

Iodisorption an Organotonen unter aeroben und anaeroben Bedingungen

Masterarbeit im Fachbereich analytische Chemie

vorgelegt von

Khalid Nahid

Hannover 2007

Die vorliegende Masterarbeit wurde im Zeitraum von Februar 2007 bis August 2007 am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie der Leibniz Universität Hannover angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Masterarbeit beigetragen haben.

Ich bedanke mich besonderes sehr bei Herrn Prof. Dr. Rolf Michel für die Überlassung des Themas.

Ebenfalls danke ich Frau Prof. Dr. Carla Vogt für ihre langjährige Unterstützung während meines Studiums.

Für die Betreuung meiner Masterarbeit und die hilfreichen Anregungen und wertvollen Diskussionen möchte ich Frau Dr. Beate Riebe sehr bedanken.

Frau G. Erb-Bunnenberg danke ich für die stete Hilfsbereitschaft bei Problemen im Labor.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Zentrums für Strahlenschutz und Radioökologie danke ich für das freundliche Arbeitsklima.

Khalid Nahid

Für meine Eltern

Zusammenfassung

Im Hinblick auf den Einsatz von Organotonen innerhalb der geotechnischen Barriere in Endlagern wurden in Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie Adsorptionsversuche von Iodid im Batchverfahren mit Organotonen durchgeführt. Bisherige Untersuchungen fanden in Laboratmosphäre statt.

In dieser Arbeit wurde untersucht, ob die Zusammensetzung der Atmosphäre, in der die Batchversuche durchgeführt werden, einen Einfluss auf die Adsorptionsergebnisse hat. Darüber hinaus musste geklärt werden, inwieweit die Annahme, dass Iod im Batchversuch unter den gegebenen Bedingungen als Iodid vorliegt, zutrifft, bzw. in welchen Anteilen das Iod in den Organotonsuspension als Iodid und Iodat vorliegt.

Dazu wurden zunächst Parallelversuche zur Iodadsorption an Organotonen mit I-125 als Tracer im Labor (Luft) und in der Glove Box (Stickstoffatmosphäre) durchgeführt und die Iodgehalte der entsprechenden Lösungen gamma-spektrometrisch ermittelt. Desweiteren sollte die Bestimmung von Iodid und Iodat mittels Ionenchromatographie in einer anderen Serie von Batchversuchen darüber Aufschluss geben, wie die beiden Iodspezies in den Lösungen verteilt sind.

Es zeigte sich, dass die Atmosphäre, unter der die Versuche stattfanden, keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Adsorptionsversuche hatte. Die ionenchromatographischen Messungen ließen den Schluss zu, dass die Iodaufnahme durch den Ton bevorzugt in Form von Iodid erfolgte, während Iodat fast gar nicht von Ton adsorbiert wurde. Eine aus dem Organoton stammende Verunreinigung und die Nähe der von Iodat und Fluorid verursachten Peaks in den Chromatogrammen ließen jedoch keine zweifelsfreie Quantifizierung der Spezies zu. Hierfür wäre die Anwendung einer anderen Bestimmungsmethode notwendig.

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG	I
INHALTSVERZEICHNIS.....	II
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	IV
TABELLENVERZEICHNIS.....	VI
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	VII
1. EINLEITUNG.....	1
1.1. IOD IN DER BIOSPHÄRE	1
1.2. ENDLAGERUNG RADIOAKTIVE ABFÄLLE	5
1.3. STAND DER FORSCHUNG	7
1.4. AUFGABENSTELLUNG.....	9
2. MATERIAL UND METHODEN.....	10
2.1. HERSTELLUNG VON ORGANOTONE	10
2.1.1. TONMINERALE	10
2.1.2. AUSGANGSMATERIAL	12
2.1.3. AUSGEWÄHLTE ORGANOKATIONEN.....	13
2.1.4. BELEGUNGSVERFAHREN.....	15
2.2. BATCH-VERSUCHE.....	18
2.2.1. PRINZIP	18
2.2.2. IM LABOR.....	19
2.2.3. IN DER GLOVE BOX.....	21
2.3. GAMMA-SPEKTROSKOPIE.....	23
2.3.1. PRINZIP	23
2.3.2. ERKENNUNGS- UND NACHWEISGRENZEN.....	24
2.3.3. BERECHNUNG DER RELATIVE SORPTION	25
2.4. IONENCHROMATOGRAPHIE	27
2.4.1. PRINZIP	27
2.4.2. BESTIMMUNG-, ERFASSUNG- UND NACHWEISGRENZEN	31
2.4.3. KALIBRIERUNG, AUSWERTUNG UND BESTIMMUNG VON VERFAHRENSKENNGRÖßEN	32
2.4.4. STÖRFAKTOREN IN DER IONENCHROMATOGRAPHIE	35
3. ERGEBNISSE.....	36
3.1. SORPTION AN VOLLBELEGTEM BENTONIT	36
3.1.1. VERGLEICH LABOR- UND GLOVE BOX- VERSUCHE	36
3.1.2. VERGLEICH VON KALIUMIODID UND -IODAT ALS TRÄGER-LÖSUNGSMITTEN	37
3.2. SORPTION AN TEILBELEGTEM BENTONIT.....	39
3.2.1. BESTIMMUNG MITTELS GAMMASPEKTROSKOPIE	39
3.2.2. BESTIMMUNG MITTELS IONENCHROMATOGRAPHIE	42
3.2.2.1. KALIUMIODID ALS TRÄGERLÖSUNG	42
3.2.2.2. KALIUMIODAT ALS TRÄGERLÖSUNG	48
3.3. ERGEBNISSE DER MESSUNGEN VON pH-WERTEN UND REDOXPOTENTIAL	48

4. DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNG	50
4.1. DISKUSSION DER ERGEBNISSE	50
4.1.1. VERGLEICH LABOR- UND GLOVE BOX- VERSUCHE	50
4.1.2. IODSPEZIES IN DER KALIUMIODID-GLEICHGEWICHTLÖSUNG	51
4.1.3. EINFLUSS DIE SPEZIESVERTEILUNG AUF DIE IODSORPTION AN ORGANOTONEN.....	53
4.2. SCHLUSSFOLGERUNG	54
<u>LITERATURVERZEICHNIS.....</u>	55
<u>ANHANG.....</u>	61
A.1. BERECHNUNG DER UNSICHERHEITEN FÜR DIE BATCHVERSUCHE	61
A.2. BERECHNUNG DER CHARAKTERISTISCHEN GRENZEN FÜR DIE GAMMASPEKTROSKOPIE.....	64
A.3. KALIBRIERUNG, AUSWERTUNG UND BESTIMMUNG VON VERFAHRENSKENNGRÖßEN BEI DER IC- MESSUNGEN	64
<u>EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG</u>	73

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Stabilitätsdiagramm für verschiedene Iod-Konzentrationen in wässriger Lösung a) $10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; b) $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; c) $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; d) $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ [5].	2
Abbildung 2: Vereinfachter geochemischer Zyklus von Iod [7]	3
Abbildung 3: Das Multibarriere-System (verändert nach [16])	6
Abbildung 4: Anordnung der Tetraeder- und Oktaeder-schichten in Zweischicht-mineralen (oben) und Drei-schichtmineralen (unten). Die O- und OH-Ionen sind stark verkleinert, um die Tetraeder und Oktaeder sichtbar zu machen[17]	11
Abbildung 5: Strukturformeln der ausgewählten Organokationen	14
Abbildung 6: Rührvorgang bei der Herstellung von Organotone	16
Abbildung 7: Spülvorgang bei der Herstellung von Organotone	17
Abbildung 8: Schematischer Aufbau von Szintillatordetektor und Photomultiplier	24
Abbildung 9: Austauscher Gleichgewichtsprozess [46]	28
Abbildung 10: HPIC-Aufbau System DX-100 Dionex, Sunnyvale, USA [48]	30
Abbildung 11: Relative Sorption von Iodid an MX-80 und Organotone (Labor/Glove Box)	36
Abbildung 12: Relative Sorption von Iod an MX-80 und an vollbelegten Organotonen mit Kaliumiodat als Trägerlösung	38
Abbildung 13: Relative Sorption von Iod an MX-80 und Organotonen mit KIO_3 und KI als Trägerlösungen	39
Abbildung 14: Relative Sorption von Iod an MX-80 und teilbelegten Organotonen mit KI als Trägerlösungen	40
Abbildung 15: Relative Sorption von Iod an MX-80 und Organotonen mit KIO_3 und KI als Trägerlösungen	41
Abbildung 16: Ionenchromatogramm einer Blankprobe (MX-HDPy-80% mit bidestilliertem Wasser)	42
Abbildung 17: Ionenchromatogramm einer Probe in Sorptionslösung (MX-HDPy-80% mit Kaliumiodid-Lösung einer Konzentration von $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	43
Abbildung 18: Mittels Ionenchromatographie ermittelte Werte für die relative Sorption von Iod an MX-80 und Organotonen mit KI als Trägerlösung	44
Abbildung 19: Vergleich der mittels γ -Spektroskopie bzw. Ionenchromatographie ermittelte Werte für die relative Sorption von Iod an Organobentonit MX-HDPy-80% mit KI als Trägerlösung	45

Abbildung 20: Vergleich der mittels γ -Spektroskopie bzw. Ionenchromatographie ermittelte Werte für die relative Sorption von Iod an Organobentonit MX-BE-80% mit KI als Trägerlösung	46
Abbildung 21: Vergleich der mittels γ -Spektroskopie bzw. Ionenchromatographie ermittelte Werte für die relative Sorption von Iod an Organobentonit MX-TPP-80% mit KI als Trägerlösung	46
Abbildung 22: Mittels Ionenchromatographie ermittelte Werte für die relative Sorption von Iod an MX-80 und Organotonen mit KIO_3 und KI als Trägerlösung	47
Abbildung 23: Ergebnisse der Bestimmung von pH und Redoxpotential in den Gleichgewichtslösungen von MX-80 und die vollbelegten Organotone	48
Abbildung 24: Ergebnisse der Bestimmung von pH und Redoxpotential in den Gleichgewichtslösungen von MX-80 und die teilbelegten Organotone	49
Abbildung 25: Ionenchromatogramm eines Standards: ($\text{IO}_3^- = 10 \text{ ppm}$, $\text{Cl}^- = 2 \text{ ppm}$, $\text{NO}_3^- = 2 \text{ ppm}$, $\text{SO}_4^{2-} = 10 \text{ ppm}$, und $\text{I}^- = 200 \text{ ppm}$)	65
Abbildung 26: Ionenchromatogramm eines Standards: ($\text{F}^- = 1 \text{ ppm}$, $\text{Cl}^- = 2 \text{ ppm}$, $\text{NO}_3^- = 2 \text{ ppm}$, $\text{SO}_4^{2-} = 10 \text{ ppm}$, und $\text{I}^- = 200 \text{ ppm}$)	65
Abbildung 27: Lineare Regression von Iodid	67
Abbildung 28: Lineare Regression von Iodat	67
Abbildung 29: Elutionsprofil des latex-Anionenaustauschers von Typ IonPac AS5	68
Abbildung 30: Ionenchromatogramm einer Wasserprobe	69
Abbildung 31: Ionenchromatogramm einer Kaliumiodid-Lösung einer Konzentration von $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) C	69
Abbildung 32: Ionenchromatogramm einer Blankprobe (MX-BE-80% mit bidestilliertem Wasser).....	70
Abbildung 33: Ionenchromatogramm einer Probe in Sorptionslösung (MX-BE-80% mit Kaliumiodid-Lösung einer Konzentration von $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	70
Abbildung 34: Ionenchromatogramm einer Blankprobe (MX-TPP-80% mit bidestilliertem Wasser).....	71
Abbildung 35: Ionenchromatogramm einer Probe in Sorptionslösung (MX-TPP-80% mit Kaliumiodid-Lösung einer Konzentration von $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	71
Abbildung 36: Ionenchromatogramm einer Probe in Sorptionslösung (MX-HDPy-80% mit Kaliumiodid-Lösung einer Konzentration von $5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)-unverdünnt	72
Abbildung 37: Ionenchromatogramm einer Probe in Sorptionslösung (MX-HDPy-80% mit Kaliumiodid-Lösung einer Konzentration von $5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)-für die IC-Messung in Verhältnis 1:5 verdünnt	72

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Typische Iod-Konzentrationen einiger Umweltkompartimente Bzw. Komponenten (verändert nach [2])	1
Tabelle 2: Beispiele Praktischer und Industrieller Nutzungen von Ton (verändert nach [37])	10
Tabelle 3: Kennwerte von AmCol- MX-80	13
Tabelle 4: Verwendete der verwendeten Organokationen	14
Tabelle 5: Menge des Organischen Salzes in [g] für verschiedene Toneinwaagen ..	16
Tabelle 6: Bestimmung-, Erfassung und Nachweisgrenze von Iodid und Iodat	32
Tabelle 7: Relative Iodadsorptionen für die teilbelegten Organotone	41
Tabelle 8: Relative Iodidsorptionen für die teilbelegten Organotone	44
Tabelle 9: Relative Iodatsorptionen für die teilbelegten Organotone	47
Tabelle 10: Berechnete Massenanteile für Iodid in der Gleichgewichtslösungen	52
Tabelle 11: Berechnete Massenanteile für Iodat in der Gleichgewichtslösungen	52
Tabelle 12: Verfahrenskenngrößen für Iodid	66
Tabelle 13: Verfahrenskenngrößen für Iodat	66

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
I	Iod
I ⁻	Iodid
IC	Ionenchromatographie
IO ₃ ⁻	Iodat
MWd	Megawatt pro Tag
N ₂	Stickstoff
O ₂	Sauerstoff
ppm	Part per Million
Tab.	Tabelle
t _{1/2}	Halbwertszeit

1. Einleitung

1.1. Iod in der Biosphäre

Nach dem von Meyer und Mendelejew 1869 erkannten Ordnungsprinzip der Elemente, dem Periodensystem, gehört das chemische Element Iod (Symbol: I), das 1811 von Courtois entdeckt wurde und 1814 von dem französischen Chemiker Gay-Lussac seinen Namen bekam, zu den Halogenen, die in der VII. Hauptgruppe zusammengefasst sind.

Iod besitzt die Ordnungszahl 53, hat eine relative Atommasse von $126,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und kommt in der Natur in Form seiner Salze in unterschiedlichen Oxidationsstufen von -1 bis +7 vor. Der Schmelzpunkt liegt bei $113,7^\circ\text{C}$, der Siedepunkt bei $184,4^\circ\text{C}$, seine Dichte beträgt $4,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [1].

Mit einem Massenanteil von $6\cdot 10^{-6} \%$ steht es an 70. Stelle der Elementhäufigkeit in der Erdhülle und ist daher ein sehr seltenes Element.

Iodverbindungen finden sich in geringen Konzentrationen in allen Gesteinen, Böden, Seen, Mineralquellen, Meeren und sogar in der Luft [2].

	Iod Konzentration	
magmatisches Gestein	0,08-0,50	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Sedimentgesteine	0,20-10	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
marine Sedimente	3,00-400	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Böden	0,50-20	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Meerwasser	45-60	$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
Regenwasser	0,50-5,00	$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
Flüsse und Seen	0,500-20	$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
Atmosphäre	0,01-0,02	$\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$
Seetang	90-2500	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Seefisch	0,50-6,00	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Süßwasserfisch	0,06-0,20	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Kohle	1,00-15	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Tabelle 1: Typische Iod-Konzentrationen einiger Umweltkompartimente Bzw. Komponenten
(verändert nach [2])

Erosionsprozesse während der letzten Eiszeit und den Gletscherschmelze sind für die unterschiedlichen Iodkonzentrationen der Böden verantwortlich. Ursprünglich im Boden vorhandenes Iod wurde aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit durch Überschwemmungen und Niederschläge ausgewaschen [2]. Das anorganische Iod liegt in Böden hauptsächlich in zwei anionische Forme, Iodid I^- und Iodat IO_3^- in aerobem Milieu dominiert Iodat, während in anoxischen Böden wie Reisfeldern ist Iod überwiegend als Iodid. CH_3I und C_2H_5I sind die wichtigsten organischen Iodverbindungen in Böden [3].

In natürlichen Gewässern existiert Iod hauptsächlich in Form seiner Anionen Iodid und Iodat, Es können aber auch organische Verbindungen auftreten [4].

Iodid ist in sauerstoffreichem Wasser thermodynamisch instabil und deshalb in natürlichen Gewässern in der Regel ein Spurenstoff ($< 0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) [5].

