

# Radiojodbestimmung im Rain-out\*

Von

Margrit Lesigang und F. Hecht

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Dezember 1961)

Am südwestlichen Stadtrand von Wien wurden Regenwasserproben (4./5. November 1961 bzw. 5./6. Dezember 1961) gesammelt und darin die offenbar von den vorhergegangenen sowjetischen Kernwaffenversuchen stammende  $^{131}\text{J}$ -Aktivität gamma-spektrometrisch bestimmt.

Im ersten Fall waren zwischen Probenahme und Messung etwa 2 Halbwertszeiten des Radiojods verstrichen, im zweiten Fall etwa 1 Halbwertszeit. Daher betrug bei der erstgenannten Probe die  $^{131}\text{J}$ -Konzentration des frisch gefallenen Regenwassers rund 128 pC/l, bei der zweiten Probe rund 56 pC/l, was eine verständliche Abnahme bedeutet, da die erwähnten Kernwaffenversuche inzwischen eingestellt worden waren. Diese Meßwerte liegen um 2 bis 3 Zehnerpotenzen tiefer als jede heute angenommene Toleranzdosis für  $^{131}\text{J}$  in Trinkwasser.

## 1. Zweck der Jod-131-Bestimmung

Da derzeit die Atmosphäre noch immer mit dem Fall-out der vor einigen Jahren erfolgten Atombombenexperimente belastet ist, können aus Gesamtaktivitätsmessungen nicht mit Sicherheit Rückschlüsse auf neu stattgefundene Explosionen gezogen werden. Eine solche Feststellung neuer Kernwaffenversuche ist daher nur mittels Nachweises des vorübergehenden Auftretens verschiedener kurzlebiger Spaltprodukte möglich. Für den  $\gamma$ -spektrometrischen Nachweis kommen vor allem jene Nuclide in Frage, die in größerer Spaltausbeute ( $> 1\%$ ) auftreten und deren Halbwertszeiten in der Größenordnung von Tagen liegen<sup>1,2</sup> ( $^{131}\text{J}$ : 8,06 d;

\* Herrn Prof. Dr. O. Kratky mit herzlichsten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> T. Strominger, J. M. Hollander und G. T. Seaborg, Table of Isotopes, Rev. Mod. Physics **30** (2), 585 (1958).

<sup>2</sup> F. Habashi und T. Schönfeld, Atompraxis **6**, 414 (1960).

$^{140}\text{Ba}$ : 12,8 d;  $^{141}\text{Ce}$ : 33 d;  $^{103}\text{Ru}$ : 40 d;  $^{95}\text{Zr}$ : 65 d). Wir wählten  $^{131}\text{J}$  für unsere Messungen.

## 2. Ausführung der Jod-131-Bestimmung

Greift man also unter den kurzlebigen Spaltprodukten das  $^{131}\text{J}$  heraus, so tritt dieses normalerweise in so geringen Konzentrationen in der Atmo-

