

Messung der Krypton-85- und Xenon-133-Aktivität der atmosphärischen Luft

von H. Stockburger, H. Sartorius und A. Sittkus

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

(Z. Naturforsch. 32 a, 1249–1253 [1977]; eingegangen am 10. September 1977)

A Method for Measurement of the Krypton-85 and Xenon-133-content in the Atmosphere

To measure the ^{85}Kr and ^{133}Xe content in the atmosphere approximately 60 m^3 of dried and CO_2 -removed air are pumped through activated carbon (pressure 300 torr, temperature 77 K) during one week. When sampling time is over, the carbon is heated to 570 K. This gives a gas sample of 4 l with more than 90% of the atmospherical krypton and xenon within two hours. With a further step of enrichment, the volume of sample is reduced to 100 ml. The final separation and purification of the rare gases from O_2 , N_2 , CO and CO_2 is made chromatographically. First the xenon is separated in a column filled with molecular sieve (5 Å) at 390 K, after that the krypton is separated in a column with activated charcoal at room temperature with methane as a "carrier gas" and is simultaneously transported to a proportional counter (230 ml). In the first half-year of 1977 the activity levels of ^{85}Kr and ^{133}Xe ran to 17.7 respectively 0.19 pCi/m^3 air. The variations of the rare gas-activities are indeed rather high. The xenon-activities are not correlated with the krypton-activities. In a preliminary discussion we try to find reasons for these variations.

In Freiburg wurden ab Mitte 1973 kontinuierlich Bestimmungen des aus der Spaltung von Kernbrennstoffen stammenden Isotops ^{85}Kr (Halbwertszeit 10,76 a) durchgeführt¹. Die Meßergebnisse zeigen, daß kurzzeitige Intensitätsspitzen auftreten, in denen die Aktivität bis zum 3-fachen des normalen (weltweiten) ^{85}Kr -Pegels ansteigt (Tabelle 1). Mit großer Wahrscheinlichkeit werden diese Erhöhungen durch Abgaschwaden von Wiederaufbereitungsanlagen für Kernbrennstoffe in Westeuropa verursacht, wenn in windschwachen und austauscharmen Wetterlagen die Zerstreuung und der Abtransport der abgegebenen Gase behindert ist². Eine bessere Aussage über die Herkunft der Schwaden kann durch simultane Messung des kurzebigen Spaltproduktisotops ^{133}Xe (Halbwertszeit 5,27 Tage) gewonnen werden³.

In der früher verwendeten Anlage¹ wurde Krypton aus etwa 5 m^3 atmosphärischer Luft pro Woche bei 77 K an Kohle absorbiert und danach in zwei Anreicherungsschritten die Kryptonprobe zur Messung der ^{85}Kr -Aktivität gewonnen. Die verarbeitete Luftmenge war bei dem derzeitigen ^{85}Kr -Gehalt (etwa 17 pCi/m^3 Luft $\sim 38 \text{ dpm}/\text{m}^3$ Luft) voll ausreichend, um die Aktivität einwandfrei zu messen. Für die Bestimmung der ^{133}Xe -Aktivität schien sie nicht unter allen Umständen ausreichend, da mit den von Schölich und Mitarbeitern 1964 und 1965 gemessenen Werten (um 0,1 pCi/m^3 Luft) in der maximal gewinnbaren Xenon-Probe (0,435 ml) nur Zerfallsraten um 1,1 dpm/min aus 5 m^3 Luft zu

Sonderdruckanforderungen an Dr. A. Sittkus, Max-Planck-Institut für Kernphysik, Rosastraße 9, D-7800 Freiburg Br.