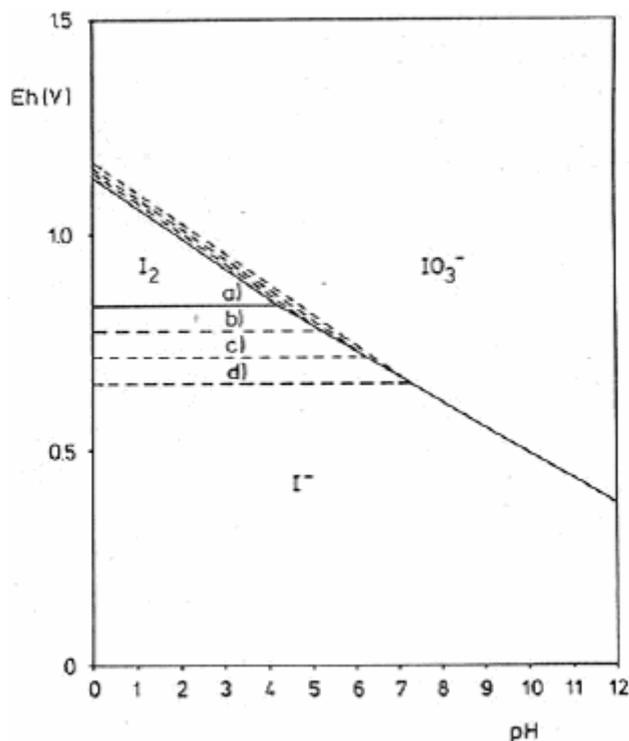


Abbildung 1: Stabilitätsdiagramm für verschiedene Iod-Konzentrationen in wässriger Lösung a) $10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; b) $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; c) $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; d) $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ [5].

Das Meer ist der größte Iodspeicher der Erde mit einer Iodkonzentration von etwa 45 bis $60 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Seewasser (Tab.1.1). Es wird angenommen, dass an der

Oberfläche des Meerwassers, wo das Iodat die stabilere Spezies ist, ein Teil des Iodats durch biologische Aktivitäten zum Iodid reduziert wird [6].

Iodid wird durch das Sonnenlicht zu elementarem Iod oxidiert, das bei normaler Temperatur flüchtig ist. Auf diese Weise nimmt die Atmosphäre über den Meeren Iod auf.

In mariner Atmosphäre sind CH_3I und Iodid (HI) zu finden. Die Hydrophilie von Iod, Iodid und Iodat führt zu einer schnellen Konzentration in Nebeltröpfchen und Schneekristallen, so dass das Iod mit den Niederschlägen auf die Erde zurückkommt [7].

Die Abbildung 2 gibt den vereinfachten geochemischen Zyklus von Iod wieder.

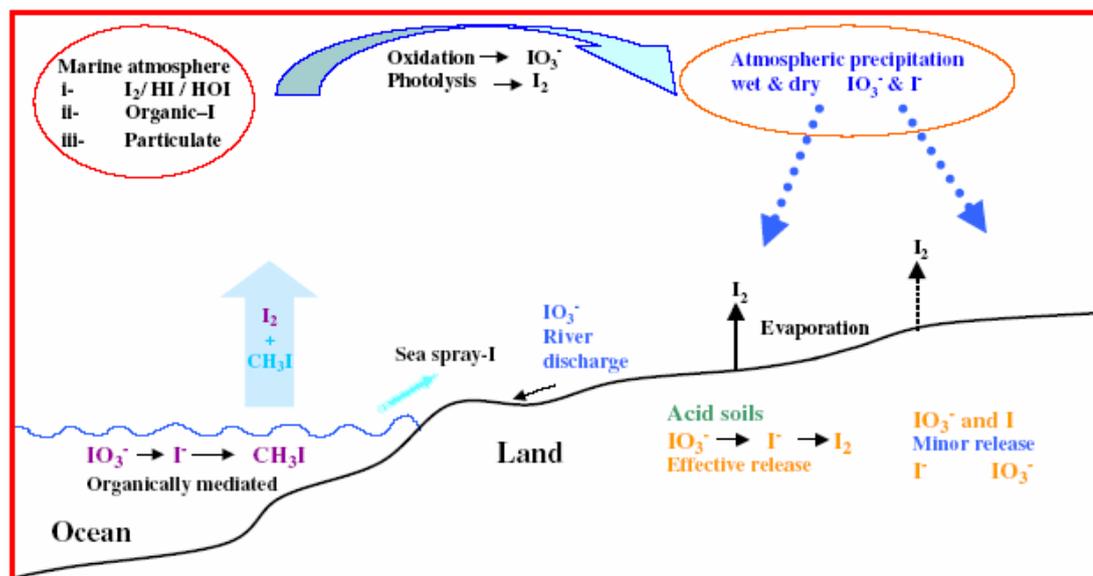


Abbildung 2: Vereinfachter geochemischer Zyklus von Iod [7]

Neben dem einzigen stabilen Iodisotop mit der Massenzahl 127 sind noch 33 weitere Isotope des Iods mit Massenzahlen zwischen 110 und 142 bekannt, die alle radioaktiv sind. Bei der Kernspaltung entstehen Iodisotope der Masse 129 – 139 [8].

Iod-129 ist auf Grund seiner Halbwertszeit von $1,57 \cdot 10^7$ Jahren in Bezug auf die Endlagerung radioaktiven Abfalls das einzige relevante Iodisotop [9]. Es entsteht aus Uran-235 mit einer Spaltausbeute von 0,65% und aus Plutonium-239 mit einer Spaltausbeute von 1,7% [10].

Die nach einem Abbrand von 35.000 MWd aus Kernbrennstoff entstehende Menge an I-129 beträgt pro Tonne Uran etwa 90 g [5].

Radioaktives Iod wird aus Wiederaufarbeitungsanlagen freigesetzt und kann aus Behältern für radioaktive Abfälle entweichen, wenn diese korrodiert sind [5].

Iod ist ein biophiles Element. Es stellt für Mensch und Tier ein essentielles Spurenelement dar. Seine biologische Bedeutung rührt daher, dass es ein wichtiger Bestandteil der Schilddrüsenhormone L-Thyroxin und L-Triiodothyronin ist. Beide Hormone sind bei der Regulierung des Wachstums und der Entwicklung des Organismus der Menschen und Tiere von Bedeutung [11].

Das radioaktive Iod wird sowohl in Form elementaren Iods als auch in Form von Iodidverbindungen sehr schnell vom menschlichen Körper resorbiert und zu 40 - 60 % der inkorporierten Aktivität in die Schilddrüse eingebaut. Eine Gewebeschädigung durch Strahlung, die die Produktion des Schilddrüsenhormons verringert, kann erst durch relativ hohe Strahlungsdosen erzeugt werden. Im Gegensatz zur sofort erfolgenden Gewebeschädigung kann eine krebserregende Schwellendosis, unter der eine Tumorbildung ausgeschlossen werden kann, nicht angegeben werden. Die biologische Halbwertszeit für Iod, das in der Schilddrüse eingelagert wird, beträgt 9 Tage [10].

Aus den vorausgegangenen Erwägungen geht hervor, dass I-129, wenn es in die Biosphäre gelangt, zur Gefährdung des Menschen und der Umwelt beiträgt.

1.2. Endlagerung radioaktive Abfälle

Nach Vorgabe des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) sollen in Deutschland alle Arten von radioaktiven Abfällen in tiefen geologischen Formationen endgelagert werden. Dieser Art der Entsorgung ist in den Endlagerkonzepten vieler Länder vorgesehen.

Mit der Endlagerung radioaktive Abfälle sollen zwei wesentliche Schutzziele verfolgt:

- Langzeitiger Schutz von Mensch und Umwelt vor den potenziell schädlichen Auswirkungen von Schadstofffreisetzungen aus den Abfallgebänden.
- Vermeidung unzumutbarer Lasten und Verpflichtungen für zukünftige Generationen (Nachsorgfreiheit) [12].

Der größte Teil der radioaktiven Abfälle stammt aus der Nutzung der Kernenergie bei der Stromerzeugung.

Dabei handelt sich hauptsächlich um aus Brennelementen abgetrennte Abfälle aus der Wiederaufarbeitung, um die Brennelemente selbst und um Betriebs- und Stilllegungsabfälle aus Kernkraftwerken. In geringem Umfang entstehen radioaktive Abfälle auch in Forschung, Medizin und Industrie [13].

Während man international die Abfälle in die Kategorien Schwach- (LAW, Low Active Waste), mittel- (MAW, Medium Active Waste) und hochradioaktiv (HAW, High Active Waste) einteilt, erfolgt die Unterscheidung der Abfälle in Deutschland in wärmentwickelnde Abfälle und solche mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung [14].

Die wärmeentwickelnden Abfälle enthalten etwa 99 % der Radioaktivität aller Abfälle, dafür aber machen sie nur ungefähr 10 % des gesamten Abfallvolumens aus. Sie bestehen zu einem großen Teil aus langlebigen Radionukliden [14].

Wärmeentwickelnde Abfälle können nicht sofort in einem Endlager untergebracht werden, sondern müssen für einige Jahrzehnte zwischengelagert werden, damit die zulässige Maximaltemperatur für die unmittelbare Umgebung der Abfallgebände (Wirtsgestein, Versatzmaterial), nicht überschritten wird. Für im Nahfeld verwendetes tonhaltiges Versatzmaterial wird eine Höchsttemperatur von

100°C angestrebt, für Salzgrusversatz soll die Maximaltemperatur nicht über 200°C liegen.

Die Zwischenlagerzeiten und die Abstände zwischen den Abfallbehältern werden dann so gewählt, dass diese Temperaturen eingehalten werden können [15].

Der langzeitsichere Einschluss der Abfälle in einem Endlager und ihre Isolation von der Biosphäre werden durch ein so genanntes Multibarrieresystem gewährleistet. Dies besteht aus der jeweiligen Endlager-Formation (Wirtsgestein) oder geologischen Barriere und den darauf abgestimmten Barrieren: der technischen (Abfall und Abfallbehälter) und der geotechnischen Barriere (Versatz und Verfüllmaterial). Entscheidend für die Langzeitsicherheit eines Endlagers ist das Isolationspotenzial des Gesamtssystems [12].

Die Abbildung 3 zeigt ein Beispiel für ein Endlagerkonzept mit Granit als Wirtsgestein (Schweden).

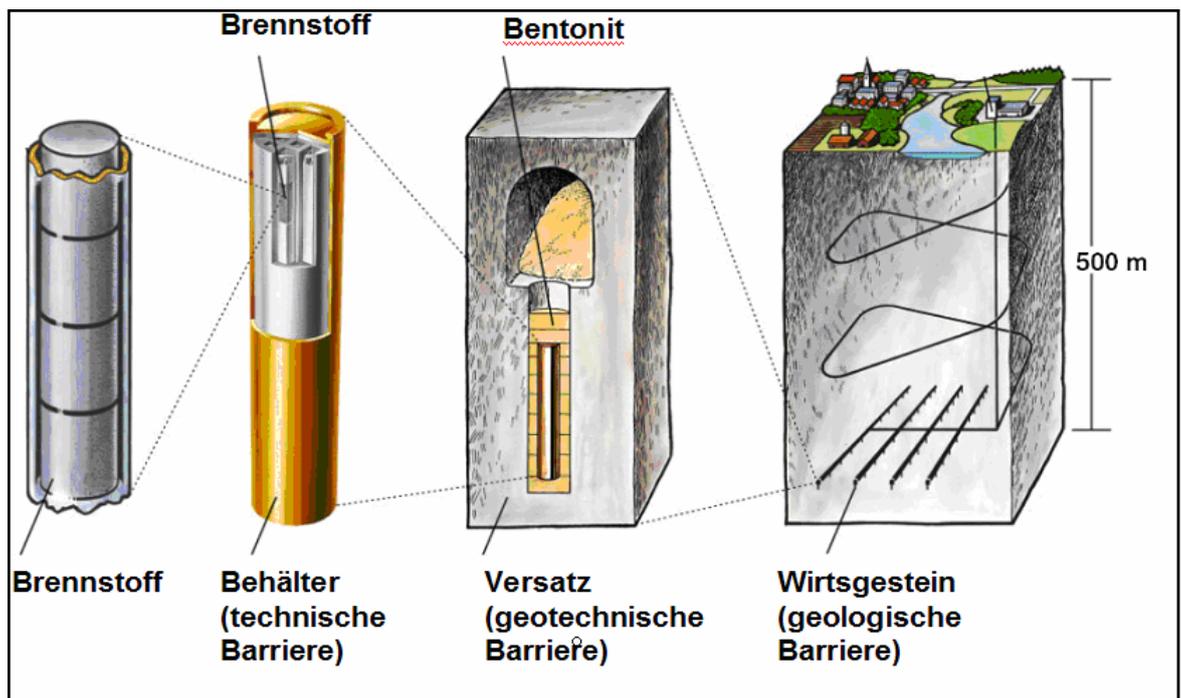


Abbildung 3: Das Multibarriere-System (verändert nach [16]))

1.3. Stand der Forschung

Das große Sorptionspotential, die Kationenaustauschkapazität und das Quellvermögen stellen die wichtigsten Charakteristiken der Tone, insbesondere der Dreischichtensilikate dar (z. B. [17], [18] und [19]).

In Bezug auf radioaktive Abfälle sind Tone als Versatzmaterial bei der Endlagerung in magmatischen Gesteinen, wie z. B. Granit, wie auch in Tongestein vorgesehen. Hauptsächlich werden Bentonite vorgeschlagen (z. B. [20], [21] und [22]).

Während die meisten Spaltprodukte im wässrigen Milieu in kationischer Form vorliegen, gilt dies nicht für die langlebigen Radionuklide Iod-129 (Halbwertszeit $t_{1/2} = 1,6 \cdot 10^7$ a), Chlor-36 ($t_{1/2} = 3,0 \cdot 10^5$ a), Technetium-99 ($t_{1/2} = 2,1 \cdot 10^5$ a) und Selen-79 ($t_{1/2} = 6,5 \cdot 10^4$ a). Diese liegen überwiegend in anionischer Form vor, z.B. als Iodid (I^-), Chlorid (Cl^-), Pertechnetat (TcO_4^-) oder Selenit (SeO_3^{2-}) [13].

Diese anionischen Stoffe werden von den Tönen nicht oder nur in sehr geringem Maße zurückgehalten (z. B. [23], [24] und [25]).

Die geringe Anionenadsorption der naturbelassenen Tone kann durch Modifizierung zu so genannten Organotönen verändert werden.

Organotone sind modifizierte Tone, bei denen die natürlicherweise vorhandenen Zwischenschichtkationen durch organische Kationen ausgetauscht werden. Solche Tone wurden zum Einsatz als Barrierenmaterialien für Schadstoffdeponien untersucht (z. B. [26], und [27]). Diese Untersuchungen zeigen, dass Organotone sowohl organische Schadstoffe als auch anorganische Anionen sorbieren können.

Nach den Atombombentests und dem Reaktorunfall in Chernobyl wurden zum Migrations- und Sorptionsverhalten des Radionuklids I-129 im Boden in zahlreiche Untersuchungen durchgeführt (z. B. [28], [29] und [30]). Diese Arbeiten zeigten, dass Iod im Boden an Organischen Bestandteilen, an Eisen-, Aluminium- und Magnesium-Oxide und nur in geringem Umfang an Tonmineralen sorbiert wurde.

Zur verbesserten Rückhaltung von anionischen Radionukliden im Nahbereich eines Endlagers wurden ebenfalls Untersuchungen (hauptsächlich mit Iodid) an Organotonen gemacht (z. B. [31], [32] und [33]).

Diese Untersuchungen ergaben eine Auswahl an Organotonen, die für die Sorption von anionischen Radionukliden geeignet erschienen und nun auf ihre Stabilität unter endlagerrelevanten Bedingungen getestet werden [34].

