

# Messung der Krypton-85-Aktivität der atmosphärischen Luft

H. Stockburger und A. Sittkus

Max-Planck-Institut für Kernphysik, Außenstelle Freiburg-Schauinsland

(Z. Naturforsch. **30a**, 959–961 [1975]; eingegangen am 4. Juni 1975)

*A Method for Measurement of the Krypton-85-content in the Atmosphere*

To measure the Kr-85 content in the atmosphere we developed a simple method. Within a time internal of five to ten days (depending on the moisture of the air) five to ten m<sup>3</sup> of air (NTP) are pumped through activated carbon (pressure 300 torr, temperature 77 °K). When sampling time is over, the carbon is heated to 470 °K. This gives a gas sample of 4 l with more than 90% of the atmospherical krypton in 3 hours. With a further step of enrichment, the volume of the sample is reduced to 100 ml. The final separation of krypton from O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> and Xe is made by gaschromatography at room temperature with methane as eluent gas (duration 25 min). The Kr-fraction is transported to a proportional counter (200 ml). The overall yield is 90%. The overall error of the Kr-85 content is near 1%. Data are given for the time of 15. 6. 1973 to 29. 12. 1974.

Bei der Umsetzung von spaltbarem Material in Atommeilern entsteht je nach den Betriebsbedingungen und dem verwendeten spaltbaren Material das langlebige Krypton-85-Isotop (10,76 a) mit Ausbeuten um 0,27% bei U-235 (0,14% bei Pu-239)<sup>1</sup>. Bei der Aufbereitung der Brennelemente gelangt der überwiegende Teil in die Luft. Mit dem zunehmenden Einsatz von Reaktoren hat sich daher der <sup>85</sup>Kr-Spiegel der Atmosphäre laufend erhöht, z. B. ist der mittlere Gehalt zwischen 1960 und 1970 angenähert linear auf das dreifache gestiegen<sup>2</sup>. Das teilweise noch sehr lückenhafte aus Stichproben stammende Beobachtungsmaterial zeigt erhebliche Schwankungen (bis zu 30%) in kurzen Zeitabständen. Zur Beobachtung des weiter ansteigenden Pegels und zur Klärung des Verteilungsmechanismus in der Atmosphäre scheinen deshalb kontinuierliche Messungen wünschenswert. Ende 1972 wurde in Freiburg ein Gewinnungsverfahren erarbeitet, das mit geringem Aufwand die kontinuierliche Abtrennung von Krypton aus der atmosphärischen Luft gestattet.

Nach Entfernung der Hauptmenge Wasserdampf und Kohlendioxyd mit Silikagel und Molekularsieb (Linde 3 A und 5 A) wird atmosphärische Luft kontinuierlich bei 77 °K (fl N<sub>2</sub>) durch etwa 100 ml Aktivkohle (Merck, Körnung 35–50 mesh) gepumpt<sup>3, 4</sup>. Der Druck im Kohlegefäß wird auf halbem Atmosphärendruck gehalten und der Durchfluß auf 0,5 bis 0,6 Nl/min (Messung mit einem Gaszähler) geregelt. Die Betriebszeit beträgt im Normalfall 10 Tage (meteorologische Dekade). Nach Be-

endigung der Probennahme wird der Absorber zunächst auf etwa 273 °K erwärmt und das dabei freiwerdende Gas (Stickstoff und Sauerstoff) abblasen. Danach wird das Kohlegefäß an einen evakuierten 4-Literbehälter angeschlossen und auf 473 °K erwärmt. Die Restgase (Stickstoff, Sauerstoff, Krypton, Xenon, Kohlendioxyd, Methan und andere Luftbeimengungen) werden frei und in den Auffangbehälter überführt. Die letzten Gasreste werden mit Helium ausgespült, bis der Behälter nahezu auf Atmosphärendruck gefüllt ist. Dieser Vorgang dauert etwa zwei bis drei Stunden. In dieser Zeit werden auch die Vorabsorber regeneriert, daher kann sofort nach der Gewinnung der Rohprobe mit einem neuen Absorptionszyklus begonnen werden.