erwarten waren. Durch die Erhöhung des Volumens des Aktivkohleabsorbers auf 1000 ml und Vergrößerung der Silikagel- und Molekularsiebfvorfilter für Wasserdampf und Kohlendioxyd wurde erreicht, daß die Edelgase Krypton und Xenon bei 77 K (fl. N_2) quantitativ aus mehr als 50 m^3 atmosphärischer Luft pro Woche absorbiert werden. Dabei werden etwa 50 l flüssiger Stickstoff verbraucht. Nach Beendigung der Probennahme sind im Aktivkohleabsorber etwa 250 l Gas gebunden. Bei der Erwärmung auf 180 K werden davon etwa 190 l freigesetzt und abgeblasen. Die dann beim weiteren Aufheizen bis 570 K noch anfallenden 60 l Restgas werden in einem mit Aluminium kaschierten Polyäthylenbeutel aufgefangen. Er enthält am Ende der Rohgasgewinnung (nach 2–3 Stunden) Stickstoff, Kohlendioxyd, Methan, das gesamte Krypton und Xenon der verarbeiteten Luftpumpe und etwas Argon, mit dem die letzten Gasreste aus der Kohlesäule ausgetrieben wurden*.

Die gewonnene Rohgasprobe ist zu groß, um sie in einem einzigen Anreicherungsschritt auf das im präparativen Gaschromatographen verarbeitbare Volumen von 100 ml zu bringen. Die weitere Volumenreduktion erfolgt daher in 2 Schritten. Durch

* Während die Gewinnung der Rohgasprobe nach 2 bis 3 Stunden abgeschlossen, die Säule daher nach kurzer Kühlzeit für die Gewinnung einer neuen Probe benutzbar ist, dauert die Desorption des Wasserdampfes und des Kohlendioxyds aus den Vorabsorbern länger, die Vorfilter sind erst nach 24 Stunden wieder einsetzbar. Dadurch vermindert sich die Betriebszeit der Probennahmeapparatur von 7 auf 6 Tage. Inzwischen sind die Vorabsorber verdoppelt und mit der neuen Probennahme kann etwa 3 Stunden nach dem Ende der Vorangehenden begonnen werden.



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.

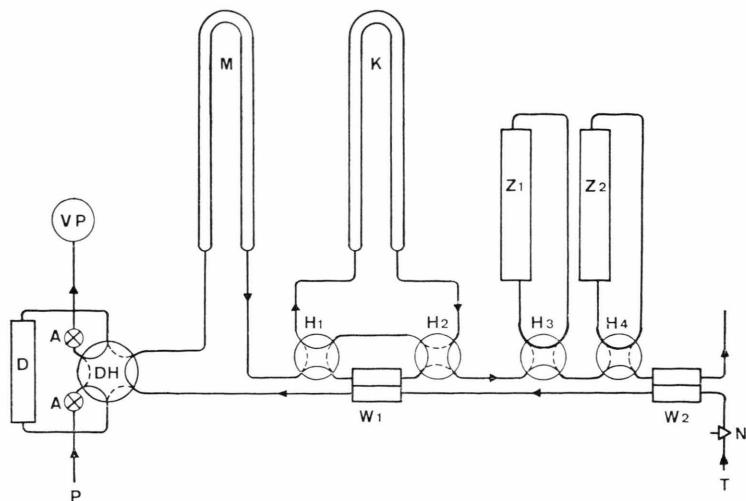


Abb. 1. Zweistufiger Gaschromatograph zur Gewinnung reiner Krypton- und Xenonfraktionen mit direkter Überführung in Proportionalzählohr zur Messung der ^{85}Kr und ^{133}Xe Aktivität.

