennungen angeschlossen werden, wenn zusammen mit dem Indikator unerwünschte Bestandteile aus der Lösung abgetrennt werden (z. B. Radionuklide aus den natürlichen Zerfallsreihen oder aus dem Kernwaffen-Fallout).

Der letzte Schritt besteht in der Überführung des angereicherten Indikators in ein geometrisch reproduzierbares Meßpräparat.

Meßtechnische Möglichkeiten bei Abflußmessungen

Wir haben vor einer Reihe von Jahren begonnen, Abflußmessungen von Oberflächengewässern mit Hilfe von radioaktiven Indikatoren, hauptsächlich ^{131}J und ^{82}Br , durchzuführen. Dabei wird nach der Indikatorzugabe an einer genügend weit unterhalb liegenden Meßstelle der Konzentrations-Zeit-Verlauf des Indikatordurchganges aufgenommen.

Aus der Tatsache, daß in den Gleichungen für die Berechnung der Wasserführung¹ das Produkt $A \cdot E$ (A ist die geimpfte Aktivität, E die Nachweisempfindlichkeit) proportional der Wasserführung ist, kann man ersehen, daß die erforderliche Impfmenge des Indikators proportional zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit reduziert werden kann. In Tabelle 1 sind die Zählausbeuten und Nachweisgrenzen einiger typischer Meßanordnungen für ¹³¹J wiedergegeben.

Tabelle 1: Meßempfindlichkeit verschiedener Meßanordnungen für ¹³¹J

Gemess. Strahl.	Meßanordnung	Nulleffekt	Zähl- ausbeute Imp. / Zerfall	Nachweis- grenze 10 ⁻⁸ µCi / ml*
β	Großflächenzähler 300 cm ²	100	0,35	0,70
γ 2"-NaJ (Tl)-Kristall***	Messung über 364-keV-Peak			
	1 ml i. Bohrloch- kristall		0,41	0,55
	10 ml i. Bohrloch- kristall	60	0,21	1,07
	300 ml i. Ring- becheranordnung		0,06	3,75
	integrale Messung			
	1 ml i. Bohrloch- kristall		0,81	0,52
	10 ml i. Bohrloch- kristall	600	0,41	0,98
300 ml i. Ring- becheranordnung		0,155	2,65	
	Direktmessung im 100-l-Behälter	5500	0,0073	135**

* Bei Anreicherung aus 100 l, Meßzeit 100 min (ebenfalls für Nulleffekt), mittl. statist. Fehler 0,5%

** keine Anreicherung

*** Frieseke & Hoepfner 488

¹ s. H. MOSER u. F. NEUMAIER: „Über die Arbeiten der Forschungsstelle für Radiohydrometrie“ in diesem Band, Seite 33 ff.

Bei der Messung der β -Strahlung mit einem Großflächenzähler (festes Meßpräparat, 300 cm²) wird eine in der Größenordnung etwa gleiche Nachweisempfindlichkeit wie bei der Messung der γ -Strahlung mit einem Szintillationszähler erzielt. Die Herstellung von genügend reproduzierbaren Meßpräparaten ist für die Messung der β -Strahlung jedoch wesentlich schwieriger als für die Messung der γ -Strahlung. Deshalb wird von uns nur die letztere angewandt.

Der Gewinn an Nachweisempfindlichkeit bei der Überführung der Aktivität in ein kleineres Präparatvolumen sei an einem Beispiel erläutert: Wenn die Indikatoraktivität aus 100-l-Proben in ein Volumen von 10 ml angereichert und im Bohrloch gemessen wird, steigt die Nachweisempfindlichkeit gegenüber der Direktmessung um den Faktor $135/0,98 = 138$. Während das effektive Meßvolumen für die Direktmessung begrenzt ist, kann das Probenvolumen bei der Anreicherung fast beliebig gesteigert werden.

Die Werte für die Nachweisgrenze in Tabelle 1 zeigen auch, daß die integrale Messung unter den angegebenen Bedingungen trotz des höheren Nulleffektes empfindlicher ist als die differentielle Messung über den 364 KeV-Photopeak des ¹³¹J. Eine Messung mit einem Einkanal-Diskriminator liefert also trotz des höheren apparativen Aufwandes eine geringere Meßgenauigkeit.