1.4. Aufgabenstellung

In Anlehnung an ein vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) gefördertes Projekt zur Untersuchung der Stabilität von Organotonen unter endlagerrelevanten Bedingungen wurden im Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie (ZSR) Versuche zur Iodadsorption an verschiedenen Organotonen gemacht [34] und [35]. Dabei wurde u. a. der Einfluss von Temperaturen zwischen 100 und 300 °C und von Gammastrahlung auf die Iodadsorption untersucht [36]. Alle Versuche (Batch-Versuche) fanden in Laboratmosphäre statt. Unter den dort gegebenen Bedingungen (pH-Wert, Redoxpotential) sollte Iod in Form von Iodid vorliegen [5]. In der Literatur finden sich widersprüchliche Angaben darüber, ob Batch-Versuchen mit Bodenmaterial in wässrigen Lösungen unter aeroben Bedingungen gemacht werden können oder ob es nötig ist in Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre zu arbeiten. Einige Arbeiten gaben keine signifikanten Unterschiede zwischen Versuchen an Labor- und solchen unter Inertgas-Atmosphäre (99% Ar, 1% CO₂) (z.B. [5]).

Um diese Annahme zu validieren, sollen Vergleichversuche in Labor- und Stickstoffatmosphäre (glove box) gemacht werden. Zusätzlich wird mit Hilfe der Ionenchromatographie geprüft, in welcher Form das Iod in den Batchversuchen an Laboratmosphäre vorliegt (I⁻, IO₃⁻), und welchen Einfluss die Speziesverteilung auf die Iodadsorption an Organotonen hat.

2. Material und Methoden

2.1. Herstellung von Organotone

2.1.1. Tonminerale

Die vielseitigen spezifischen Eigenschaften der Tonminerale haben im Lauf der Zeit zu einer Fülle von Anwendung geführt. In die Tabelle 2 sind Beispiele für die verschiedensten praktischen und industriellen Nutzungen von Ton und Tonprodukten aufgeführt.

Nutzungsbereich	Produkt, Anwendung
Bauwesen/ Geotechnik	Dachziegel, Klinker, Schamotte, Mörtel- und Betonadditive, Fliesen usw., Wärmeisulationsstoffe, Untergrundabdichtungen, Stützsuspensionen (Schlitzwandverfahren usw.), Gleitmittel (Durchpressungen usw.)
Umwelttechnik/ Recycling	Deponiebarrieren, Sorptions- und Bindemittel (für Schadstoffe, Öl usw.), Pulverlöschmittel, Waschmitteladditive, Altpapieraufbereitung (Binden der Druckfarbepigmente), Abwasserreinigung, Klärschlamm pelletierung, Trinkwasseraufbereitung
Landwirtschaft, Haustierhaltung	Bodenverbesserung (Wasser- und Nährstoffhaushalt, Bearbeitbarkeit), Tierfutter- und Mist pelletierung, Katzenstreu, Kompostierung
Chemie Industrie	Füllstoffe, Verbindungsmittel und Stabilisatoren für Farben, Lacke, Gummi, Kabelisolationen, Träger von Wirkstoffen (Fungizide, Pestizide), Katalysatoren (z. B. Erdölcracking-Verfahren), Adsorptionsmittel für radioaktive Stoffe, Schwermetalle usw.
Pharmaindustrie	Wirkstoffe in Medikamenten, Fangopackungen, Antiphlogistin, Wirkstoffträger (Puder, Salben, Tabletten), Emulsionsstabilisatoren (Salben, Kosmetika)
Gebrauch- und Industriekeramik	Gefäße (Steingut, Steinzeug, Porzellan usw.), Isolatoren, Filter, Abgaskatalysatorträger, nicht metallisch anorganische Werkstoffe (Turbinen, Reaktortechnik, Raumfahrt)
Papierherstellung	Weißträger, Streichfarbepigment, Kohlefreie Durchschlagpapiere, Zigarettenfilter
Nahrungsmittelindustrie	Raffination, Reinigung und Stabilisierung pflanzlicher und tierischer Öle und Fette, Schönung von Getränken (Weine, Most, Säfte, Bier), Reinigung von Zuckersaft und Sirup

Tabelle 2: Beispiele Praktischer und Industrieller Nutzungen von Ton (verändert nach [37])

Die Tonminerale gehören zur Gruppe der Schichtsilikate. Auf der atomaren Ebene bestehen sie aus charakteristisch aufgebauten Elementarschichten (Lamellen). Diese sind aus Tetraedern, in denen ein Siliziumatom von vier tetraedrisch angeordneten Sauerstoffatomen umgeben ist, und Aluminiumoxid-Oktaedern mit einem zentralen Aluminiumatom und sechs oktaedrisch angeordneten Sauerstoffatomen (Abb. 4) aufgebaut. Je nachdem, aus wie viel Schichtlagen eine Elementarschicht aufgebaut ist, unterscheidet man in Zwei- und Dreischicht-Mineralen [17].

Die Elementarschichten werden durch die (vergleichsweise schwache) Van-der-Waals-Kräfte (bei den Zweischichtmineralen zusätzlich durch Wasserstoffbrücken (OH...O), bei den Dreischichtmineralen durch Einlagerung von Kationen) zusammengehalten. Die Aufspaltung erfolgt daher vorzugsweise parallel zu diesen Schichten, was typische Blättchenform der meisten Tonminerale erklärt.

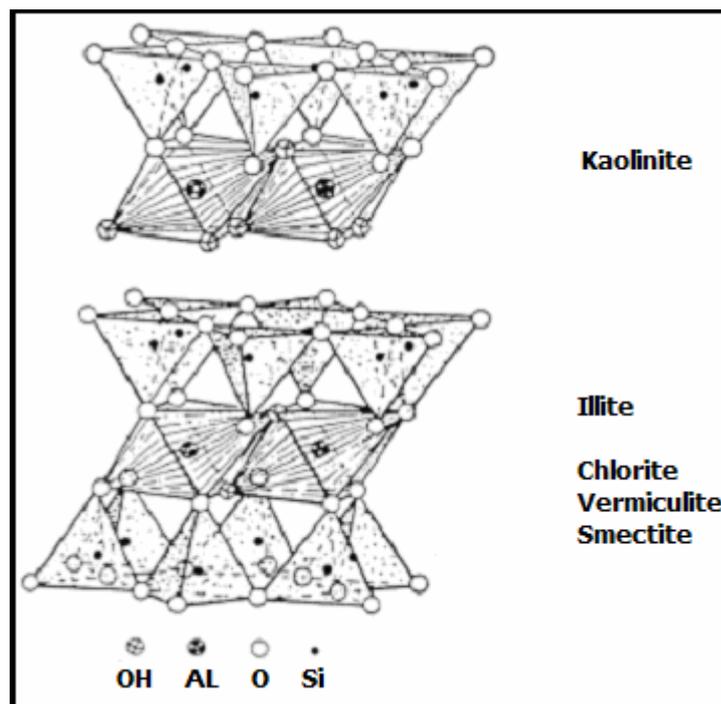


Abbildung 4: Anordnung der Tetraeder- und Oktaeder-schichten in Zweischichtmineralen (oben) und Dreischichtmineralen (unten). Die O- und OH-Ionen sind stark verkleinert, um die Tetraeder und Oktaeder sichtbar zu machen[17]

Die Silikatschichten sind i d R. negativ geladen und dies ist eine Folge des isomorphen Ersatzes von Atomen im Kristallgitter. Das heißt, es wird ein Kation höherer durch ein niedriger Wertigkeit ersetzt, wodurch eine negative

Überschussladung entsteht. In Tetraedern werden oft Si^{4+} durch Al^{3+} ersetzt, in Oktaedern Al^{3+} durch Mg^{2+} . Die Tonminerale gehören deshalb zu den grenzflächenaktiven Systemen mit chemischer Reaktionsfähigkeit. Die kleinen Korngrößen der einzelnen Minerale führen außerdem zu spezifischen Gesamtoberflächen von bis zu achthundert Quadratmetern pro Gramm [38].

Aufgrund der negativen Überschussladung werden zum Ausgleich Kationen auf den Oberflächen der Elementarschichten, bei den aufweitbaren Mineralen auch im Zwischenschichtraum austauschbar gebunden. Viele Tonminerale weisen eine hohe Kationenaustauschkapazität (kurz: KAK, engl. CEC) auf.

Neben der Fähigkeit, Kationen auszutauschen zeichnen sich die aufweitbaren Dreischichtminerale dadurch aus, dass sie große Wassermengen aufnehmen können. Die Wasseraufnahme geschieht auf zwei verschiedene Arten. Bei manchen Dreischichtmineralen ist der Zusammenhalt so schwach, dass sich die Zwischenschicht-Kationen mit einer Wasserhülle umgeben und so die Sillikatschichten auseinanderdrängen können, das ist die innerkristalline Quellung.

Viele größere Wassermengen können im Porenraum zwischen den Tonmineralen aufgenommen werden, indem ein Ausgleich der Ionenkonzentration zwischen Porenwasser mit eingelagerten Ionen der Teilchenoberfläche erfolgt, das nennt man interkristalline Quellung oder auch osmotische Quellung [38].

2.1.2. Ausgangsmaterial

Für die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Organotone wurde ein im Handel erhältlicher Na-Bentonit von der Firma American Colloid (AmCol) verwendet. Der Name Bentonit stammt von der ersten Fundstätte des Bentonits bei Fort Benton, Wyoming (USA). Bentonite sind lokal vorkommende natürliche Tone und können Begleitminerale wie Quarz, Kalk, Feldspat, Glimmer enthalten. Bentonitlagerstätten findet man in der ganzen Welt. Allerdings sind aufgrund der unterschiedlichen Genesen die mineralogischen Zusammensetzungen und damit auch die technische Verwertbarkeit sehr unterschiedlich. Die Bezeichnung MX-80, die im Folgenden für das nicht modifizierte Ausgangsmaterial verwendet wird, bezieht sich auf die Siebfraktion, d.h. die Aggregatgröße, in der das Material vorliegt.

Der hier als Ausgangsmaterial eingesetzte Bentonit besteht zum überwiegenden Anteil aus Montmorillonit, einem aufweitbaren Dreischichtmineral aus der Gruppe der Smectite, dessen Name sich von der südfranzösischen Stadt Montmorillon ableitet. Tabelle 3 gibt die wichtigsten Kennwerte des Materials wieder.

Herkunft	Fa. Amcol Specialty Minerals		
Tonmineralgehalt	> 90 % Montmorillonit		
KAK (mol \cdot kg ⁻¹)	0,88		
Partikelgröße	<0,2 μ m (90 %)		
Chemische Zusammensetzung	SiO ₂	63,02 %	MgO 2,67 %
	Al ₂ O ₃	21,08 %	Na ₂ O 2,75 %
	Fe ₂ O ₃	3,25 %	CaO 0,65 %
	FeO	0,35 %	H ₂ O 5,64 %
	Spuren		0,72 %
pH- Wert	8,5 bis 10,5 in Suspensionlösungen		
Formelstruktur	(Al, Fe _{1,67} , Mg _{0,33}) Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ Na ⁺ Ca ²⁺ _{0,33})		

Tabelle 3: Kennwerte von AmCol- MX-80

2.1.3. Ausgewählte Organokationen

Die für die Herstellung der Organotone ausgewählten Organokationen waren Hexadecylpyridinium (HDPy), Benzethonium (BE) und Tetraphenylphosphonium (TPP), wobei es sich bei Benzethonium (oder auch Hyamine) um Trivial-, bzw. Handelsnamen für Diisobutylphenoxyethoxyethyl-dimethylbenzyl-ammonium. Die organischen Kationen lagen alle als Chloridsalze vor und wurden bei der Fa. Sigma-Aldrich bezogen. Die beiden erstgenannten Verbindungen gehören zur Gruppe der kationischen Tenside und finden normalerweise als Bestandteile von Desinfektions-, Pflege- Lösungsmittel- oder Reinigungsmittel Anwendung. Tetraphenylphosphoniumchlorid ist u. a. in der Lage, in vitro die Proliferation einer großen Reihe von Karzinomzellen selektiv zu unterdrücken [39].

Während HDPy und BE langgestreckte Moleküle bilden und jeweils ein Stickstoffatom als Träger der positiven Ladung aufweisen, hat TPP eine tetraedrische Struktur mit einem zentralen Phosphoratom als Ladungsträger.

Tabelle 4 gibt einige Kennwerte der Organokationen wieder, Abbildung 5 zeigt ihre Strukturformeln.

Name	Summenformel	Molare Gewicht	C-Gehalt des Moleküls	Löslichkeit*	Schmelzpunkt
HDPY	$C_{21}H_{38}ClN \cdot H_2O$	358,01	252,23 g / 70,5 %	80 g·l ⁻¹	80 - 84 °C
BE	$C_{27}H_{42}NO_2Cl$	448,10	324,30 g / 72,4 %		162 - 164 °C
TPP	$C_{24}H_{20}PCl$	374,86	288,26 g / 76,9 %		275 - 280 °C

Tabelle 4: Verwendete der verwendeten Organokationen

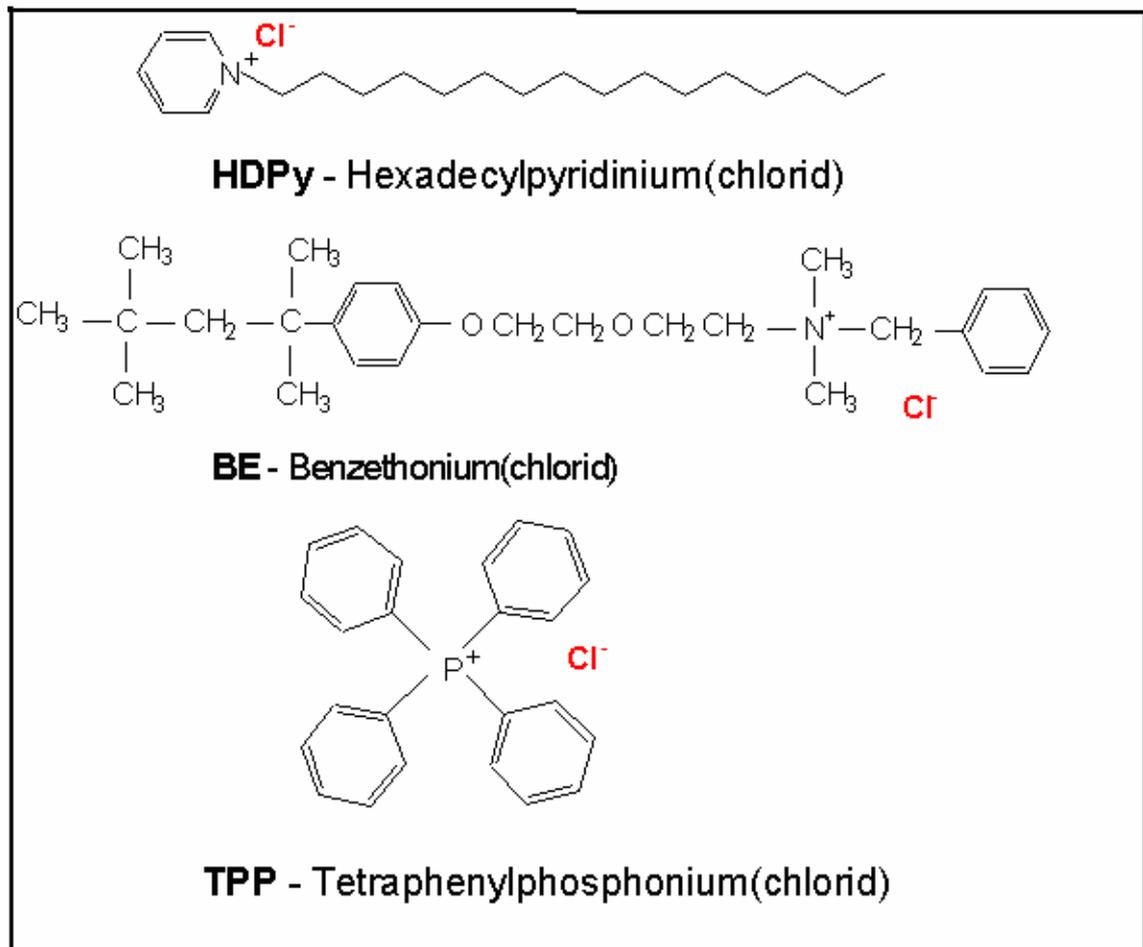


Abbildung 5: Strukturformeln der ausgewählten Organokationen

2.1.4. Belegungsverfahren

Tonminerale binden unterschiedliche organische Substanzen, z. B. Alkohole, Aromate, Amine sowohl an äußeren Oberflächen als auch in den Schichtzwischenräumen [27]. Die Menge der eingelagerten organischen Kationen wird in Prozent der Kationen-austauschkapazität des Tons angegeben. Ein Belegungsgrad von 100% der KAK bedeutet, dass eine Menge organischer Kationen aufgenommen worden ist, die genau der KAK des Tonminerals entspricht. Es sind auch Belegungen über 100% der KAK möglich, da die anorganischen Kationen nicht 1:1 gegen die organischen Kationen ausgetauscht werden. Die organischen Kationen werden teilweise auch zusammen mit ihrem anorganischen Anion als Ionenpaare in den Schichtzwischenräumen eingelagert, als auch an den äußeren Oberflächen sorbiert [27].