Zur Kontrolle der Kryptonanreicherung wird eine kleine Probe aus dem Auffanggefäß gaschromatographisch untersucht. Die Kryptonausbeute beträgt mindestens 90%. Bei der Weiterverarbeitung wird das Volumen der Rohprobe ohne Kryptonverlust zunächst auf etwa 100 Milliliter verringert. Diese Volumenreduktion erfolgt in einem massiven Absorptionsgefäß aus Messing mit einer u-förmigen Bohrung (etwa 2 ml), die mit Aktivkohle gefüllt ist. Das Gefäß ist mit einem kleinen Mantelvolumen großer Oberfläche umgeben und besitzt am unteren Ende einen massiven Kühlfinger, der in flüssigen Stickstoff eintaucht. Durch einen Umschalthahn kann das Gas aus dem Vorratsgefäß im Kreislauf wahlweise durch das Mantelvolumen oder die Kohle geleitet werden. Durch Regeln der Eintauchtiefe des Kühlingers (automatische Steuerung des Stickstoffzuflusses) wird das Absorptionsgefäß zunächst auf etwa 150 °K gekühlt und der Gaskreislauf über das

Sonderdruckanforderungen an Dr. A. Sittkus, Max-Planck-Institut für Kernphysik Heidelberg, Außenstelle Freiburg-Schauinsland, D-7800 Freiburg, Rosastr. 9.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. Messungen der  $^{85}\text{Kr}$ -Aktivität in Freiburg (die Meßgenauigkeit beträgt 1%).

Probennahme	Zerfallsrate in p-Curie/m <sup>3</sup> Luft (+)	in d.p.m./ mMol Krypton
1973		
15. 06. — 21. 06.	16,5	720
03. 07. — 10. 07.	15,7	684
19. 10. — 26. 10.	16,1	701
26. 10. — 05. 11.	15,5	676
01. 12. — 11. 12.	15,6	682
11. 12. — 21. 12.	16,0	700
21. 12. — 31. 12.	15,2	661
1974		
07. 01. — 14. 01.	14,7	643
14. 01. — 25. 01.	15,2	664
25. 01. — 31. 01.	16,8	731
31. 01. — 11. 02.	15,4	670
11. 02. — 18. 02.	15,8	688
18. 02. — 25. 02.	16,1	702
26. 02. — 04. 03.	15,0	653
04. 03. — 13. 03.	14,9	650
13. 03. — 21. 03.	14,9	651
21. 03. — 29. 03.	15,2	665
29. 03. — 04. 04.	15,2	664
04. 04. — 10. 04.	15,2	663
22. 04. — 27. 04.	15,2	663
27. 04. — 02. 05.	16,0	697
02. 05. — 10. 05.	16,2	708
11. 05. — 15. 05.	14,9	652
15. 05. — 21. 05.	15,3	666
21. 05. — 27. 05.	18,0	783
27. 05. — 01. 06.	17,2	752
01. 06. — 07. 06.	17,1	744
07. 06. — 14. 06.	15,4	673
14. 06. — 20. 06.	16,3	713
20. 06. — 02. 07.	16,3	711
02. 07. — 11. 07.	16,4	714
11. 07. — 20. 07.	18,1	790
20. 07. — 25. 07.	15,5	674
25. 07. — 31. 07.	15,3	668
02. 09. — 10. 09.	14,7	641
10. 09. — 22. 09.	16,2	705
23. 09. — 08. 10.	17,7	771
08. 10. — 21. 10.	17,3	755
21. 10. — 02. 11.	18,8	819
02. 11. — 14. 11.	16,8	731
14. 11. — 21. 11.	16,1	701
21. 11. — 28. 11.	16,3	709
28. 11. — 09. 12.	16,7	730
09. 12. — 16. 12.	17,7	771
16. 12. — 27. 12.	17,0	740
27. 12. — 29. 12.	16,4	716
1975		
08. 01. — 16. 01.	17,1	744

(+) 1 m<sup>3</sup> Luft enthält 1,14 ml Krypton.