Unter den verschiedenen Anreicherungsöglichkeiten wählten wir zunächst die bekannte Fällung als Silberhalogenid. Eine Übertragung des in der analytischen Chemie üblichen Verfahrens, die Fällung aus dem gesamten Probenvolumen vorzunehmen und anschließend zu filtrieren, wurde wegen der Schwierigkeiten und möglichen Verluste bei einer Fällung aus einem Volumen von einigen 100—1000 l verworfen. Vielmehr sollte das Silberhalogenid mit einer möglichst kleinen Apparatur kontinuierlich gefällt und abgeschieden werden. Dabei bietet sich die Möglichkeit, direkt bei der Indikatorpassage an der Meßstelle einen konstanten Probenstrom zu entnehmen und die Fällung gleichzeitig durchzuführen. Es kann aber auch zunächst die gesamte Probe, ebenfalls bei konstanter Entnahme, in einem Speicher gesammelt werden. Die Wasserführung Q berechnet sich in diesem Fall zu

$$Q = \frac{A}{a} q$$

A = geimpfte Aktivität
a = Aktivität im Meßpräparat
q = Probenentnahmegeschwindigkeit

Aus dieser Beziehung ist ersichtlich, daß nicht die absolute Aktivität A bestimmt werden muß, sondern die Messung des Aktivitätsverhältnisses A/a genügt.

Chemische Grundlagen der Fällung von ^{131}J als Silberhalogenid aus großem Volumen

Als Grundlagen des Verfahrens wurden zunächst die günstigsten Bedingungen für die Fällung von ^{131}J als Silberhalogenid ermittelt. Es wurde angestrebt, mit möglichst kleinen Mengen an Niederschlag auszukommen. Damit ergab sich die Frage, ob überschüssiges, nicht mitgefälltes Chlorid, das ja in natürlichen Gewässern praktisch immer vorkommt, eine Unvollständigkeit der Jodidfällung bewirken kann. Wie die im oberen Teil der Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse zeigen, ist die Fällung von Jodid auch bei großem Chloridüberschuß vollständig. Erst bei sehr hoher Chloridkonzentration ($1 \text{ Mol/l} = 35 \text{ g/l}$) tritt eine geringfügige Verschlechterung der Fällausbeute auf. Bemerkenswert ist, daß Jodid aus beliebig niedriger Konzentration vollständig von AgCl mitgefällt wird. Das ist auch selbst aus trägerfreier ^{131}J -Lösung dann der Fall, wenn das Chlorid nur teilweise ausgefällt wird (Tabelle 2, unterer Teil). Im Gegensatz zur üblichen Praxis in der analytischen Chemie läßt sich die Fällung auch gut in der Kälte durchführen, was die Arbeit im Gelände erleichtert. Zum Ansäuern der Lösung (zur Verhinderung der Fällung von Silbercarbonat, Silberphosphat u. ä.) hat sich Schwefelsäure bewährt. Zur Verhinderung einer Oxydation des Jodids, z. B. unter Lichteinfluß, wird zusätzlich Sulfit zugegeben.

Tabelle 2: Fällung von AgJ und Mitfällung von AgJ an AgCl aus einem Volumen von 1 l

Anfangskonzentration		(Mol/l)	% ^{131}J im Filtrat
J- markiert mit ^{131}J	Cl-	Ag+	
$3 \cdot 10^{-5}$	—	$2 \cdot 10^{-2}$	0,18
$3 \cdot 10^{-5}$	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-2}$	0,2
$3 \cdot 10^{-5}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	0,17
$3 \cdot 10^{-5}$	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-2}$	0,15
$3 \cdot 10^{-5}$	1	$2 \cdot 10^{-2}$	0,7
trägerfrei	10^{-5}	$0,5 \cdot 10^{-5}$	0,15
trägerfrei	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$	0,2
10^{-8}	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$	0,12
10^{-7}	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$	0,14
10^{-6}	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$	0,15

Arbeitsweise der Anreicherungsapparatur

Das Schema der von uns zur Anreicherung von ^{131}J entwickelten Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Die Probendosierung erfolgt mit einem Druckmindererventil und einem Rotameter. Anschließend werden die Fällchemikalien zudosiert und die Trübe in ein Rührgefäß zur Ausflockung des Niederschlages und von dort durch eine säurefeste Pumpe auf ein Filter gefördert. Es wird ein von der Firma Putsch in Hagen beziehbares Filter mit auswechselbaren Zellulosepatronen verwendet. Ein Schwimmerventil im Filterablauf sorgt für konstanten Durchsatz. Die Dosierung wird so eingestellt, daß pro Liter behandelter Probenlösung ein aus 29 mg AgCl und 1,2 mg AgJ bestehender Niederschlag anfällt.