T	Trägergaseingang (Methan)
N	Nadelventil
W ₁ , W ₂	Wärmeleitfähigkeitszellen
M	Molekularsiebsäule
K	Kohlesäule
H ₁ , H ₂ ,	Umschalthähne
H ₃ , H ₄	
Z ₁ , Z ₂	Zählrohre (Xe, Kr)
P	Probeneingang
D	Dosievolumen
DH	Dosierhahn
A	Absperrhähne
VP	Vakuumpumpe

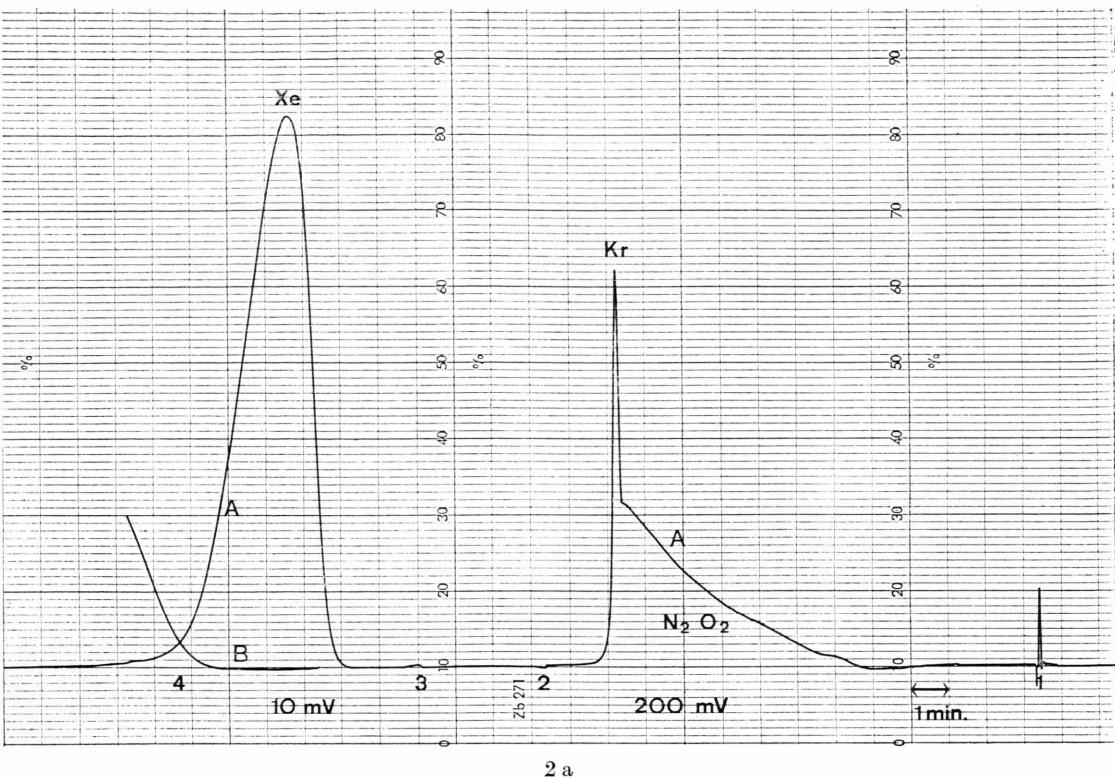
Absorption an 100 ml Aktivkohle bei 77 K und anschließender Desorption bei 570 K wird das Probenvolumen zunächst auf etwa 4 l reduziert. Danach wird störendes Kohlendioxid und Wasserdampf mit Natronlauge und Molekularsieb so weitgehend entfernt, daß die Krypton- und Xenonfraktion an 2 ml Aktivkohle bei 77 K quantitativ zurückgehalten werden kann. In der Desorptionsphase wird dann durch Spülen mit wenig Helium, solange die Temperatur unter 170 K ist, der Fremdgasanteil weiter vermindert, und die Edelgase werden in einem Volumen von 100 ml aufgefangen. Diese Reinigungsschritte erfordern 2 Stunden.