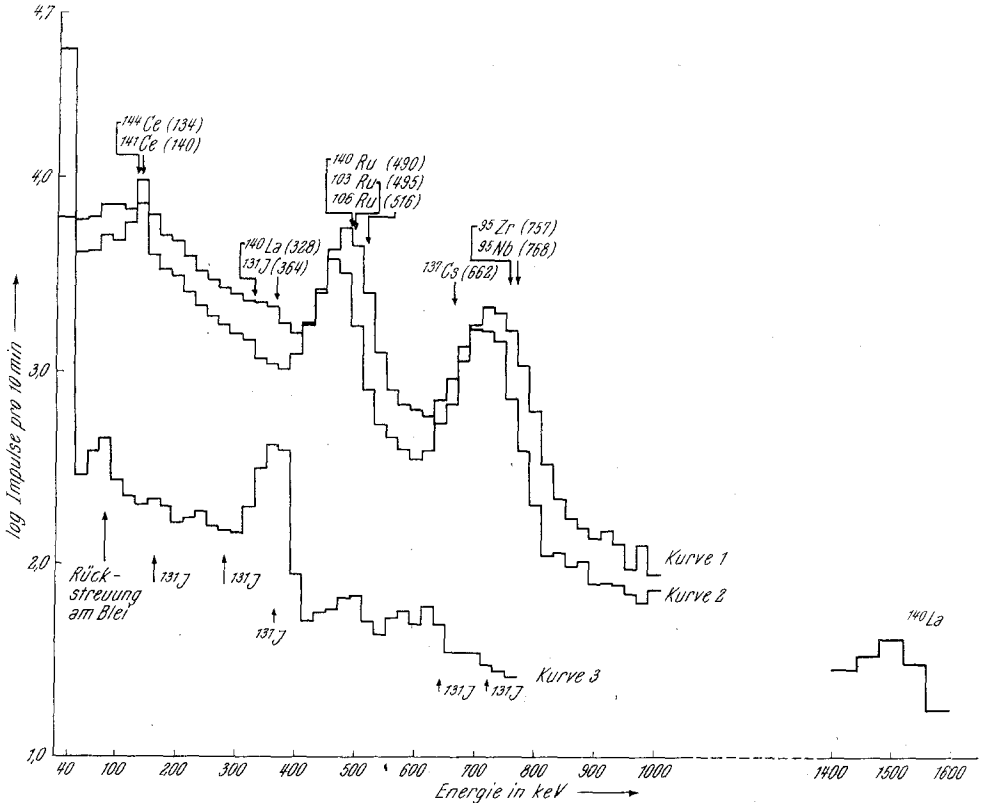


Abb. 1. Kurve 1: Gesamtspektrum; Kurve 2: Restspektrum; Kurve 3: Spektrum der abgetrennten Jodprobe

sphäre auf, daß eine weitgehende chemische Anreicherung zu seiner Bestimmung notwendig ist.

Deutlich zeigt sich dies auch an dem in Abb. 1 beigefügten  $\gamma$ -Spektrum einer Regenwasserprobe (16 Liter Regenwasser, gesammelt zwischen 5. und 6. Dezember 1961). Es sind die Photopeaks verschiedenster Spaltprodukte nachweisbar, während in dem für  $^{131}\text{J}$  charakteristischen Energiebereich von 364 keV nur ein sehr schwacher, auf keinen Fall identifizierbarer Sattel auffindbar ist (Abb. 1, Kurve 1). Es wurde daher das Jod

spezifisch aus dieser Probe abgetrennt und das Spektrum der Restprobe und der abgetrennten Jodprobe getrennt gemessen (Abb. 1, Kurven 2\*\* bzw. 3).

Während des Verlaufes von zwei Halbwertszeiten wurde eine Abklingkurve des in der Probe enthaltenen Radiojods bei einer Energie von 364 keV aufgenommen, die dem charakteristischsten und stärksten Photopeak des  $^{131}\text{J}$  entspricht. Es konnte so die Reinheit des abgetrennten  $^{131}\text{J}$  gezeigt werden; die Abklingkurve stimmte im Bereich der Meßgenauigkeit mit dem theoretischen Verlauf überein.

Zur Ermöglichung einer exakten Angabe über die Menge des vorhandenen Jods wurde das Regenwasser vor Beginn des Eindampfens mit einem Reduktionsmittel und einer bekannten Menge inaktiven Jodids als Träger versetzt; nach Beendigung der Messungen für die Abklingkurve wurde das inaktive Jod kolorimetrisch bestimmt (verkehrte Isotopenverdünnungsmethode).

Ebenso wurde die Ausbeute des verwendeten Einkanalgerätes für die Energie von 364 keV zu 6,4% bestimmt (siehe 3.8), so daß sich Konzentrationen von  $3,20 \cdot 10^{-2}$  pC/ml Regenwasser (Probe vom 4./5. November 1961, Aktivität gemessen am 22. November 1961) und  $2,80 \cdot 10^{-2}$  pC/ml Regenwasser (Probe vom 5./6. Dezember 1961, Aktivität gemessen am 13. Dezember 1961) ergaben.