Mantelgefäß geleitet. Dabei wird der Kohlendioxydgehalt stark reduziert. Danach wird der Gaskreislauf über den Kohleabsorber geleitet und die Temperatur auf 77 °K abgesenkt. Nach vollständiger Absorption

des Kryptons (alle Trennschritte können durch Analyse kleiner Gasproben kontrolliert werden) wird die Temperatur wieder auf 170 °K erhöht und die absorbierte Stickstoff- und Sauerstoffmenge durch Spülen mit wenig Helium weiter verkleinert<sup>3, 4</sup>. Mit diesen Verfahren wird das Volumen der Rohprobe mit geringem Aufwand in etwa zwei Stunden auf unter 100 Milliliter reduziert.

Die endgültige Reinigung der Gasprobe und die Überführung der Kryptonfraktion in das Meßzählerrohr erfolgt in einem Arbeitsgang. Die 100-ml-Rohprobe (ein Kryptonanteil von 1% ist voll ausreichend) wird bei Zimmertemperatur mit einem präparativen Gaschromatographen mit Methan als Trägergas, das auch gleichzeitig als Zählgas dient, aufgetrennt (Trennsäule Durchmesser 13 mm, Länge 800 mm, Aktivkohlefüllung 35 – 70 mesh, Gasfluß 1 ml/sec). Die Gaskomponenten erscheinen am Ausgang in der Reihenfolge Helium, Sauerstoff, Stickstoff, Krypton (nach etwa 25 Minuten), Kohlendioxyd und Xenon (siehe Abbildung 1). Der Nachweis der einzelnen Banden erfolgt mit zwei in Serie geschalteten Wärmeleitfähigkeitszellen zwischen denen der Gasstrom entweder am mit Methan gefüllten Meßzählerrohr vorbei oder hindurch geleitet werden kann. Nach dem vollständigen Durchgang der Stickstofffraktion wird der Gasstrom über das Meßzählerrohr geführt. Am ersten Gasdetektor wird das Einströmen der Kryptonbande beobachtet. Sobald die zweite Meßzelle den beginnenden Kryptondurchbruch anzeigt wird das Schaltventil zurückgestellt und das Zählrohr damit aus dem Gasstrom ausgeschaltet. Das Zählrohrvolumen ist mit 230 ml Inhalt so groß gewählt, daß die Kryptonfraktion zu mehr als 90% erfaßt wird. Die Bestimmung des Kryptongehaltes erfolgt nach der radioaktiven Messung an Proben des Zählgases mit einem Analysengaschromatographen mit einer Genauigkeit von mindestens 1% \*.

Die Messung der Zerfallsrate des  $^{85}\text{Kr}$  erfolgt in einer Antikoinzidenzanordnung in enger Anlehnung

\* Im verwendeten präparativen Gaschromatographen können Gasproben mit 100 ml Gesamtvolume aufgetrennt werden. Damit ist es möglich Luftproben, in denen eine Krypton-Aktivität in der Nähe der maximal zulässigen Konzentration für Einzelpersonen vermutet wird, ohne vorherige Anreicherung in kurzer Zeit zu analysieren. In der verwendeten Anordnung würde eine Kr-85-Konzentration von  $3 \cdot 10^{-13} \text{ C/ml}$  (MZK Kr-85<sup>1</sup>) im Meßzählerrohr etwa 1,1 Imp/sec. (15-facher Nulleffekt) erzeugen. Mit einer Sicherheit von etwa 3% wäre eine Aktivitätsangabe 45 Minuten nach der Probennahme möglich.