Die endgültige Reinigung, die Auf trennung von Krypton und Xenon und die Überführung in Proportionalzählohr zur Messung der Aktivität erfolgt in einem 2-stufigen präparativen Gaschromatographen mit Methan als Trägergas, das gleichzeitig als Zählgas dient*. Der Gasstrom durchfließt zuerst eine mit Molekularsieb gefüllte Trennsäule (M) und danach eine weitere mit Aktivkohle **(Abb. 1). Während des Betriebes kann die Wärmeleitfähig-

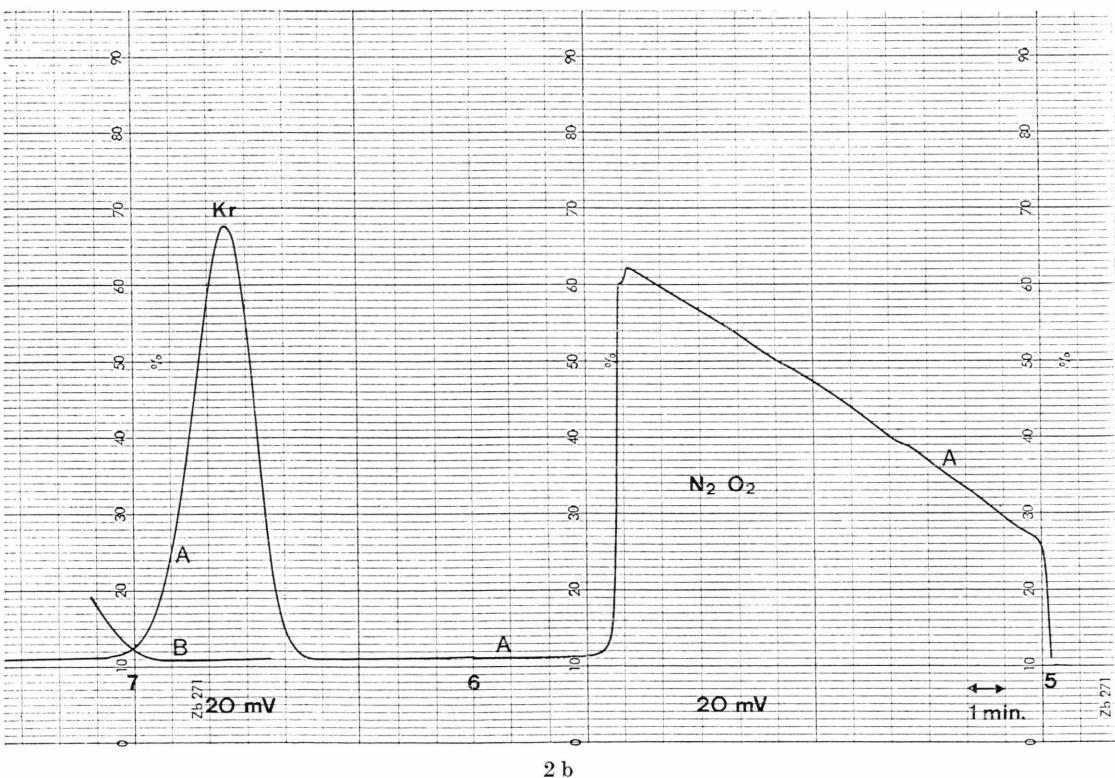
keitszelle W 1 mit dem Umschalthahn H 1 an den Ausgang der ersten (M) oder der zweiten (K) Säule geschaltet werden, je nachdem ob Xe oder Kr von anderen Gasen getrennt werden soll. Für die Abtrennung des Xenons werden die Umschalthähne zunächst so geschaltet, daß das Gas von der Molekularsiebsäule über W 1 in die Kohlesäule strömt. Mit diesem Detektor W 1 wird zunächst eine nicht aufgelöste Bande eines Gemisches von Stickstoff, Sauerstoff und Krypton registriert (Abbildung 2a). Sobald dieses Gasgemisch vollständig in die Kohlesäule eingeströmt ist, wird diese mit H 2 abgeschlossen, so daß die nun folgende Xenonfraktion direkt mit H 3 in das vor der Messung mit Methan gespülte (aber nicht evakuierte) Xenon-133-Meßzählohr (Z 1) geleitet werden kann. Wenn der Wärmeleitfähigkeitsdetektor W 2 den beginnenden Xenondurchbruch zeigt, wird das Xenon-Zählohr mit H 3 wieder abgeschlossen. Bei den gewählten Betriebsbedingungen werden mehr als 95% des gewonnenen Xenons in das Zählohr überführt. Nach der Erfassung der Xenonfraktion wird der Trägergasstrom mit dem Umschalthahn H 1 wieder über die Kohlesäule geleitet, wobei mit der Wärmeleitfähigkeitsszelle W 1 die Gasfraktionen am Ausgang der Kohlesäule registriert werden können (Abbildung 2b). Nach dem Durchgang des Sauerstoff-Stickstoff-Gemisches wird mit dem Hahn H 4 der Gasstrom über das Krypton-Meßzählohr Z 2 geleitet, wobei wieder mit W 2 der optimale Zeitpunkt des Verschließens von Z 2 angezeigt wird. (Ausbeute ebenfalls über 95%.) Diese beiden Trennschritte dauern zusammen etwa 1 Stunde.