Diese Methode ist sehr schnell und mit sehr guter Reproduzierbarkeit ausführbar und ermöglicht eine exakte Bestimmung des  $^{131}\text{J}$  im Rain-out.

### 3. Experimentelles

#### 3.1 Sammeln des Regenwassers

Die Regenwasserproben wurden nicht in Institutsnähe, sondern in einem Garten am südwestlichen Stadtrand von Wien aufgefangen. Zu diesem Zweck wurde eine Fläche von ungefähr  $6 \text{ m}^2$  mit einer Polyäthylenfolie überzogen und das Wasser von dort unmittelbar in einen Polyäthylenbehälter geleitet<sup>3</sup>.

#### 3.2 Eindampfen des Regenwassers

Die Wasserproben wurden nach Zusatz von ungefähr 1 g Hydrazinchlorid (um in höheren Oxydationsstufen vorhandenes Jod zu Jodid zu reduzieren) und einer bekannten Menge Jod in Form von Jodid (Probe vom 4./5. November: 188,5 mg  $\text{J}^-$ ; Probe vom 5./6. Dezember: 194,0 mg  $\text{J}^-$ ) mit Natronlauge auf pH 9 gebracht und auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne verdampft<sup>4</sup>.

\*\* Die Aktivitätsrate liegt infolge der höheren Salzkonzentration und der dadurch bedingten größeren Selbstabsorption etwas niedriger.

<sup>3</sup> E. Schmid, F. Grass und F. Hecht, Mikrochim. Acta [Wien] **1961**, 884; H. Marchart, E. Schmid und F. Grass, Österr. Chemiker-Ztg. **62**, 393 (1961).

### 3.3 Messung des Summen- $\gamma$ -Spektrums

Der erhaltene Abdampfprückstand wurde in eine Eprovette gefüllt und in einem Einkanal-Gammaspektrometer [NaJ(Tl)-Bohrlochkristall ( $1\frac{7}{8}'' \times 2\frac{1}{4}''$ )] im Energiebereich zwischen 0 und 1000 keV in Intervallen von 20 keV gemessen (Abb. 1, Kurve 1).

### 3.4 Jod-Abtrennung

Anschließend wurde der Inhalt der Eprovette in einen 250 ml-Scheidetrichter übergeführt, mit Schwefelsäure angesäuert, die wäßrige Lösung mit Benzol überschichtet, mit einigen Tropfen Perhydrol versetzt und kräftig geschüttelt. Der Ausschüttelungsvorgang wurde sooft wiederholt, bis die überstehende Benzolschicht fast farblos war. Die infolge der Verunreinigung des Regenwassers an der Phasengrenzfläche entstehende Emulsion wurde der wäßrigen Phase zugefügt, nachdem mit Benzol kein Jod mehr extrahierbar war. Die vereinigten benzol. Lösungen wurden mit Wasser dreimal gewaschen und das Waschwasser ebenfalls der wäßrigen Schicht zugesetzt<sup>4</sup>.

Die benzol. Lösung wurde mit einigen Milliliter fast gesätt.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung geschüttelt und die wäßrige Phase (jodhaltige Thiosulfatlösung) in eine Eprovette übergeführt (schwierige Trennbarkeit der Phasen infolge Verunreinigung des Regenwassers).

### 3.5 Messung der $\gamma$ -Spektren der Restprobe und der Jodprobe

Das  $\gamma$ -Spektrum der Jodprobe wurde im Einkanal-Gammaspektrometer (Nuclear Chicago) in Intervallen von 20 keV zwischen 0 und 800 keV gemessen (Abb. 1, Kurve 3). Es zeigte sich deutlich die für das Jod charakteristische Gammaenergie bei 364 keV.

Die wäßrige Restlösung wurde eingedampft und ihr  $\gamma$ -Spektrum zwischen 0 und 1000 keV gleichfalls bestimmt.