Zur Herstellung von Organotonen im Labor löst man die Menge des entsprechenden organischen Salzes, die der gewünschten Belegung und der Menge Ton entspricht, in bidestilliertem Wasser auf. Die Menge des organischen Salzes lässt sich nach der Gln. 2.1 berechnen.

$$m_0 = KAK \cdot M_0 \cdot m_T \cdot B \quad (2.1)$$

m_0 : benötigte Menge des Salzes in kg

KAK : Kationenaustauschkapazität des Tons in $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$

M_0 : Molekulargewicht des Salzes in kg mmol^{-1}

m_T : menge des Tons in kg

B : Belegungsgrad

Wenn das Salz komplett gelöst ist gibt man unter Rühren den abgewogenen Ton dazu. Dabei ist darauf zu achten, dass der Ton vollständig dispergiert. Nach Zugabe des Tons wird die Suspension noch 1 Tag weiter gerührt.

Ton-Menge [g]	2	5	10	20	30	40
200 % HDPy	1,26	3,15	6,30	12,60	18,90	25,20
200 % BE	1,58	3,94	7,89	15,77	23,66	31,55
150 % TPP	0,99	2,47	4,95	9,90	14,84	19,79
H ₂ O-Menge [ml]	100	250	500	100	1500	2000

Tabelle 5: Menge des Organischen Salzes in [g] für verschiedene Toneinwaagen



Abbildung 6: Rührvorgang bei der Herstellung von Organotone

Anschließend wird die Suspension gefiltert und gespült, um nicht anhaftende Organokationen zu entfernen. Sowohl die filtrierte Lösung als auch die Spüllösung werden gewogen und aufbewahrt. Sie werden zur Bestimmung des Belegungsgrades durch Photometrie benötigt.



Abbildung 7: Spülvorgang bei der Herstellung von Organotone

Die gespülten Organotone werden in den Filtern bei -20°C eingefroren und danach gefriergetrocknet. Anschließend werden sie zerkleinert und in Vorratsgläser gegeben.

2.2. Batch-Versuche

2.2.1. Prinzip

Sorption ist der Oberbegriff für die Anreicherung eines Stoffes in einem Phasengrenzgebiet, die über die Konzentrationen innerhalb der Phasen hinausgeht (z. B. Absorption, Adsorption, Desorption) [40].

Unter Adsorption soll der reine Oberflächeneffekt verstanden werden, das heißt, es sollen nur die Fälle berücksichtigt werden, bei denen Molekülen oder Atome eines Stoffes an der Oberfläche eines Festkörpers gebunden werden. Tritt zusätzlich eine Aufnahme des Stoffes auch in Innern des Festkörpers, also ein Volumeneffekt auf, so spricht man von Okklusion oder von Absorption, wenn der Volumeneffekt überwiegt [41].

1909 führte McBain den Begriff Sorption ein, den man verwenden wird, wenn über das relative Ausmaß von Oberflächen- und Volumeneffekt nichts aussagen will oder kann. Desorption ist der gegenläufige Prozess, das heißt, die Ablösung sorbierter Stoffe von Sorbenten [41].

Adsorption findet vorrangig an den Grenzflächen zwischen flüssiger und fester, sowie zwischen gasförmiger und fester Phase statt, kommt aber auch an Grenzflächen zwischen flüssiger und Gasphase vor.

Adsorbens + Adsorptiv \rightarrow Adsorbat (2.2)

Die Ursachen für Sorption sind unterschiedlichste chemische, physikalische oder elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Sorbent auf der einen Seite und Sorbat bzw. Sorptiv auf der anderen. Entsprechend unterscheidet man auch zwischen Physisorption und Chemisorption [40].

Die Verteilung eines Stoffs zwischen sorbierter Phase (z.B. Festphase) und gelöster Phase (z.B. wässrige Phase) kann mittels Schüttelversuchen (Batch-Versuche) ermittelt und beschrieben werden.

Hierbei wird zwischen Sorbat und Sorptiv ein Gleichgewichtszustand unter definierten Bedingungen hergestellt. Das Verhältnis der Stoffkonzentrationen in

beiden Phasen ist u. a. stark von der Temperatur abhängig. Die mathematische Beschreibung erfolgt mit Sorptionsisothermen.

Die Sorptionsaffinität von Stoffen kann vereinfacht mit dimensionslosen und konzentrationsunabhängigen Verteilungskoeffizienten beschrieben werden. Er ist definiert als das Verhältnis zwischen der Stoffkonzentration in Feststoff (C_F) und der Stoffkonzentration in der Lösung (C_L).

$$K_D = \frac{C_F}{C_L} \quad (2.3)$$

Bei der Sorptionsmessung in dieser Arbeit wurde bestimmt, welche Menge Iod die Organotone in Form von Iodidionen sorbieren können. Dazu wurden den Organotonen KI-Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen angeboten. Unter der Annahme, dass sich das radioaktive Isotop in seinem chemischen Verhalten nicht vor dem stabilen Iodisotop unterscheidet, wurde die Menge des sorbierten Iods mit Hilfe des Tracers

I-125 ermittelt, indem man die Aktivität der zugegebenen Lösungen vor und nach der Sorption vergleicht.

Die Größe, die für die Sorptionsaffinität verwendet wurde, ist die relative Sorption. Sie gibt den Anteil des Iodids wieder, der, bezogen auf die ursprünglich vorhandene Menge Iodid in Lösung, vom Organoton sorbiert wurde.

2.2.2. Im Labor

Jeweils 0,5 g des unbehandelten MX-80-Bentonit und der drei Organotone wurden in 30 ml Zentrifugenröhrchen (Polypropylen-Copolymer, Fa. Nalgene) auf 0,002 g genau eingewogen (Waage: Sartorius LA220s). Anschließend wurde in alle Röhrchen 9 ml bidestilliertes Wasser gegeben. Röhrchen ohne Ton, nur mit 10 ml bidest. Wasser gefüllt, dienten als Referenzproben.

Die Röhrchen wurden Anschließend nun in einem Schüttler mit 45° Neigung gestellt, welcher durch Elektromotoren angetrieben wurde. Dadurch wurden Tone und das bidestillierte Wasser durchgemischt. Nach 3 Tagen (Vorkonditionierung) wurden die Röhrchen entnommen und die Trägerlösungen zugegeben.

Es wurden 5 verschiedene Konzentrationen der KI-Lösung verwendet, nämlich 10^0 , 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} und 10^{-4} mol·l⁻¹. Durch Zugabe von jeweils 1 ml ergab dies die gewünschten Endkonzentrationen von 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} und 10^{-5} mol·l⁻¹ KI. Schließlich wurden jeweils 0,1 ml I-125-Lösung als Tracer in jedes Röhrchen gegeben. Nach Zugabe des Tracers wurde jeweils 1 ml aus den nur mit Wasser gefüllten Referenzröhrchen in ein mit Aktivkohlefilter ausgelegtes Kunststoffpetrischälchen pipettiert, die Deckel der Schälchen verklebt und die Aktivität der Proben bestimmt.

Die Röhrchen wurden dann für 7 Tage zur Inkubation in den Schüttler gestellt. Im Anschluss daran wurden die Röhrchen 30 Minuten bei 4500 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert (Zentrifuge: Hettich Rotixa 120R), um feste und flüssige Phase zu trennen. Zur Aktivitätsbestimmung in der überstehenden Flüssigkeit wurde jeweils 1 ml der Lösungen in mit Aktivkohlefilter ausgelegte Kunststoffpetrischalen pipettiert.

Die Deckel der Schälchen wurden fest verklebt. Der restliche Überstand wurde in Rollrandgläser gefüllt, verschlossen und für die spätere Bestimmung von Redoxpotential und pH-Wert beiseite gestellt. Dabei wurden die Lösungen der drei Parallelen zusammen in ein Gefäß geschüttet.

Abweichend wurde für die Bestimmungen mittels Ionenchromatographie Iod-Sorption an teilbelegten Tonen (80% KAK) untersucht. Die vollbelegten Ton würden sonst das gesamte Iod aus der Lösung sorbieren. Das Verhältnis von festen zu flüssiger Phase wurde ebenfalls anders gewählt. Hier wurden jeweils 0,2 g Ton eingewogen in 10 ml Gleichgewichtslösung dispergiert. Die Konzentrationen der Trägerlösungen müssten ebenfalls so gewählt, dass nach dem Batchversuch eine Menge Iod in der Lösung bleiben würde, die in etwa im Messbereich der IC liegt, bzw. leicht durch Verdünnung angepasst werden kann. Es wurden vier verschiedene Konzentrationen $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-3}$ und 10^{-3} mol·l⁻¹ KI (bzw. KIO₃) verwendet.

Es wurden vier Parallelen benötigt, von denen zwei für die IC-Messung vorgesehen sind, zwei für die Überprüfung von pH- und Eh-Werten.

Zusätzlich musste nach der Adsorptionsphase die Proben nicht nur zentrifugiert sondern auch durch einen 200 µm-Filter filtriert. Erst dann wurden Chromatogramme aufgenommen.

2.2.3. In der Glove Box

Parallel zu Versuchen in Laboratmosphäre wurde ein Sorptionsversuch in einer Glove Box (glove box: engl. für Handschuhschachtel) in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Dieser sollte zeigen, ob die Zusammensetzung der Atmosphäre, in der die Versuche durchgeführt werden, einen Einfluss auf die Sorptionsergebnis hat.

Die Box wurde von den Mitarbeitern der Werkstatt des ZSR umgebaut.

An der Box wurde einer Sauerstoffsonde (EMK) angebaut, an die einer Restsauerstoffmessgerät (Oxy-2, Fa. ORBITEC) angeschlossen war. Das System diente zur Messung des Sauerstoffes in Box-Atmosphäre. Das Messgerät verfügt über einer Anzeigedisplay, die die Messwerte im Bereich vom 0 bis 999 ppm darstellt. Der 999-Wert zeigt einen Messbereichsüberlauf an.

In der Box war die Messung des gelösten Sauerstoffs in den Lösungen nicht möglich, weil die Bezugsselektrode (Sauerstoffsensoren CelloX 325, Fa. WTW) Sauerstoff zum Messen braucht. Deswegen wurden die benötigten Lösungen vor Beginn der Versuche entgast. Die Entgasung erfolgte in speziellen Flaschen (von Fa. Pfeuffer angefertigt). Die Stopfen auf diesen Flaschen haben zwei Aussparungen für Glaskapillare: die eine (kurz) sollte zur Evakuierung der Lösung verwendet, die andere (lang) für die Einleitung von Stickstoff.

Unter Einsatz von Ultraschall wurde zuerst 10 min evakuiert, danach 5 min N₂ eingeleitet. Beide Vorgänge wurden dreimal wiederholt. Anschließend wurden die Lösungen in Kolben umgefüllt und diese verschlossen und in die Box eingebracht. Es wurde parallel weitere Flaschen entgast, die nicht in die Box gebracht wurden, anschließend in zunehmende Zeitintervallen geöffnet, um den Sauerstoffgehalt der Lösungen zu bestimmen und die Entgasungsvorgang zu prüfen.

Die Box wurde mit allen Geräten, den entgasten Lösungen, den eingewogenen Proben (vergl. Kap. 2.2.2.) und sonstigen Utensilien versehen, die während der Versuche gebraucht wurden. Die Zentrifugenröhrchen wurden aufgeschraubt,

damit möglichst kein Sauerstoff in der Box eingesperrt bleiben würde. Anschließend wurde die Box verschlossen und über Nacht mit N₂ gespült.

Während die Spülzeit sank der Sauerstoffgehalt in der box bis auf 160 ppm, was für den Batchversuch akzeptabel war, da die Durchführung des Versuchs möglichst in einer sauerstoffarmen Atmosphäre (O₂-Gehalt < 200 ppm geschätzt) stattfinden sollte.

In alle Röhrchen wurde 9 ml entgastes bidestilliertes Wasser gegeben, ausnahmsweise wurde in die Röhrchen, die unbelegte Tone enthielten, die doppelte Menge gegeben. Diese Maßnahme war erforderlich, da dieser Ton bei Wasserzugabe stark quillt und beim arbeiten in der Glove Box auf die Benutzung der Zentrifuge verzichtet und stattdessen Filtration zum Abtrennen der Sorptionslösung verwendet werden musste.

Alle Röhrchen wurden anschließend in einem Rotor gestellt. Die Vorkonditionierungsphase dauerte 5 Stunden, danach wurde jeweils 1 ml von 10⁻¹ und 10⁻⁴ mol·l⁻¹ KI zugegeben, was zusammen mit den 9 ml Bidestilliertem Wasser die Endkonzentrationen von 10⁻² und 10⁻⁵ mol·l⁻¹ KI ergab. Ein Versuchsglied bestand aus je 2 Parallelproben. Das betraf auch die Referenzproben, von denen nach Zugabe der Aktivität jeweils 1 ml pipettiert und in ein mit Aktivkohlefilter ausgelegtes Petrischälchen gegeben. Bis Zur Probenahme wurden die Röhrchen wieder in den Rotor gestellt.

Nach drei Tage Inkubation wurden zuerst die Röhrchen, die unbelegte Tone enthalten, aus dem Rotor entnommen und durch 200 µm-Filter filtriert. Die übrigen Proben wurden danach aus dem Rotor genommen und in Rollrandgläschen dekantiert. Anschließend wurden alle Proben jeweils mit Spritze aufgezogen und durch Sterilfilter in ein anderes Rollrandgläschen gegeben.

Von den Rollrandgläschen wurde jeweils 1 ml in Petrischalen pipettiert und den Deckel fest verklebt. Die Lösungen der Parallelproben wurden dann in einem Gläschen vereinigt. Als letztes wurden Redoxpotential und pH-Werte gemessen (Inolab pH 730, Fa. WTW).

2.3. Gamma-Spektroskopie

2.3.1. Prinzip

Bei der Gammaskopie werden die Energie der ausgesandten Gammastrahlung einer radioaktiven Strahlungsquelle und die Intensität der Strahlung (Anzahl der Zerfallsereignisse) gemessen.

Im Allgemeinen findet man Gamma-Linien verschiedener Energie und Intensität, ihre Gesamtheit heißt Gammaskopie. Das Gammaskopie ist charakteristisch für die in der Messprobe enthaltenen Nuklide, ähnlich wie in der optischen Spektroskopie das Spektrum für die in der Probe enthaltenen Atome und Moleküle charakteristisch ist [9].

In den oben beschriebenen Batch-Versuchen wird das radioaktive I-125 als Tracer verwendet. Dies hat eine Halbwertszeit von 59,41 Tagen. Um energetisch günstigeren Zustand zu erreichen zerfällt es in das stabile Te-125, dabei gibt es Energie in Form von Gammastrahlung [42].

Diese Gammastrahlung kann man messen, in dem ihre Wechselwirkungen in bestimmten Materialien (Szintillatoren) ausnutzen. Die ionisierenden Strahlungsteilchen können momentan Lichtblitze (Szintillationen) auslösen, bei denen die Menge der Photonen ein Maß für die Energie der auftreffenden Teilchen ist.

Zum Nachweis wird das Licht über einen Lichtleiter auf eine lichtempfindliche Elektrode (photokathode) geleitet, aus der es Elektronen auslöst. Diese Elektronen erfahren eine Vervielfachung in einem so genannten Sekundärelektronenvervielfacher durch ein System von Emissionelektroden (Dynoden) entsprechend Abb. 8 schrittweise in ihrer Anzahl so verstärkt, dass am Ausgang ein großer energieproportionaler Stromimpuls austritt [42].