* Weitere Möglichkeiten der Isolation von Krypton und Xenon sind bei Schölich und Mitarb.³ und bei Kunz u. Paperrello⁴ beschrieben.

** Die Trennsäulen bestehen aus V2A Röhren von 2,4 m Länge, 8 mm Durchmesser und 0,2 mm Wandstärke, die zu einem U gebogen sind. Die Säule M ist mit Molekularsieb 5 Å 35–70 mesh gefüllt, sie wird auf 390 K geheizt. Die Säule K ist mit Aktivkohle 35–70 mesh gefüllt, sie wird bei Raumtemperatur betrieben. Das Trägergas ist Methan, die Durchflußmenge beträgt 0,5 ml/sec. Nach jedem Trenngang werden die Säulen etwa 1 Stunde lang mit Trägergasdurchfluß bei 570 K ausgeheizt. Die Heizung erfolgt direkt über die Wand, die als Heizwiderstand dient.



2 a



2 b

Abb. 2. Beispiel der Auftrennung eines Gemisches von Stickstoff, Sauerstoff, Krypton und Xenon im zweistufigen Gaschromatograph nach Abbildung 1.

A Anzeige der Wärmeleitfähigkeitszelle W_1 ; B Anzeige der Wärmeleitfähigkeitszelle W_2 .

a) Isolierung der Xenonfraktion aus der Säule M:

- 1 Dosisierung,
- 2 Absperrung der Säule K,
- 3 Einschaltung des Xenon-Meßzählrohres in den Trägergasstrom,
- 4 Absperrung des Zählrohres.

b) Isolierung der Kryptonfraktion aus der Säule K:

- 5 Einschaltung der Säule in den Trägergasstrom,
- 6 Einschaltung des Krypton-Meßzählrohres in den Trägergasstrom,
- 7 Absperrung des Zählrohres.

Nach der Strahlenschutzverordnung⁵ beträgt die maximal zulässige Aktivität in nicht überwachten Bereichen $1,6 \cdot 10^{-8}$ Ci/m³ für ⁸⁵Kr und $2,0 \cdot 10^{-8}$ Ci/m³ für ¹³³Xe. Das ergibt in einer 100 ml Luftprobe eine Zerfallsrate von 3,55 dpm für ⁸⁵Kr bzw. 4,44 dpm für ¹³³Xe. Eine solche Probe kann ohne Voranreicherung innerhalb 2 Stunden gaschromatographisch getrennt und mit einer Genauigkeit von etwa 10% gemessen werden. Bei Proben aus Abgaskaminen kerntechnischer Anlagen oder in Überwachungsbereichen, wo höhere Werte zulässig sind, kann in der gleichen Zeit eine noch höhere Meßgenauigkeit erreicht werden.