### 3.6 Bestimmung der Halbwertszeit des Jods

Von der Jodprobe wurden Messungen durch einige Zeit täglich um die gleiche Zeit durchgeführt, um auch die Abklingkurve des Jods zu verifizieren. Die Messungen wurden bei 324, 344, 364, 384 keV vorgenommen; es wurde bei diesen Energien auch der Leerwert bestimmt und von den Zählraten abgezogen, um die Aktivitätsraten zu ermitteln (Abb. 2).

### 3.7 Anwendung der Isopenverdünnungsmethode

Nach Beendigung der Messungen für die Abklingkurve wurde die jodhaltige Thiosulfatlösung in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt und davon 3 ml zu einer kolorimetrischen Jodbestimmung entnommen.

Dazu wurde die Probeilösung mit Schwefelsäure angesäuert, mit Perhydrol versetzt und mit thiophenfreiem Benzol ausgeschüttelt. Die benzol. Lösung wurde über ein Weißbandfilter filtriert, auf 100 ml aufgefüllt und die Extinktion gegenüber reinem Benzol in einem Lange-Kolorimeter gemessen (Grünfilter). Auf gleiche Art wurde eine Eichkurve hergestellt<sup>5</sup>. Der so er-

<sup>4</sup> M. Lesigang, Dissertation, Univ. Wien, 1961.

<sup>5</sup> J. J. Custer und S. Natelson, *Analyt. Chem.* **21**, 1005 (1949).

haltene Jodwert wurde als Korrektur für die hauptsächlich durch nicht einwandfreie Trennung der beiden Phasen beim Ausschütteln auftretenden Verluste verwendet, da die Emulsion der Zwischenschicht verworfen wurde (Abb. 3).

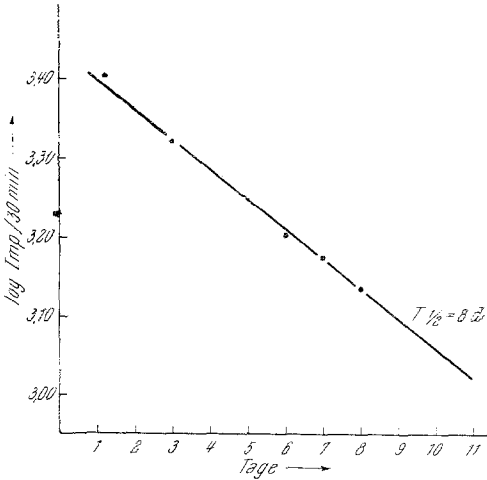


Abb. 2

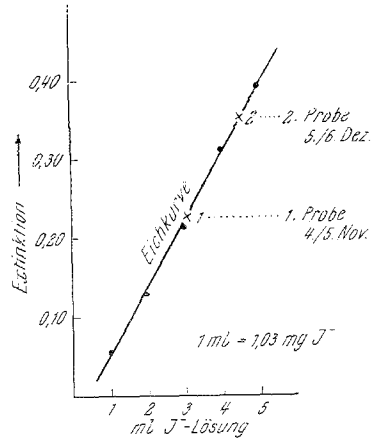


Abb. 3

### 3.8 Bestimmung der Absolutmenge des Jod-131

Die Ausbeute des Einkanalgerätes für die Energie 364 keV wurde folgendermaßen bestimmt: Einer Jodidprobe bekannter Aktivität ( $0,588 \pm 0,06 \mu\text{C}/10 \mu\text{l}$ , Pipettierfehler  $< 4\%$ ) aus dem Institut für Radiumforschung und Kernphysik in Wien wurden durch zweimaliges Pipettieren jeweils  $10 \mu\text{l}$  entnommen, in eine Eprovette gebracht und mit Wasser auf gleiche Höhe wie die Regenwasserproben aufgefüllt. Dann wurde die Zählrate bestimmt ( $65692 \text{ Ipm}$ ) und daraus die Ausbeute des Gerätes zu  $6,4\%$  ermittelt.