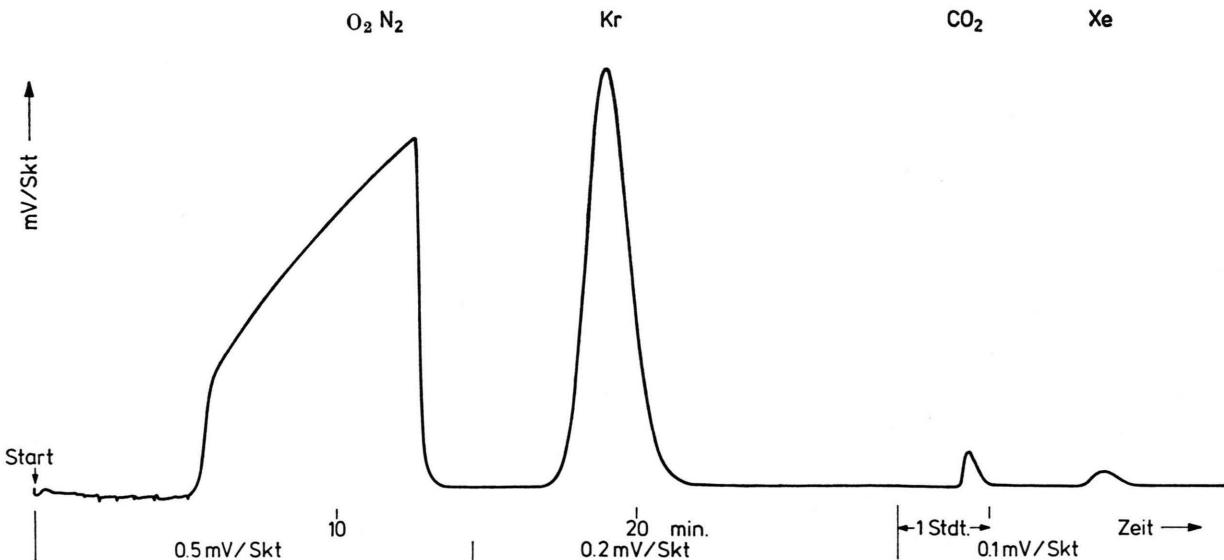


Abb. 1. Beispiel der Auftrennung einer angereicherten Kryptonprobe von 100 ml im präparativen Gaschromatographen.

an die von Griesser und Sittkus<sup>5,6</sup> angewendeten Methode. Der Nulleffekt der Anlage beträgt etwa 4,3 cpm, 1 Milliliter Krypton gibt zur Zeit etwa 30 cpm.

Bei einer Meßdauer bis zu 12 Stunden ergibt sich so eine statistische Unsicherheit unter 1%. Der Fehler der Bestimmung des Nutzvolumens des verwendeten Meßzählrohres liegt ebenfalls unter 1%. Damit ist eine Bestimmung des Kr-85-Gehaltes der atmosphärischen Luft mit etwa 1% Genauigkeit möglich.

Zur Kontrolle der Güte und Sicherheit des Analyseverfahrens wurden Vergleichsmessungen an Roh-

proben des II. Physikalischen Instituts der Universität Heidelberg<sup>7</sup> vorgenommen, die dort nach anderen Verfahren analysiert wurden. Die Messungen stimmen innerhalb der Fehlertoleranzen überein. Die Tabelle zeigt das Ergebnis der bisherigen Messungen. Die gemessenen Kr-85-Aktivitäten sind vergleichbar mit den von Schröder und Mitarbeitern<sup>2</sup> veröffentlichten Werten und Zusammenstellungen. Der dort gefundene Anstieg im Zeitraum 1960 bis 1970 ist deutlich geringer geworden.

Die Untersuchung wurde von der Schutzkommission beim Bundesminister des Innern gefördert.

<sup>1</sup> F. Hilbert, Kernforschungszentrum Karlsruhe KFK 2035, August 1974.

<sup>2</sup> J. Schröder, K. O. Münnich u. D. H. Ehhalt, Letters to Nature **233** (October 29) [1971].

<sup>3</sup> S. L. Cummings, R. L. Shearin u. C. R. Porter, International Symposium on Rapid Methods for Measurement of Radioactivity in the Environment, 5.—9. Juli 1971, Neuherberg bei München.

<sup>4</sup> D. L. Stevenson u. F. B. Johns, International Symposium on Rapid Methods for Measurement of Radioactivity in the Environment, 5.—9. Juli 1971, Neuherberg bei München.

<sup>5</sup> O. Griesser u. A. Sittkus, Z. Naturforsch. **16a**, 620 [1961].

<sup>6</sup> A. G. Engelmekemir u. W. F. Libby, Rev. Sci. Instrum. **21**, 550 [1900].

<sup>7</sup> Dissertation J. Schröder, II. Phys. Inst. der Univ. Heidelberg 1975. (Wir danken Herrn Schröder für die Überlassung von Kryptonproben für Vergleichsmessungen.)