Die zylindrischen Meßzählrohre haben ein Zählvolumen von 230 ml. Die Messung der Zerfallsraten des ⁸⁵Kr und des ¹³³Xe erfolgt in einer Antikoinzidenzanordnung in enger Anlehnung an die von Griesser und Sittkus⁶ angewendete Methode. Der Nulleffekt der Anlage beträgt etwa 3,6 cpm. Für ⁸⁵Kr (¹³³Xe) wird bei einer Meßdauer von 2 (12) Stunden eine statistische Unsicherheit unter 1% (2%) erreicht. Parallelproben bei Krypton bzw. Wiederholungsmessungen nach Wiederaufbereitung der Zählrohrfüllung bei Xenon und Kontrollen der Kontamination durch α -Strahler (Ra-Em- und Ra-Em-Folgeprodukte) bestätigen die Zuverlässigkeit der Meßergebnisse. Wegen der kurzen Halbwertszeit des ¹³³Xe ist eine Korrektur der gemessenen Zählraten notwendig, sie wird unter der Annahme durchgeführt, daß der Aktivitätspegel während der Probennahmezeit (6–7 Tage) konstant ist. Da diese Bedingung nicht immer erfüllt sein wird, sind die angegebenen ¹³³Xe-Aktivitäten mit einer den Meßfehler übersteigenden Unsicherheit behaftet.

Nach der radioaktiven Messung wird mit einem Analysengaschromatographen in 1 ml Proben des Zählgases die tatsächlich im Zählrohr vorhandene Kr (Xe) Menge mit einer Genauigkeit von mindestens 1% bestimmt. Aus dem bekannten Kr (Xe) Gehalt der Luft⁷ (Kr-Gehalt 1,14 ppm, Xe-Gehalt 0,087 ppm) wird dann aus den Meßdaten die Aktivität pro m³ Luft errechnet. Die Analysen des Gases aus dem Xenon-Zählrohr ergeben, daß bis zu $2 \cdot 10^{-4}$ des Kryptonvolumens in der Dosierschleife (absorbiertes Kr an Rohrwänden oder Gasreste aus kleinen Totvolumen) mit der Xenonfraktion in das Zählrohr eingeschleppt wird. Bei sehr hohen Kr- und kleinen Xe-Aktivitäten ist dieser Anteil merklich und wird berücksichtigt. Die störende ⁸⁵Kr-Beimengung kann

Tab. 1. ⁸⁵Kr- und ¹³³Xe-Aktivität der Luft in Freiburg.

lfd. Nr.	Probennahme 1977	Aktivität in pCi/m ³ Luft (*)	
		⁸⁵ Kr	¹³³ Xe
1	25. 01.–31. 01.	16,2	0,60
2	01. 02.–07. 02.	16,6	0,21
3	08. 02.–14. 02.	15,8	0,20
4	15. 02.–21. 02.	17,4	0,094
5	22. 02.–28. 02.	16,7	0,21
6	01. 03.–07. 03.	17,5	0,16
7	08. 03.–14. 03.	18,2	0,091
8	15. 03.–21. 03.	16,4	0,083
9	22. 03.–28. 03.	43,8	ausgefallen
10	29. 03.–04. 04.	49,5	0,26
11	05. 04.–12. 04.	17,7	0,26
12	13. 04.–18. 04.	17,3	0,15
13	19. 04.–25. 04.	19,6	0,34
14	26. 04.–02. 05.	17,1	0,18
15	03. 05.–09. 05.	19,1	0,078
16	10. 05.–16. 05.	17,4	0,069
17	19. 05.–23. 05.	18,1	0,44
18	24. 05.–01. 06.	24,5	0,063
19	02. 06.–06. 06.	19,3	0,21
20	07. 06.–13. 06.	18,0	0,060
21	14. 06.–20. 06.	19,5	0,061
22	21. 06.–27. 06.	18,4	0,20
23	29. 06.–04. 07.	17,3	0,087
		Mittel ohne die Proben 9, 10, 18	Mittel aller Proben
		17,7	0,19
		($\sigma \sim 1,1$)	($\sigma \sim 0,13$)