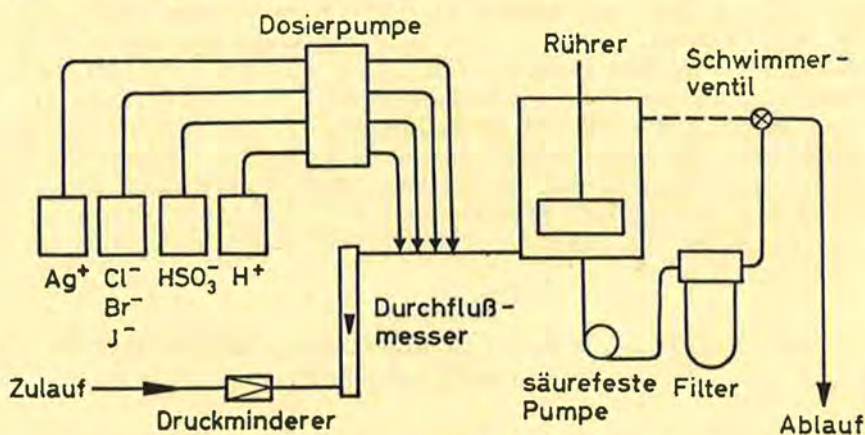


Abb. 1: Schema der Apparatur zur kontinuierlichen Fällung.

Nach Abschluß der Fällung wird das Filter aus dem Gehäuse herausgenommen. Eine direkte Messung der auf dem Filter abgeschiedenen ^{131}J -Aktivität ist für genaue Messungen nicht durchführbar, da die Geometrie des Niederschlages nicht genügend reproduzierbar ist. Das Jodid muß deshalb mit alkalischer Na_2S -Lösung eluiert werden. Dabei fallen allerdings ca. 4 l Eluat an, die für eine Messung in der Ringbecheranordnung eine zu große Menge sind. Zur weiteren Anreicherung wird eine zweite Silberhalogenidfällung angeschlossen, die jetzt im Labor im Becherglas vorgenommen werden kann. Zunächst wird das überschüssige Sulfid in alkalischer Lösung mit H_2O_2 oxydiert, wobei das Jodid in Jodat übergeht. Nach Zugabe von Sulfid wird angesäuert und damit überschüssiges H_2O_2 und Jodat reduziert. Nun wird das Jodid, dessen Menge aus der Trägerzugabe bei der Anreicherung bekannt ist, mit einem kleinen Überschuß an AgNO_3 gefällt. So wird

bei der Aufarbeitung einer 1000-l-Probe eine Niederschlagsmenge von ca. 2 g erhalten und eine Anreicherung um den Faktor 10^6 erzielt. Die Probe kann in einem Bohrlochkristall gemessen werden. Gegenüber der Direktmessung ergibt sich bei der Verarbeitung einer 1000-l-Probe eine Herabsetzung der Nachweisgrenze etwa um den Faktor 800. Um diesen Faktor kann dementsprechend gegenüber der Direktmessung die Impfaktivität herabgesetzt werden. Modellversuche im Labor zeigten eine Reproduzierbarkeit von 1—2%.

Erfahrungen im Gelände

Das beschriebene Anreicherungsverfahren wurde bei einer Reihe von Abflußmessungen am Isarkanal bei München und am Inn oberhalb von Rosenheim eingesetzt. Als Vergleich dienten Flügelradmessungen und Messungen mit Fluoreszenzfarbstoffen. Die Ergebnisse des Fällungsverfahrens stimmten mit denen der anderen Methoden innerhalb ihrer Fehlergrenzen überein.

Es wurde weiter festgestellt, daß als Jodid zugegebenes ^{131}J im Oberflächenwasser z. T. allmählich in eine nicht als Silberhalogenid fällbare Form, wahrscheinlich durch Oxydation zum Jodat, übergeführt wird. Die Erscheinung wird z. Z. noch näher untersucht, um Störungen durch diese Umwandlung ausschalten zu können.