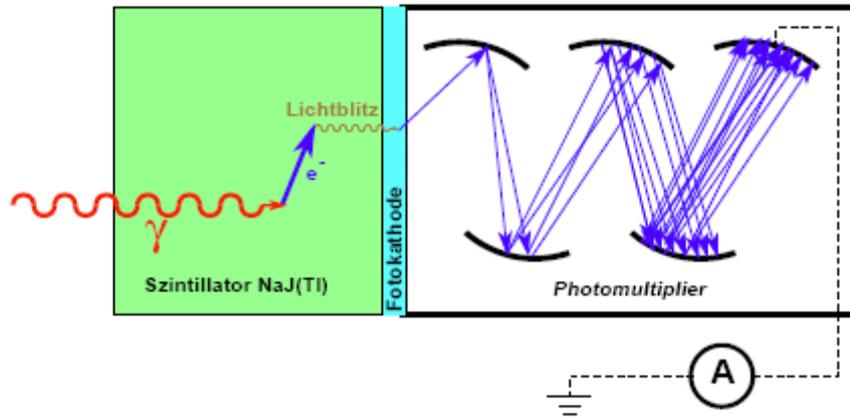


Abbildung 8: Schematischer Aufbau von Szintillatordetektor und Photomultiplier

Szintillationszähler werden bevorzugt zum Nachweis geringer Aktivitäten und zur Messung der Energiespektren von Strahlungsteilchen eingesetzt. Sie sind jedoch auch als besonders empfindliche Dosisleistungsmessgeräte gebräuchlich. Als Szintillationsmaterialien finden anorganische Kristalle, organische Feststoffe und Gläser oder Flüssigkeiten sowie Edelgase Anwendungen, wobei einige Substanzen mit speziellen Zusätzen (Tl, Eu, Ag) aktiviert werden müssen. In unserem Fall kommt ein NaI (Tl) Detektor zum Einsatz.

2.3.2. Erkennungs- und Nachweisgrenzen

Zusätzlich zu dem Messergebnis wurden charakteristische Grenzen berechnet. Zu diesen Grenzen gehören die Erkennungs- und die Nachweisgrenze. Die Berechnung der Grenzen richtet sich nach DIN 25482-10 und wird ausführlich von Michel und Kirchhoff in einer Publikation des Fachverbandes für Strahlenschutz e.V. Nachweis-, Erkennungs- und Vertrauensgrenzen bei Kernstrahlungsmessungen behandelt [43].

Die DIN 25482-10 definiert die Charakteristischen Grenzen wie folgt:

Die Erkennungsgrenze gibt an, ob ein Messergebnis überhaupt von Null verschieden ist, d.h. ob der durch die Messgröße angegebene physikalische Effekt vorliegt. Liegt das Messergebnis über der Erkennungsgrenze, so nimmt man an, dass es sich bei dem vorliegenden Effekt tatsächlich um einen Probenbeitrag und nicht um einen Nulleffekt oder um statistische Untergrundschwankungen handelt. Die Erkennungsgrenze x^* wird wie folgt berechnet:

$$x^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) \quad (2.3.1)$$

mit $\tilde{u}(0)$ als Standardunsicherheit des Nulleffektes. α gibt die Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art. Dabei bezeichnet $k_{1-\alpha}$ das einseitige Quantil der Standardnormalverteilung zur Wahrscheinlichkeit α .

Anhand der Nachweisgrenze kann der kleinste wahre Wert bestimmt werden, der mit dem gewählten Messverfahren noch nachgewiesen werden kann. Mit diesem Wert kann also entschieden werden, ob das Messverfahren den Anforderungen entspricht und damit für den Messzweck geeignet ist. Die Nachweisgrenze η^* wird folgendermaßen berechnet:

$$\eta^* = x^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(\eta^*) \quad (2.3.2)$$

β gibt hierbei die Wahrscheinlichkeit an, einen Fehler 2. Art zu machen. Dabei ist $k_{1-\beta}$ das Quantil der Standardnormalverteilung zur Wahrscheinlichkeit β . Da es sich bei Gl. (2.3.2) um eine implizierte Gleichung handelt, erhält man die Lösung zweckmäßig durch Iteration mit dem Startwert:

$$\eta^* = 2x^* \quad (2.3.3)$$

In Anhang sind die berechneten Grenzen zusammengestellt.

2.3.3. Berechnung der relative Sorption

Wie bereit erwähnt, wurde als Größe für die Bestimmung der Sorptionsaffinität die relative Sorption verwendet. Diese ist kein direkter Messwert, sondern wurde aus der Aktivitäten der Proben und der Referenzproben ermittelt. Die folgende Formel stellt diesen Zusammenhang dar:

$$S = \frac{A_0 - \left(\frac{A_p}{V_p} \cdot V_{ges}\right)}{A_0} \quad (2.3.4)$$

- S : relative Sorption
- A_0 : Aktivität der Referenzprobe bzw. des zugesetzten Tracers im Elektrolyten in Impulse pro Sekunde
- A_p : Aktivität der Probe in Impulse pro Sekunde
- V_p : Probenvolumen in ml

V_{ges} : Gesamtvolumen in ml

Messungen jeder Art unterliegen statistischen Schwankungen, die zu Fehlern führen. Zur Beurteilung der Fehler wird die statistische Fehlertheorie herangezogen. Aus der Gln. (2.3.4) erhält man für die relative Unsicherheit $\frac{\Delta S}{S}$:

$$\left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2 = 2 \cdot \left(\frac{\Delta A_0}{A_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_P}{A_P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_P}{V_P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{ges}}{V_{ges}}\right)^2 \quad (2.3.5)$$

Die Unsicherheit der Referenzprobe hat keinen Einfluss auf die Vergleichbarkeit der einzelnen Proben, da diese für alle Messungen gleich ist. Die Unsicherheit in der Aktivität der Probe setzt sich dabei wieder aus mehreren Unsicherheiten zusammen:

$$\left(\frac{\Delta A_P}{A_P}\right)^2 = \left(\frac{\Delta Z_D}{Z_D}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M_{Tara}}{M_{Tara}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M_{Ton}}{M_{Ton}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_P}{V_P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{Tr}}{V_{Tr}}\right)^2 \quad (2.3.6)$$

Z_D : Zählrate der Probe in Impulse pro Sekunde

M_{Tara} : Tara der Zentrifugenröhrchen in g

M_{Ton} : Masse des Tons in g

V_P : Probevolumen in ml

V_{Tr} : Volumen der Tracer-Lösung in ml

Die Unsicherheit des Gesamtvolumens setzt sich auch aus mehreren Unsicherheiten zusammen:

$$\frac{(\Delta V_{ges})^2}{V_{ges}^2} = \frac{(\Delta V_{Tr})^2 + (\Delta V_{KI})^2 + (\Delta V_{bi})^2}{\bar{V}_{Tr} + \bar{V}_{KI} + \bar{V}_{bi}} \quad (2.3.7)$$

V_{Tr} : Tracer- Volumen in ml

V_{KI} : Volumen der KI-Lösung in ml

V_{bi} : Volumen des bidestillierten Wassers in ml

Die detaillierten statistischen Berechnungen sind in Anhang dargestellt.

2.4. Ionenchromatographie

2.4.1. Prinzip

Die Chromatographie ist ein physikalisch-chemisches Trennverfahren, bei dem die zu trennenden Substanzen zwischen zwei Phasen verteilt werden, von denen die eine, die stationäre Phase, festliegt, während die andere, die mobile Phase, sich in einer bestimmten Richtung bewegt [44].

Die Aufzeichnung des Detektorsignals in Abhängigkeit von der Zeit nennt man Chromatogramm. Hierbei erhält man für die getrennten Analyten Signale in Form von Gaußkurven, die als Peaks bezeichnet werden. Die wichtigsten Größen eines Chromatogramms sind die Retentionszeit t_R , die Zeit, die eine Substanz benötigt, um die gesamte Trennstrecke zu passieren und die Totzeit t_0 , die Zeit, die das Trägergas in der GC oder der Eluent in der LC benötigt, um vom Injektor zum Detektor zu gelangen; der Kapazitätsfaktor k , auch Retentionsfaktor genannt, stellt das Verhältnis der Nettoretentionszeit eines Peaks zur Totzeit dar, der Trennfaktor α , auch Selektivitätsfaktor genannt, ist das Verhältnis der Nettoretentionszeit von zweier benachbarter Peaks. R_S , N_{th} und H erläutern die Auflösung, der Zahl der theoretischen Böden und die Trennstufenhöhe [45].

Mit Hilfe der konventionellen chromatographischen Methoden wie GC und HPLC lassen sich im Allgemeinen nur ungeladene Moleküle erfassen. Die Trennung ionischer Substanzen ist mit einer der HPLC verwandten Technik möglich, der Ionenchromatographie (IC).

Die Ionenchromatographie umfasst alle schnellen flüssigkeitschromatographischen Trennungen von Ionen in Säulen in online-Kopplung mit Detektion und Quantifizierung in einem Durchflussdetektor. Diese Definition charakterisiert die Ionenchromatographie unabhängig von Trennmechanismus und Detektion, grenzt sie aber gleichzeitig vom klassischen Ionenaustausch ab. Als Trennprinzipien wirken in der Ionenchromatographie:

- Ionenaustausch
- Ionenpaarbildung
- Ionenausschluß

In der Praxis wird man aber in der „reinen“ IC alle drei Trennmechanismen vorfinden, wobei daneben auch Adsorptions- und Größenausschlusseffekte, eine zum Teil erhebliche Rolle spielen können [45].

Die Ionenaustauschchromatographie (eng. Ion exchange chromatography) dient üblicherweise der Analyse anorganischer Ionen, wobei wässrige Eluenten eingesetzt werden. Dabei können in einem chromatographischen Lauf, in Abhängigkeit vom gewählten Säulenmaterial und Eluenten, jeweils entweder nur Kationen oder Anionen getrennt werden.

In der Analytik sind besonders organische Ionenaustauscher interessant, deren Matrix meist aus einem Polymer wie z.B. Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat besteht.

Das elektrolytische Verhalten des Ionenaustauschers ergibt sich aus dem Vorhandensein von kationischen oder anionischen Ankergruppen.

Man unterscheidet nach:

- Kationenaustauscher $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$
- Anionenaustauscher $-\text{N}^+(\text{R})_3$, $-\text{N}^+(\text{H})_3$
- Ampholytisch wirkende Austauscher $-\text{N}(\text{CH}_2\text{-COOH})_2$,
 $-\text{HO}_3\text{SMatrix-N}^+(\text{R})_3$

Die Verteilung der Analytionen zwischen stationärer und mobiler Phase ist ein stöchiometrischer Gleichgewichtsprozess, der sich wie folgt beschreiben lässt.

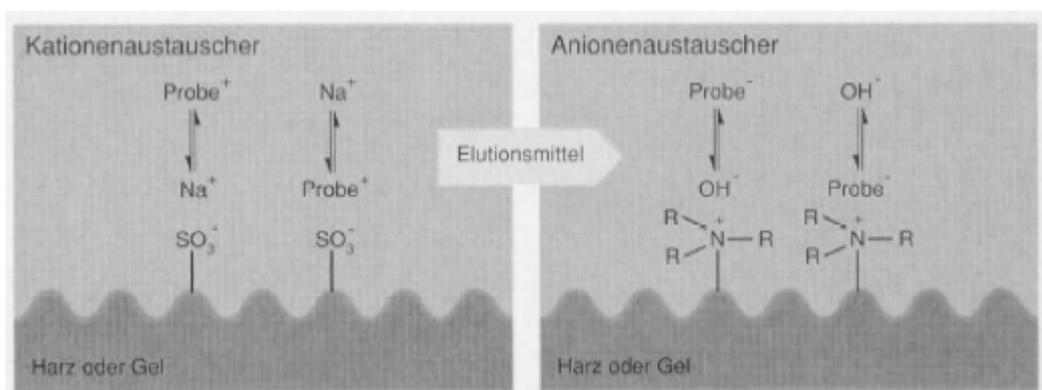
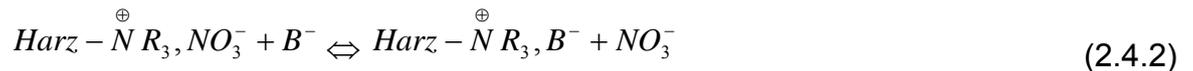
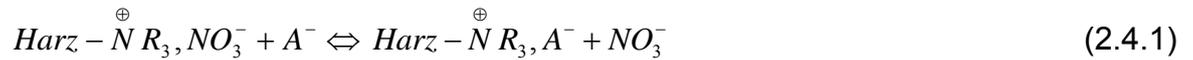


Abbildung 9: Austauscher Gleichgewichtsprozess [46]

Wird beispielsweise eine Kaliumnitratlösung als Eluent verwendet, dann ist NO_3^- das entsprechende Gegenion und der Anionenaustauscher liegt in der Nitratform vor. Trägt man eine Probenlösung, die die Anionen A^- und B^- enthält, auf eine mit dem beschriebenen Anionenaustauscher gefüllte Säule auf, so werden diese im Austausch gegen das NO_3^- an den quaternären Ammoniumgruppen gebunden:



Aufgrund unterschiedlich starker Wechselwirkungen der Analytionen mit dem Austauschermaterial sind die Gleichgewichtskonstanten der Gln. (2.4.1) und (2.4.2) verschieden.

Die Selektivitätskonstante K_A für das Anion A^- relativ zu NO_3^- berechnet sich zu:

$$K_A = \frac{a(\text{A}^-)_s \cdot a(\text{NO}_3^-)_m}{a(\text{A}^-)_m \cdot a(\text{NO}_3^-)_s} \quad (2.4.3)$$

$a(\text{A}^-)_{s,m}$ Aktivität des Analytions A^- in der stationären bzw. mobilen Phase

$a(\text{NO}_3^-)_{s,m}$ Aktivität des Nitrations in der stationären bzw. mobilen Phase
(bei geringer Konzentration kann die Aktivität gleich der Konzentration gesetzt werden).

Diese unterschiedlichen Selektivitätskonstanten führen zu unterschiedlich langen Retentionszeiten der Analytionen auf der Säule und bewirken deren Trennung. Die relative Selektivität der Ionen, die angibt, wie stark ein Ion im Vergleich zu einem anderen Ion am Austauscher gebunden wird, steigt dabei mit der Wertigkeit und dem Pauling'schen Ionenradius [47].

Folgende Reihe gibt einen Überblick über die relative Selektivität einiger wichtiger Anionen an einem stark basischen Anionenaustauscher:



Generell hängt die Retentionszeit bei der Ionenchromatographie von der Länge der verwendeten Trennsäule, dem Säulenmaterial (Art der funktionellen Gruppe,

Kapazität des Austauschers, Vernetzungsgrad, Partikelgröße), dem verwendeten Eluenten (Selektivität des Eluenten, Konzentration, pH-Wert, Flussrate) und der Selektivität des Analytens ab [47].

Die Ionenchromatographie, wie sie in dem benutzten Ionenchromatographie DX-100 (Dionex, Sunnyvale, USA) angewendet wurde, ist eine so genannte Zwei-Säule-Technik. Neben der Säule (IonPac AS5-Säule), auf der die eigentliche Trennung der Komponenten stattfindet und der Vorsäule (IonPac AG5-Vorsäule), die zum Schutz der Säule gegen Matrixbestandteile verwendet wurde, besteht die Apparatur aus einer zweiten Säule, einer so genannten Suppressorsäule (Autosuppressor ASRS II), die die Aufgabe hat, den bei der Leitfähigkeitsdetektion störenden Elektrolyt-Untergrund des Eluenten zu eliminieren, und gleichzeitig die Leitfähigkeit der Proben zu erhöhen. Die Apparatur besteht des Weiteren aus Autosampler, und Leitfähigkeitsdetektor 10-32 mit Thermal Stabilizer TS-2.

Als Injektionseinheit wurde ausschließlich eine 98 μL Probenschleife gewählt. Als Eluent diente 2,8 mM NaHCO_3 / 2,2 mM Na_2CO_3 bei einer Flussrate von 2 ml min^{-1} .

In Abbildung 10 ist der Aufbau der HPIC schematisch wiedergegeben.