(*) 1 m³ Luft enthält 1,14 ml Krypton und 0,087 ml Xenon.

beseitigt werden, wenn die Xenonfraktion im präparativen Gaschromatographen vorsichtshalber ein 2. Mal gereinigt wird oder das nach der ersten Volumenreduktion erhaltene Gasgemisch (etwa 4 l) bei Zimmertemperatur über eine Kohlesäule (13 mm Durchmesser, 800 mm Länge) geleitet wird, wobei Xenon quantitativ in der Säule verbleibt und getrennt weiter verarbeitet werden kann, während die Hauptmenge Krypton durchläuft.

Das Ergebnis der simultanen ⁸⁵Kr- und ¹³³Xe-Aktivitätsmessungen ist in Tab. 1 dargestellt. Wie bei Schöchl und Mitarbeitern³ ist die Schwankung der ¹³³Xe-Aktivität hoch. Der mittlere Gehalt in Westdeutschland im 1. Halbjahr 1977 (0,19 pCi/m³ Luft) ist verglichen mit dem um die Jahreswende 1964/65 (0,12 pCi/m³ Luft) trotz der inzwischen erfolgten Errichtung zahlreicher kerntechnischer Anlagen in der Nähe der Probennahmestelle nur wenig erhöht. Er ist um den Faktor 10 kleiner als im Raum um Albany (Staat New York, USA) im Zeitraum April bis Juli 1975⁴. Die Edelgasaktivitäten sind nicht miteinander korreliert, weder sind die starken Kryptonüberschüsse der Proben 10 und 18 von

deutlichen Erhöhungen der Xenonaktivität begleitet noch zeigen sich auffallende Kryptonwerte bei den erhöhten Xenonwerten der Proben 1, 13 und 17.

Aus dem Kryptonüberschuß der Proben 10 und 18 ergibt sich in dem (für diese Diskussion ungünstigsten) Fall, daß alles Xenon gleichzeitig freigesetzt wurde, ein ^{133}Xe zu ^{85}Kr -Verhältnis von 0,0082 bzw. 0,0093. In Schwaden einer Kernwaffen-explosion ist kurze Zeit nach der Explosion ein Xe/Kr -Verhältnis von ca. 20000 vorhanden⁸. In den Brennstäben eines Reaktors konstanter Leistung sinkt dieses hohe Aktivitätsverhältnis rasch ab, nach 1 Monat, 1 Jahr und 3 Jahren beträgt es etwa 5000 resp. 400 resp. 120^{9,10}. Im aus Lecks entweichenden Gas (weniger als 1% des Inventars im Jahr) sinkt das Aktivitätsverhältnis bis auf etwa 1 ab, je nachdem wie schnell das Leckgas nach der Erzeugung im Kernbrennstoff über die Kühlkreisläufe und Verzögerungsstrecken zum Abgaskamin gelangt¹⁰. Die in den Proben 10 und 18 erfaßten Kryptonschwaden brauchten zum Erreichen der Probennahmestelle mehr als 3 Monate, wenn sie bei einer Kernwaffenexplosion entstanden, mehr als 2 Monate, wenn sie bei einem Reaktorunfall direkt aus zerstörten Brennelementen in die Atmosphäre gelangten und mehr als 1 Monat, wenn sie im normalen Betrieb mit dem Leckgas freigesetzt wurden. Während der langen Reisezeit verteilen sich die freigesetzten Schwaden durch Turbulenz auf ein großes Luftvolumen. Der Verdünnungsfaktor ist nur sehr unsicher bekannt. Schölch und Mitarbeiter³ rechnen mit einer Verteilung des aus Punktquellen entlassenen ^{133}Xe auf $1/10$ der gesamten Atmosphäre. Für einen groben Überschlag wird hier eine Impfung von nur $1/100$ der Lufthülle angesetzt, ein Wert der mit Beobachtungen an Spaltproduktenschwaden verträglich ist. Selbst dann ergibt sich für den schwächeren Schwaden (Probe 18) eine Frei-