Sonstige Arbeiten zur Anreicherung von ^{131}J

An der Forschungsstelle für Radiohydrometrie wurden weitere Arbeiten zur Anreicherung von ^{131}J aus Oberflächengewässern durch Ionenaustausch und Adsorption durchgeführt². Als brauchbare Methode erwies sich die Oxydation des Jodids zum freien Jod und anschließende Adsorption an einem stark basischen Kunstharz-Anionenaustauscher. Nachdem Modellversuche mit Leitungswasser befriedigend verlaufen waren, zeigte sich bei der Anreicherung aus Oberflächenwasser jedoch eine bisher nicht geklärte nur unvollständige Erfassung des Tracers.

Messungen anlässlich der hydrologischen Arbeitstagung in Graz

Im Rahmen der Versuche im Gebiet der Lurgrotte wurde eine Impfung von 300 mC ^{131}J in die Lurbachschwinde durchgeführt. Die Messung des Indikatoraustrittes erfolgte in der Hammerbachquelle. Die Impfaktivität wurde um Größenordnungen höher, als für die Messung mit dem Anreicherungsverfahren erforderlich ist, dosiert, weil auch Direktmessungen des Indikators ohne Anreicherung durchgeführt

² Untersuchungen von Dipl.-Ing. H. THIELE, Forschungsstelle für Radiohydrometrie, München.

werden sollten. Mittels der Anreicherungs-methode bot sich nunmehr jedoch die Möglichkeit, festzustellen, ob sehr kleine Mengen des in die Lurbachschwinde geimpften Indikators noch an anderen Stellen des Karstgebietes zutage treten. So wurde eine weitere Meßstelle zur ^{131}J -Anreicherung an der Schmelzbachquelle eingerichtet.

Wegen der zu erwartenden Indikatorpassage über mehrere Tage wäre eine Anreicherung mit relativ kleiner Probennahmegeschwindigkeit angebracht gewesen. Da unsere Anreicherungsapparatur jedoch für große Durchsätze eingerichtet ist, wurde zunächst über jeweils 24 Stunden eine Sammelprobe von ca. 1200 l entnommen und von dieser dann die ^{131}J -Aktivität aus 1000 l angereichert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind an anderer Stelle dieses Berichtes mitgeteilt.

Summary

Hydrological investigations employing tracers often require detection methods of maximum sensitivity, considering the high degree of dilution of the tracer. Such an increase of detection sensitivity is brought about by the enrichment of the indicator within a small volume, provided that collection of larger sample volumes is possible. Moreover, enrichment enables experiments with lesser quantities of activity. Thus personnel and environment are less exposed to radiation, and the expenses of the indicator reduced.

So far enrichment has been achieved by two different methods. For either method devices have been developed, with which enrichment can be carried out in the field immediately at the sample collecting posts.

Résumé

Au cours de recherches hydrologiques effectuées à l'aide de traceurs on a souvent besoin, en raison de la forte dilution du traceur, de méthodes de détection offrant un maximum de sensibilité. A moins que le prélèvement d'un volume d'eau considérable soit possible (par exemple lorsqu'il s'agit d'eaux de surface), la concentration de l'indicateur sous un faible volume entraîne une telle augmentation de la sensibilité de détection. En outre, l'enrichissement permet d'effectuer les expériences en utilisant des activités moins grandes. Par ce moyen les ouvriers et tout le milieu environnant seront moins menacés par les effets des radiations, et les frais de l'indicateur seront moindres.

Jusqu'à présent, l'enrichissement a été effectué selon deux méthodes différentes.

- a) par précipitation d'AgJ respectivement par co-précipitation d'AgCl,
- b) par adsorption sur un échangeur d'anions après oxydation à l'état de J_2 .

Pour les deux méthodes on a construit des dispositifs permettant l'enrichissement sur le terrain, au lieu même du prélèvement d'échantillons. A la suite des expériences effectuées jusqu'à présent sur différentes eaux en surface, il se révéla que l'indicateur ^{131}J ajouté comme iodure est altéré dans l'eau. De ce fait, l'enrichissement est menacé par des perturbations qui à l'heure actuelle font l'objet de recherches suivies afin de les éliminer de façon décisive.