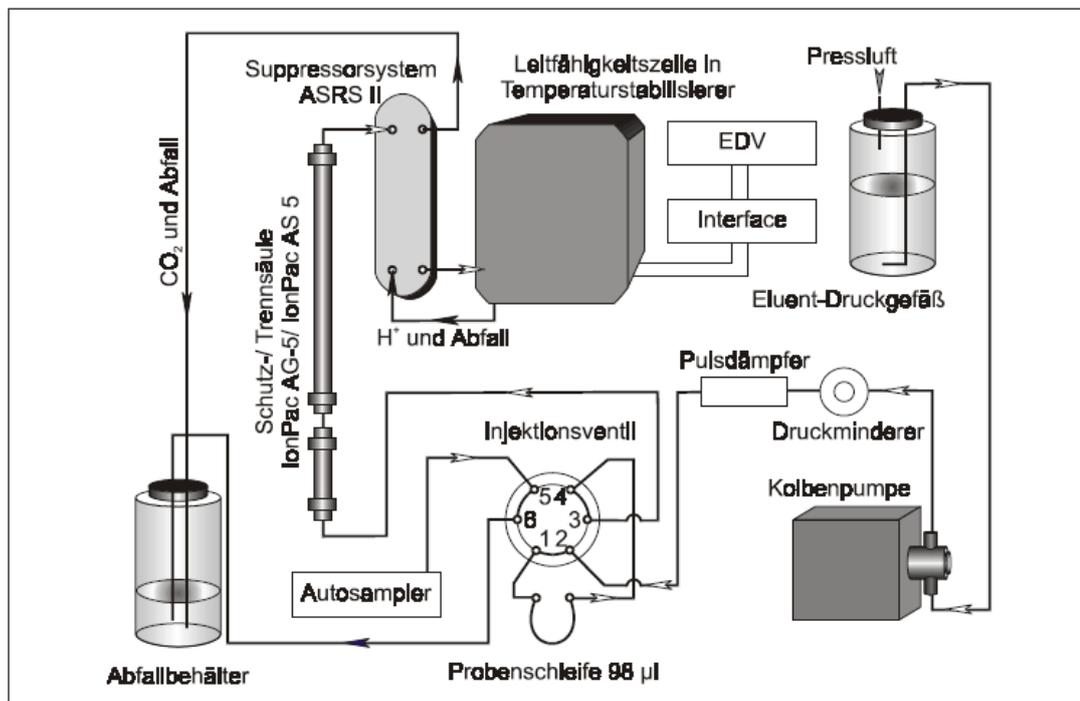


Abbildung 10: HPIC-Aufbau System DX-100 Dionex, Sunnyvale, USA [48]

2.4.2. Bestimmung-, Erfassung- und Nachweisgrenzen

Die DIN-32645 definiert die Charakteristischen Grenzen wie folgt [49]:

Die Nachweisgrenze ist derjenige Gehalt eines Analyten, der unter der Verwendung der ermittelten Kalibrierfunktion dem kritischen Wert der Messgröße zugeordnet werden kann.

Die Erfassungsgrenze ist der kleinste Gehalt eines Analyten, bei dem mit festgelegter Wahrscheinlichkeit von $1 - \beta$ ein Nachweis möglich ist.

Die Bestimmungsgrenze ist der kleinste Gehalt eines Analyten, bei dem unter Zugrundelegung einer festgelegten Wahrscheinlichkeit α die relative Ergebnisunsicherheit, definiert als Quotient aus dem halben zweiseitigen Prognoseintervall und dem zugehörigen Gehalt, einen vorgegebenen Wert annimmt.

Die Bestimmung-, Erfassung- und Nachweisgrenze lassen sich nach [49] aus der wiederholten Messung von Leerproben berechnet.

Aus der Standardabweichung von Leerproben lässt sich die Nachweisgrenze eines Verfahrens, wie nachfolgend beschrieben, berechnet:

$$A_s = \bar{y} + k \cdot S_L \quad (2.4.5)$$

A_s Kleinstes unterscheidbares analytisches Signal

\bar{y} Mittelwert des Leerprobe-Signals

S_L Standardabweichung der Leerproben

k Faktor

$$x_{NG} = \frac{(A_s - \bar{y})}{b_{yx}} = \frac{k \cdot S_L}{b_{yx}} \quad (2.4.6)$$

x_{NG} Nachweisgrenze

b_{yx} Anstieg der Kalibriergerade

Der Wert des Faktors k ist unter anderem von der geforderten statistischen Sicherheit abhängig. Soll die Nachweisgrenze mit einer Sicherheit von 99,7% angegeben werden, ist für k den Wert 3 zu setzen.

Die Erfassungsgrenze und Bestimmungsgrenze lassen sich aus dem vielfachen der Nachweisgrenze ermitteln:

$$x_{EG} = 2 \cdot x_{NG} \quad (2.4.7)$$

$$x_{BG} = 3 \cdot x_{NG} \quad (2.4.8)$$

Typische Bestimmung-, Erfassung- und Nachweisgrenzen für Iodid und Iodat sind in Tabelle 2.4.1 zusammengefasst.

Analyt	x_{NG} [mg.kg ⁻¹]	x_{EG} [mg.kg ⁻¹]	x_{BG} [mg.kg ⁻¹]
Iodid	2,321	4,642	6,963
Iodat	0,259	0,519	0,778

Tabelle 6: Bestimmung-, Erfassung und Nachweisgrenze von Iodid und Iodat

2.4.3. Kalibrierung, Auswertung und Bestimmung von Verfahrenskenngrößen

Die Ionenchromatographie ist keine absolute Analysentechnik. Als notwendige Bezugfunktionen dienen Kalibrierkurven, die mit Hilfe von Standardlösungen ermittelt werden.

Die Standardlösungen für die Kalibrierung wurden von einem Multielement-Standard in 6 Konzentrationen zubereitet.

Nach DIN 38402 [50] lautet die Kalibrierfunktion somit:

$$y = b_{yx}x + a \quad (2.4.9)$$

Wobei b_{yx} (die Steigung der Kalibrierfunktion) ein Maß für die Empfindlichkeit ist, und sich nach folgenden Gleichungen ergibt:

$$b_{yx} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (2.4.10)$$

Und a (die Ordinatenabschnitt) errechnet sich aus der Gleichung:

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (2.4.11)$$

Aufgrund unvermeidlicher Verfahrensschwankungen stellt diese Kalibrierfunktion lediglich eine Schätzung dar, deren Präzision durch die Reststandardabweichung S_y ausgedrückt wird. Diese Standardabweichung quantifiziert die Streuung der Messwerte um die Kalibriergerade:

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i)]^2}{N - 2}} \quad (2.4.12)$$

Die Leistungsfähigkeit des Analysenverfahrens nimmt demnach mit wachsender Steigung der Kalibriergerade und mit fallender Reststandardabweichung zu. Zusammengefasst zur Verfahrensstandardabweichung (S_{x0}):

$$S_{x0} = \frac{S_y}{b} \quad (2.4.13)$$

Aus den erhaltenen Parametern der Geradengleichung und dem Messwert, der sich aus der Analyse ergibt, werden die Gehalte in den Probenlösungen berechnet:

$$\hat{x} = \frac{\hat{y} - a}{b} \quad (2.4.14)$$

Bei der Betrachtung der Unsicherheit eines Analysenergebnisses ist zu beachten, dass sich die Unsicherheit des Analysenergebnisses aus der Unsicherheit bei der Bestimmung von Messwerten und der Unsicherheit der Kalibrierfunktion zusammensetzt.

Für ein über die Kalibrierfunktion berechnetes Analysenergebnis folgt nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ein Vertrauensbereich VB innerhalb dessen das Analysenergebnis mit einem durch den Tabellenwert tf_1 ; P ($f_1 = N-2$; $P = 95\%$) der

zweiseitigen t- Verteilung (2,78 bei N = 6) gegebenen Vertrauensniveau (P) zu erwarten ist:

$$\bar{x}_{1,2} = \bar{x} \pm VB(\bar{x}) \quad (2.4.15)$$

wobei:

$$VB = \frac{s_y}{b} \cdot t_{f1,P} \cdot \sqrt{\frac{(\hat{y} - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} + \frac{1}{\hat{n}} + \frac{1}{N}} \quad (2.4.16)$$

Für Einfachanalysen wie unsere wird n= 1.

Der Verfahrensvariationskoeffizient (V_{x0}) ist wie folgt definiert:

$$V_{x0} = \frac{s_{x0}}{\bar{x}} 100\% \quad (2.4.18)$$

Um die Ergebnisse der Gammaskopie und solche von Ionenchromatographie zu vergleichen wurde auch bei der Ionenchromatographie als Größe für die Sorptionaffinität die relative Sorption verwendet. Diese wurde aus der Konzentration der Proben und der Referenzproben ermittelt. Die folgende Gleichung stellt diesen Zusammenhang dar:

$$S = \frac{[I^-]_{ref} - [I^-]_{pr}}{[I^-]_{ref}} \quad (2.4.19)$$

S : relative Sorption

$[I^-]_{ref}$: Iodid Konzentration der Referenzprobe Bzw. Massenanteil des Iodid in $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

$[I^-]_{pr}$: Iodid Konzentration der Probe

Von allen Standards wurden jeweils Chromatogramme von 15 min Dauer aufgenommen (siehe Anhang), die Chromatogramme wurden von der Gerätesoftware automatisch integriert und z. T. die Integrationsgrenzen von Hand korrigiert.

Anschließend wurden Chromatogramme der Referenzproben und der Proben bzw. ihrer Verdünnungen ebenfalls über die Dauer von 15 min aufgenommen (siehe Anhang).

2.4.4. Störfaktoren in der Ionenchromatographie

Der Nachweis von Iodid führt zu einem sehr extremen Tailing (schnelles Ansteigen des Peaks, gefolgt von einem langsameren Abfall des Detektorsignals), da es ein stark polarisierbares Ion ist und somit nicht-ionische Wechselwirkungen größeren Ausmaßes mit dem Trennmaterial eingeht.

Zur Unterdrückung der nicht-ionischen Wechselwirkungen kann dem Natriumhydrogencarbonat/Natriumcarbonat-Eluent para-Cyanophenol zugesetzt werden.

Es wurde nach [51] mit dem 4,3 mM NaHCO_3 / 3,4 mM Na_2CO_3 / 10 ppm pHTB eine Testmessungen durchgeführt.

p-Cyanophenol verringert auch die ionischen Wechselwirkungen, so dass sich die Retentionszeiten verkürzen. Daraus resultiert eine Unterdrückung des Iodat-Peak, was zu unseren Untersuchungen nicht passt. Daher wurden trotz der oben beschriebenen Nachteile alle Messungen mit dem 2,8 mM NaHCO_3 / 2,2 mM Na_2CO_3 -Eluenten durchgeführt.

Die Trennung von Iodid und Iodat mit dem oben beschriebenen System ist prinzipiell möglich. Dabei hat Iodat eine Retentionszeit von 0,87 min und Iodid 8,1 min. In dem Elutionsprofil, das die Säule (IonPac AS5-Säule) von Fa. DIONEX aufweist, eluiert Fluorid bei 0,77 min (siehe Anhang: Abb. 29). Fluorid ist ein Spurenelement, das im Kristallgitter von MX-80-Bentonit und in den Organokationen enthalten ist. Für die Bestimmung von Iodat, dessen Peak fast zeitgleich erscheint, kann dies eine Störung bedeuten. Zur Unterdrückung des Fluoridpeaks wurde versucht, Fluorid mit einem Überschuss an Calcium auszufällen. Das führte aber zu keinem positiven Ergebnis.

3. Ergebnisse

3.1. Sorption an vollbelegten Bentonit

3.1.1. Vergleich Labor- und glove box- Versuche

Die Sorption von Iod an Bentonit (MX-80) und an vollbelegten Organotonen (MX-HDPy-200%, MX-BE-200% und MX-TPP-150%) wurde im Labor mit Kaliumiodid-Lösungen fünf verschiedener Konzentrationen von $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ bis $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ untersucht. Parallel dazu wurde in der Glove Box unter Stickstoffatmosphäre ein Sorptionversuch mit zwei KI-Konzentrationen, nämlich $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ und $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, durchgeführt.

Abbildung 11 zeigt die Ergebnisse aus den Batch-Versuchen für den unbehandelten MX-80-Bentonit und die drei Organotone in Labor- bzw. in Stickstoffatmosphäre. Aufgetragen ist die relative Sorption gegen die entsprechenden KI-Konzentrationen.

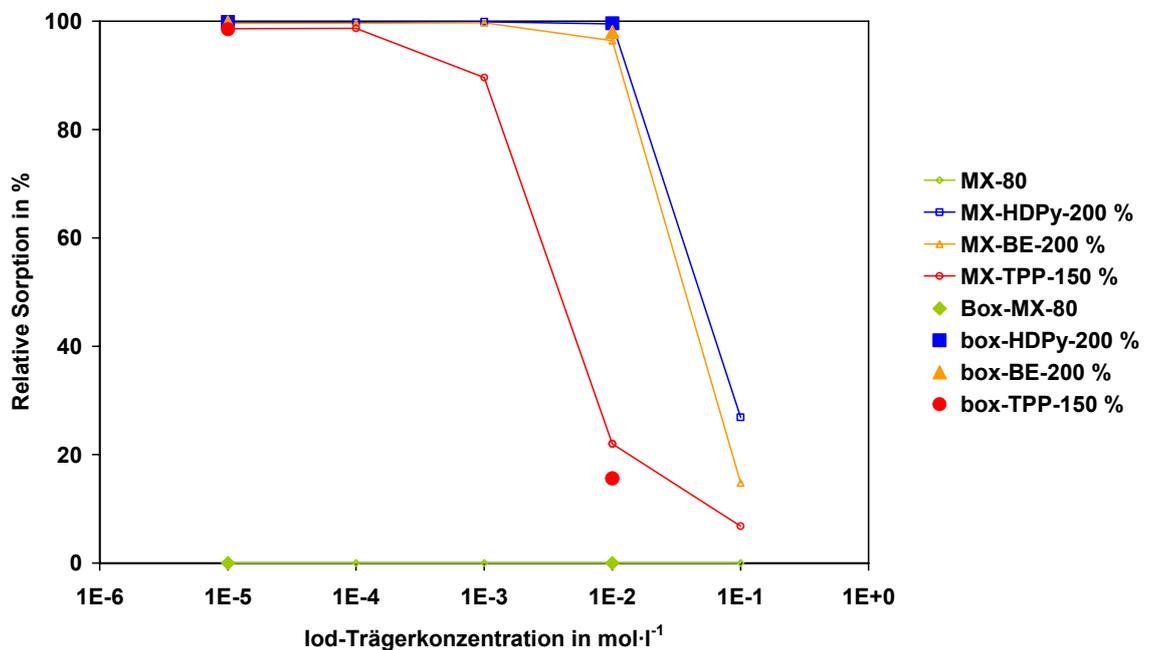


Abbildung 11: Relative Sorption von Iodid an MX-80 und Organotone (Labor/Glove Box)

Aus dem Diagramm ist zu entnehmen, dass die vollbelegten Organotone (MX-HDPy-200%, MX-BE-200% und MX-TPP-150%) das Iod aus der Lösung bei einer

Konzentration von $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ sowohl in Laboratmosphäre als auch in der Glove Box nahezu vollständig sorbierten (relative Sorption über 98 %).

Der Organobentonit MX-HDPy-200% sorbierte das Iod nahezu vollständig bis zu einer Konzentration von $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (relative Sorption über 99,5 %). Lediglich bei einer Konzentration in der Lösung von $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ging die relative Sorption auf einen Wert von $26,9 \pm 1,1 \%$ zurück.

MX-BE-200% sorbierte das Iod ebenfalls nahezu vollständig bis zu einer Ausgangskonzentration von $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (relative Sorption über 96 %). Der Wert für die relative Sorption sank jedoch auch für diesen Ton für die Lösung mit der Konzentration von $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ stark ab, nämlich auf $14,8 \pm 0,6 \%$.

Die relative Sorption von MX-TPP-150 in Laboratmosphäre begann bereits ab einer Lösungskonzentrationen von $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ abzusinken, und zwar auf $89,6 \pm 3,6 \%$. Die Werte für $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ bzw. $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ lagen bei $22,0 \pm 0,9 \%$ bzw. $6,8 \pm 0,3 \%$ relativer Sorption. Der Vergleichswert aus dem Glove-Box-Versuch für $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Iod in der Lösung war $15,6 \pm 0,6 \%$.

Der unbehandelte Bentonit MX-80 zeigte keine Sorption.

3.1.2. Vergleich von Kaliumiodid und -iodat als Träger-Lösungen

Die Sorption von Iod an Bentonit (MX-80) und an die vollbelegten Organotone (MX-HDPy-200%, MX-BE-200% und MX-TPP-150%) wurde im Labor mit Kaliumiodat-Lösungen drei verschiedener Konzentrationen von $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ bis $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ untersucht. Dabei wurde als Tracer I-125 in Form von Natriumiodid verwendet.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 12 dargestellt.