setzung von 272 K Ci ^{85}Kr . Mit einer Kernwaffen-explosion als Ursache ergäbe dies eine Spaltenergie von mehr als 10 MT TNT¹⁰. Die letzte Kernwaffen-explosion war die Erprobung einer Wasserstoffbombe von etwa 3 MT TNT durch die Volksrepublik China am 17. 11. 1976. Da bei dieser Explosion nur ein Teil der Energie durch Spaltung von Kernbrennstoff erzeugt wird, nur dabei entsteht ^{85}Kr , ist der beobachtete ^{85}Kr -Schwaden durch eine Kernwaffenexplosion nicht erklärbar. Das ^{85}Kr -Inventar eines 1000 MW (e)-Leichtwasserreaktors beträgt nach 3,5 Jahren etwa 1500 K Ci⁹. Zur Freisetzung der errechneten Kryptonmenge müßten dann bei einem Unfall 18% der Brennstäbe so zerstört werden, daß ihr Kryptoninhalt in die Atmosphäre entweicht. Dieser Fall ist besonders im Hinblick auf die Häufigkeit der Schwadeneffekte so unwahrscheinlich, daß die beobachteten Erhöhungen damit nicht erklärt werden können. Das gilt auch für mögliche Abgaben im Leckgas während des normalen Reaktorbetriebes. In den beobachteten Schwaden muß daher das $^{133}\text{Xe}/^{85}\text{Kr}$ -Verhältnis schon beim Freisetzen in die Atmosphäre sehr klein gewesen sein, sie können darum nur aus (nahegelegenen) Wiederaufbereitungsanlagen stammen, wo die verbrauchten Brennstäbe erst Monate nach der Außerbetriebnahme verarbeitet wurden.

Die Proben 1, 13 und 17 zeigen erhöhte ^{133}Xe -Aktivitäten, dagegen trägt das mit ihm zusammen entlassene ^{85}Kr nicht erkennbar zur Erhöhung der Kryptonwerte bei. Wegen der Streubreite der ^{85}Kr -Werte ($\sigma \sim 1,1 \text{ pCi/m}^3 \text{ Luft}$) und der Unsicherheit über das $^{133}\text{Xe}/^{85}\text{Kr}$ -Verhältnis beim Austritt aus der Quelle läßt sich nur grob abschätzen, daß die Reisezeit der ^{133}Xe -Schwaden zur Probennahmestelle wahrscheinlich weniger als 2 Wochen betrug. Dies deutet darauf hin, daß sie von Reaktoren in Europa stammen.

¹ H. Stockburger u. A. Sittkus, Z. Naturforsch. **30a**, 959 [1975].

² A. Sittkus u. H. Stockburger, Naturwiss. **63**, 266 [1976].

³ J. Schölch, W. Stich u. K. O. Münnich, Tellus **18**, 2, 298 [1966].

⁴ C. O. Kunz u. C. J. Paperrello, Science **192**, Juni 1976.

⁵ Strahlenschutzverordnung, Bundesgesetzblatt 1976, Nr. 125.

⁶ O. Griesser u. A. Sittkus, Z. Naturforsch. **16a**, 620 [1968].

⁷ Handbuch der Physik Vol. **52**, 367 [1959].

⁸ M. E. Meek u. B. F. Rider, Nucleonics Laboratory, General Electric, Pleasanton, California, APED-5398-A, Class I, revised Oktober 1, 1968.

⁹ H. Wild, Bericht KFK 1797, Gesellschaft für Kernforschung M.B.H. Karlsruhe, Februar 1974.

¹⁰ F. Hilbert, Bericht KFK 2035, Gesellschaft für Kernforschung M.B.H. Karlsruhe, August 1974.