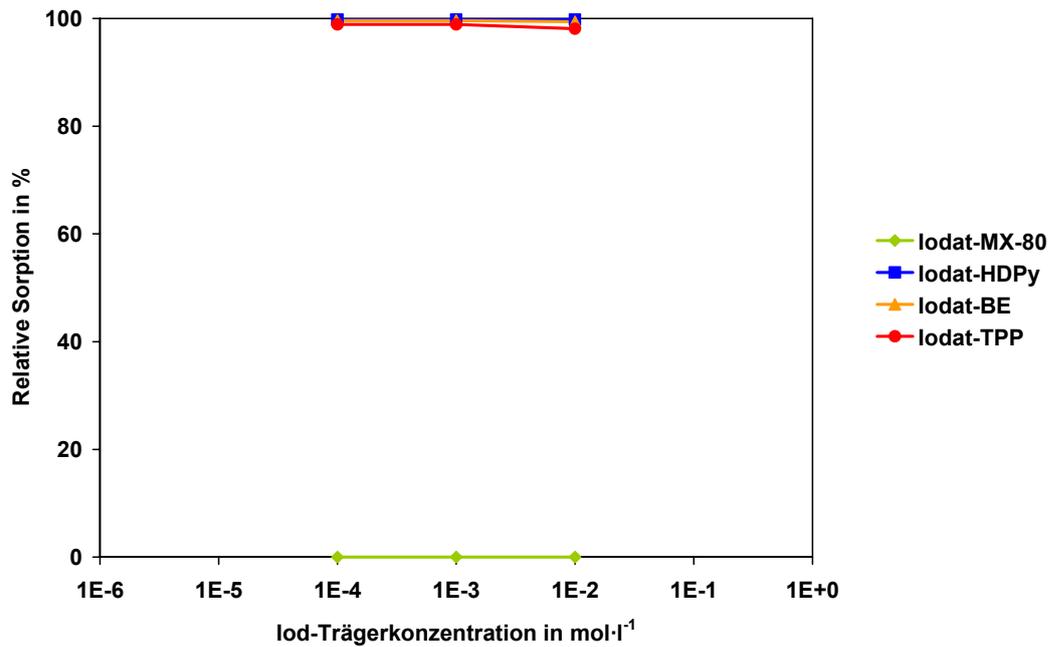


Abbildung 12: Relative Sorption von Iod an MX-80 und an vollbelegten Organotonen mit Kaliumiodat als Trägerlösung

Der unbehandelte Bentonit MX-80 zeigt keine Adsorption.

Die vollbelegten Organotone (MX-HDPy-200%, MX-BE-200% und MX-TPP-150%) haben den in den Lösungen angebotenen Tracer (Natriumiodid) nahezu vollständig sorbiert. Der Wert für die relative Sorption liegt im Durchschnitt bei über 98 %.

Abbildung 13 zeigt einen Vergleich zwischen den Ergebnissen, die in Abb. 12 für den Versuch mit Kaliumiodat als Trägerlösung dargestellt sind, und denen, die aus dem Versuch mit Kaliumiodid als Trägerlösung stammen (vergl. Abb. 11).

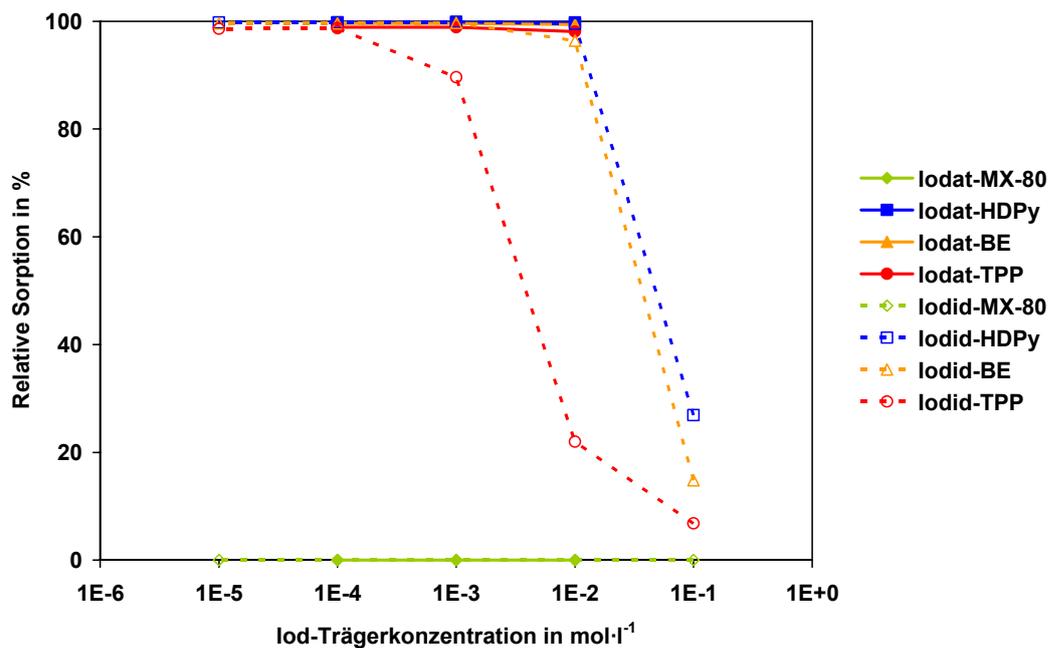


Abbildung 13: Relative Sorption von Iod an MX-80 und Organotonen mit KIO_3 und KI als Trägerlösungen

Für den HDPy- und BE-Bentonit ergeben sich in den betrachteten Konzentrationsbereichen keine Unterschiede in den Werten für die relative Sorption mit Hinsicht auf die verwendete Iodform. Für den TPP-Ton fällt jedoch auf, dass bei 10^{-2} und $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ weniger Tracer vom Ton sorbiert wird, wenn das Träger-Iod in Form von Kaliumiodid zugegeben wird.

3.2. Sorption an teilbelegten Bentonite

3.2.1. Bestimmung mittels Gammaskopie

3.2.1.1 Kaliumiodid als trägerlösung

Die Iodadsorption wurde an MX-80-Bentonit und an teilbelegten Organobentoniten (80 % KAK) mit KI -Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ und $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ und unter Zugabe von I-125 als Tracer untersucht. Die Bestimmung erfolgte mittels Gammaskopie.

Abbildung 14 zeigt die Ergebnisse aus diesem Versuch, wobei die Werte für die relative Sorption in Abhängigkeit von den entsprechenden Konzentrationen aufgetragen sind.

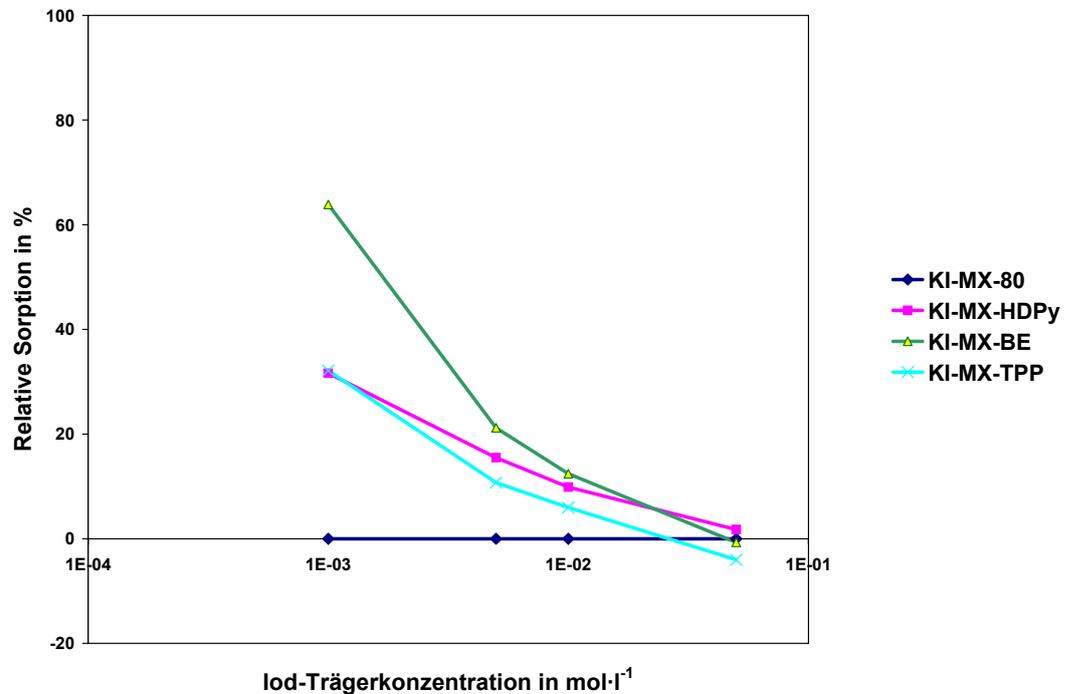


Abbildung 14: Relative Sorption von Iod an MX-80 und teilbelegten Organotonen mit KI als Trägerlösungen

Der unbehandelte Bentonit MX-80 zeigte keine Sorption. Die relative Sorption bei den teilbelegten Bentonite lag bei einer Iodkonzentration in der Ausgangslösung von $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ etwa zwischen 32 und 64 % und nahm mit steigenden Konzentrationen ab.

Der Organobentonit MX-BE-80% sorbierte in der Lösung mit einer Konzentration von $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ doppelt soviel Iod wie MX-HDPy-80% und MX-TPP-80%.

In Tabelle 7 sind die Werte für die relative Sorption der Organobentonite aus diesem Versuch aufgeführt.

Konzentration [mol·l ⁻¹]	Relative Sorption [%]		
	MX-HDPy-80	MX-BE-80	MX-TPP-80
10 ⁻³	31,6 ± 1,3	63,9 ± 2,6	32,1 ± 1,3
5 · 10 ⁻³	15,5 ± 0,6	21,2 ± 0,8	10,7 ± 0,4
10 ⁻²	9,9 ± 0,4	12,4 ± 0,5	5,9 ± 0,2
5 · 10 ⁻²	1,8 ± 0,1	-0,7 ± 0,02	-4,0 ± 0,2

Tabelle 7: Relative Iodsortionen für die teilbelegten Organotone

3.2.1.2 Kaliumiodat als Trägerlösung

Parallel wurde die Iodsortion an MX-80-Bentonit und an teilbelegten Organobentoniten (80% KAK) mit KIO₃-Lösungen in Konzentrationen von 10⁻² mol·l⁻¹ und 10⁻³ mol·l⁻¹ untersucht. Dabei wurde als Tracer I-125 in Form von Natriumiodid verwendet.

Abbildung 15 zeigt die Werte für die relative Sorption von Iod in Abhängigkeit von der Trägerkonzentration.

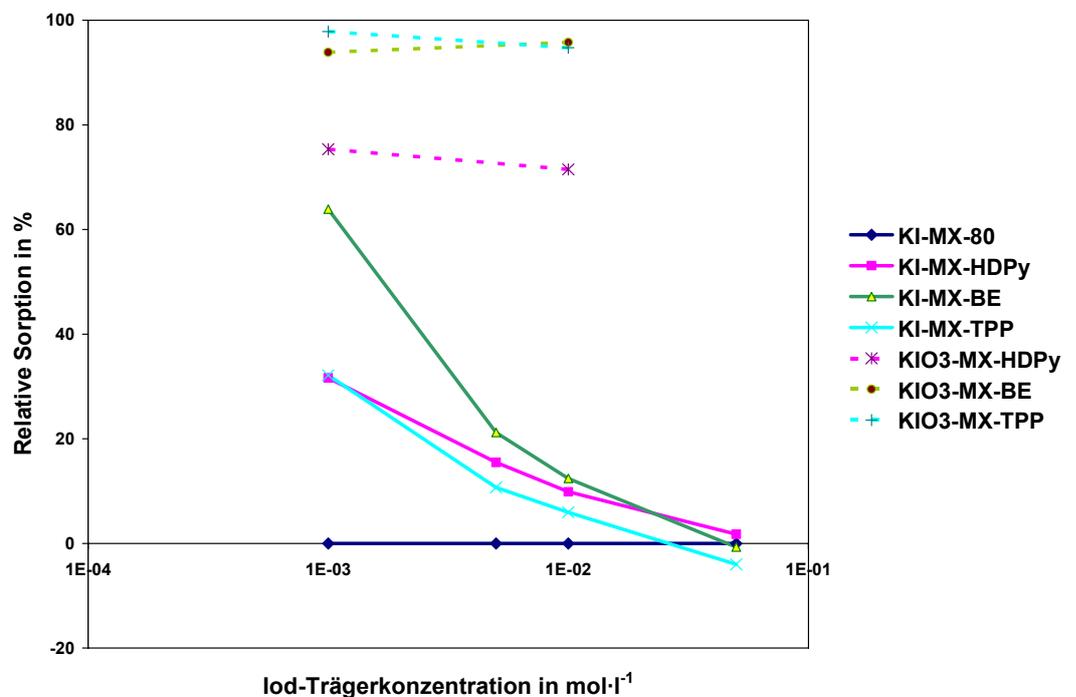


Abbildung 15: Relative Sorption von Iod an MX-80 und Organotonen mit KIO₃ und KI als Trägerlösungen

Die teilbelegten Organotone (MX-BE- und MX-TPP-80%) haben den Tracer aus der Kaliumiodat-Lösung nahezu vollständig (relative Sorption über 94 %) sorbiert. Der Wert für MX-HDPy-80% lag für die Konzentrationen 10^{-2} mol·l⁻¹ bzw. 10^{-3} mol·l⁻¹ bei $71,5 \pm 2,9$ % bzw. $75,4 \pm 3,0$ %. Damit zeigen die Tone ein deutlich anderes Sorptionsverhalten als in den Kaliumiodidlösungen.

3.2.2. Bestimmung mittels Ionenchromatographie

3.2.2.1 Kaliumiodid als Trägerlösung

Die Iodadsorption wurde an MX-80-Bentonit und an teilbelegten Organobentoniten (80% KAK) mit Kaliumiodid-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen ($5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-3}$ und 10^{-3} mol·l⁻¹) untersucht. Die Bestimmung erfolgte mittels Ionenchromatographie. Zusätzlich wurden für Blankproben, die nur Organobentonit und bidestilliertem Wasser enthielten, Chromatogramme aufgenommen

Abbildung 16 und 17 stellen zwei Ionenchromatogramme-Beispiele dar, die restliche Chromatogramme befinden sich im Anhang.

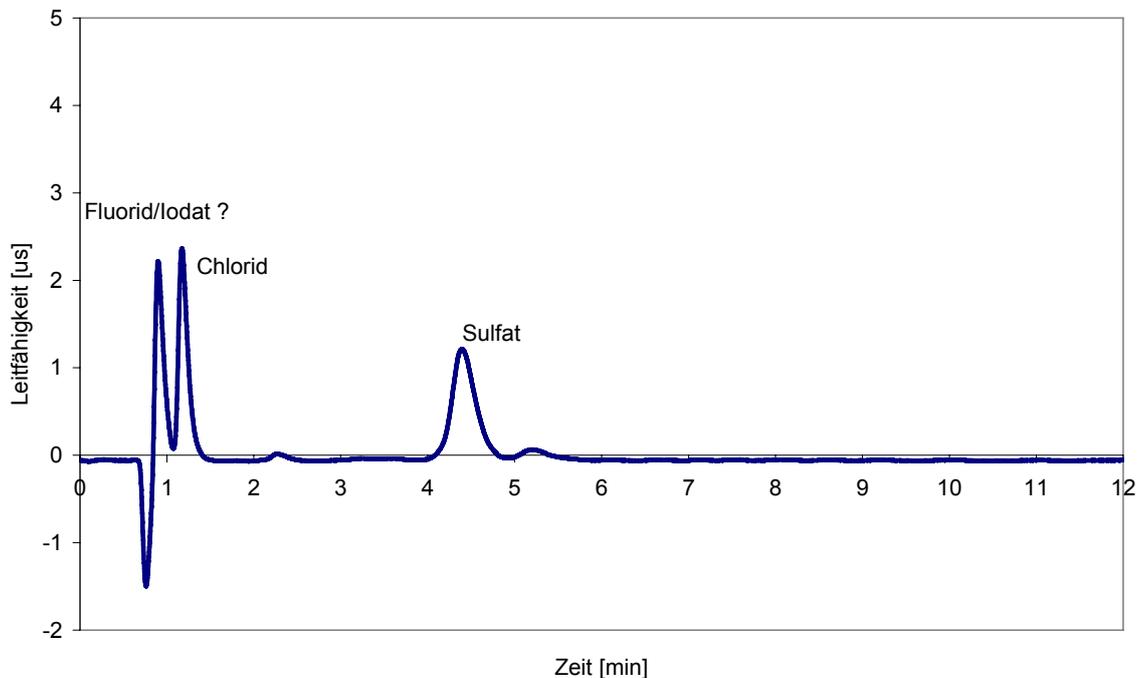


Abbildung 16: Ionenchromatogramm einer Blankprobe (MX-HDPy-80% mit bidestilliertem Wasser)

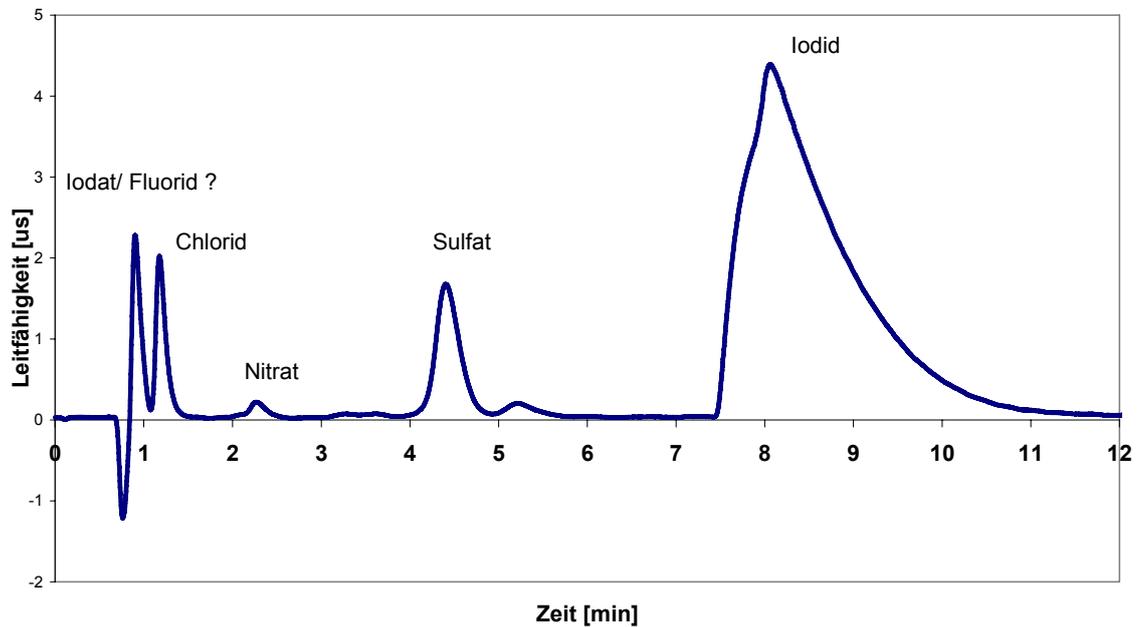


Abbildung 17: Ionenchromatogramm einer Probe in Sorptionslösung (MX-HDPy-80% mit Kaliumiodid-Lösung einer Konzentration von $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)

Aus dem ersten Chromatogramm (Abb. 16) ist zu entnehmen, dass der Organobentonit MX-HDPy-80% Anionen enthielt, die schon durch einfaches Schütteln mit bidestilliertem Wasser desorbiert wurden. Mit Hilfe von Standardproben wurde für jeden Peak das entsprechende Anion identifiziert. Im Fall des ersten Peaks, der im Anschluss an den sog. Wasserdip erscheint, war dies nicht zweifelsfrei möglich, da Fluorid und Iodat fast die gleichen Retentionszeiten besitzen, und daher nicht unterschieden werden können.

Dem zweiten Chromatogramm (Abb. 17) ist zu entnehmen, dass zusätzlich zu den Peaks, die in dem ersten Chromatogramm zu finden sind, ein Iodidpeak bei 8,1 min erscheint. Es fällt auf, dass der erste Peak (Iodat/Fluorid) in den beiden Chromatogrammen nahezu gleich ist.

Die Peakflächen der Iodidpeaks aus den Chromatogrammen wurden ausgewertet und die relativen Sorptionen nach Gleichung (2.4.19) berechnet. In Tabelle 8 sind die Werte für die relative Sorption der Organobentonite aufgeführt. Diese sind in Abbildung 18 in Abhängigkeit von der Konzentration der Sorptionslösung aufgetragen.

Konzentration [mol·l ⁻¹]	Iodid Relative Sorption [%]		
	MX-HDPy-80%	MX-BE-80%	MX-TPP-80%
10 ⁻³	30,4 ± 1,4	62,5 ± 4,61	34,1 ± 1,6
5 · 10 ⁻³	15,2 ± 0,7	25,4 ± 1,3	9,8 ± 0,5
10 ⁻²	8,6 ± 0,4	11,5 ± 0,5	8,1 ± 0,4
5 · 10 ⁻²	5,8 ± 0,3	6,1 ± 0,3	5,6 ± 0,3

Tabelle 8: Relative Iodidsorptionen für die teilbelegten Organotone

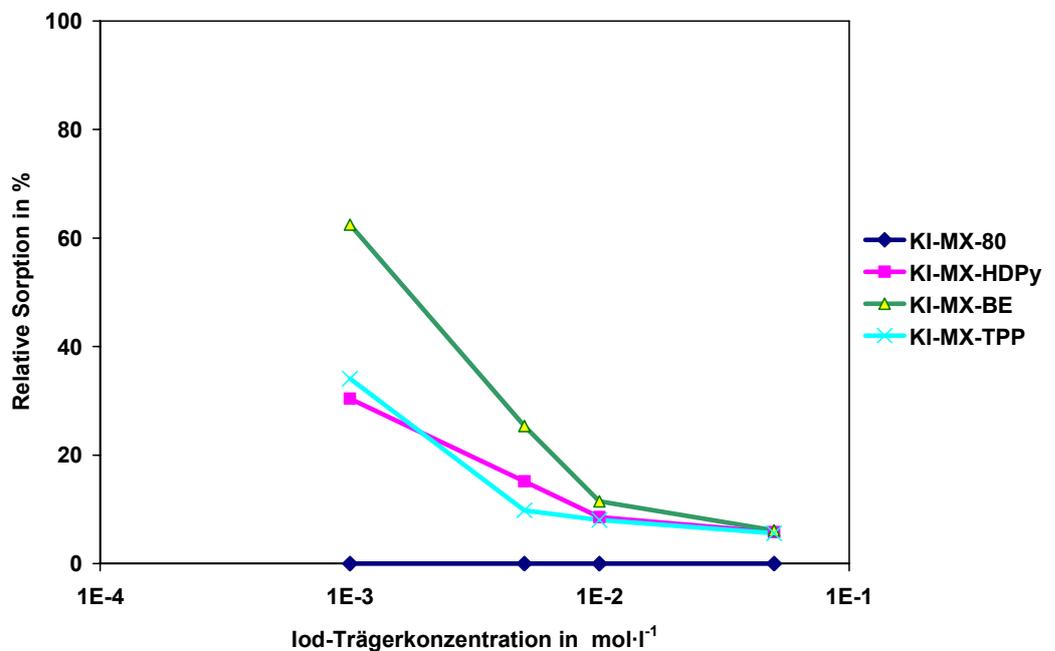


Abbildung 18: Mittels Ionenchromatographie ermittelte Werte für die relative Sorption von Iod an MX-80 und Organotonen mit KI als Trägerlösung

Aus dem Diagramm ist zu entnehmen, dass die relative Sorption mit steigenden Konzentrationen abnahm und dass MX-BE-80% in der Lösung mit der Konzentration 10⁻³ mol·l⁻¹ doppelte sorbierte wie MX-HDPy-80% und MX-TPP-80%. Im höchsten Konzentrationsbereich zeigten die teilbelegten Organotone etwa gleiche relative Sorptionen.

Trägt man die relativen Sorptionen (Tab.7), die aus dem "aktiven" Versuch mit I-125 als Tracer berechnet wurden, gegen solche auf (Tab.8), die sich aus dem

"inaktiven" IC-Versuch ergaben, ist ersichtlich, dass die mit den beiden unterschiedlichen Methoden ermittelten Werte weitgehend übereinstimmen (Abb.19, 20 und 21). Abweichungen ergeben sich beim Vergleich der Ergebnisse für die hohen Iodkonzentrationen, die zu niedrigen Werten für die relative Sorption führen.

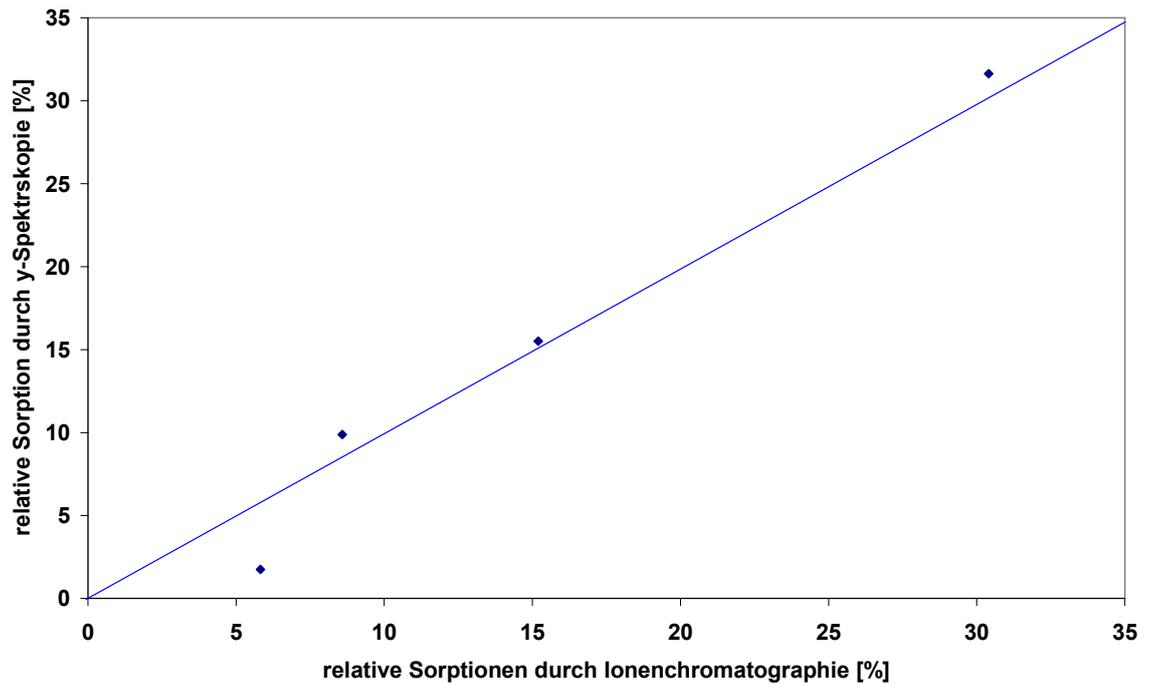


Abbildung 19: Vergleich der mittels γ -Spektroskopie bzw. Ionenchromatographie ermittelte Werte für die relative Sorption von Iod an Organobentonit MX-HDPy-80% mit KI als Trägerlösung

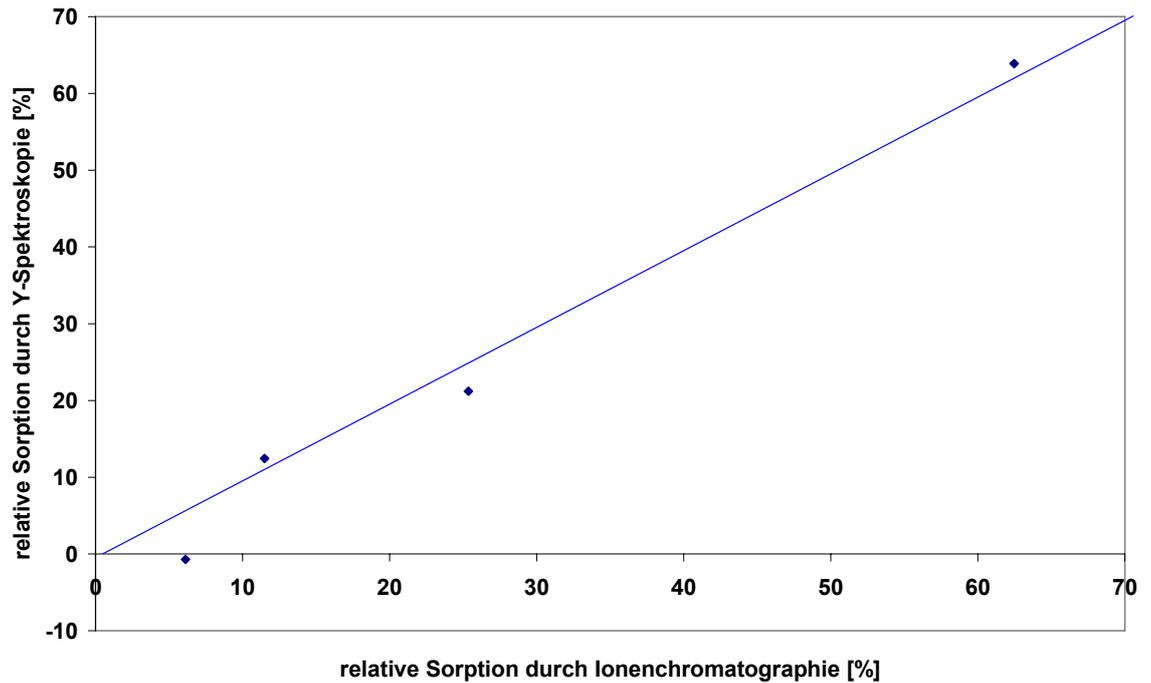


Abbildung 20: Vergleich der mittels γ -Spektroskopie bzw. Ionenchromatographie ermittelte Werte für die relative Sorption von Iod an Organobentonit MX-BE-80% mit KI als Trägerlösung

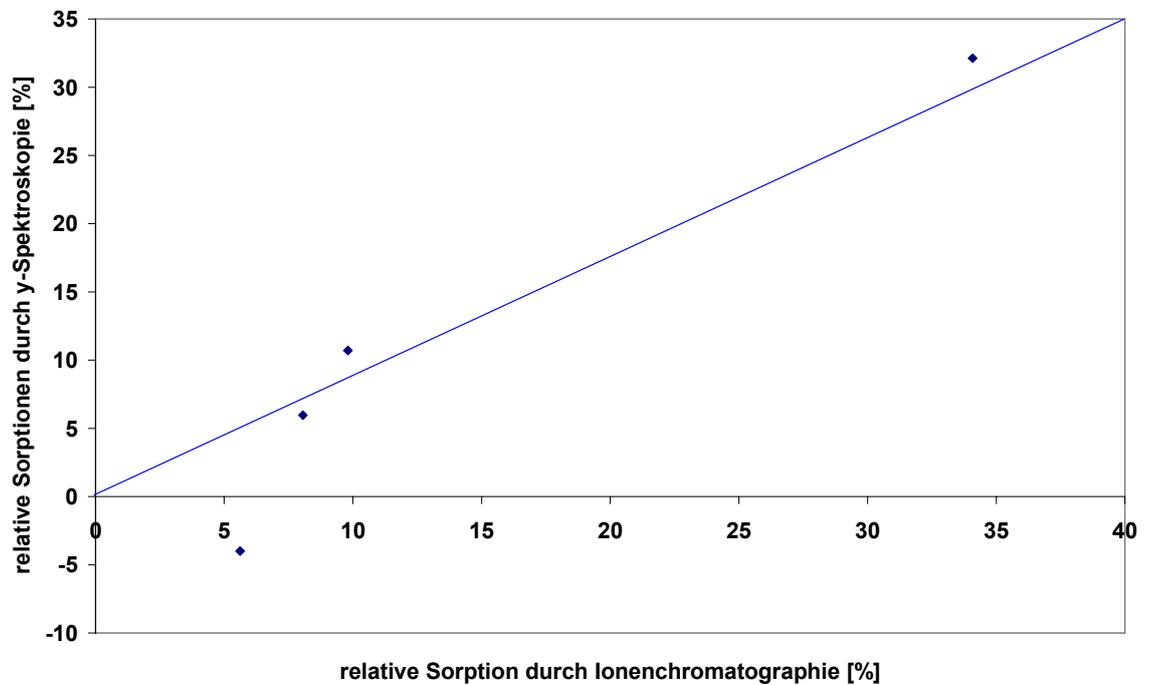


Abbildung 21: Vergleich der mittels γ -Spektroskopie bzw. Ionenchromatographie ermittelte Werte für die relative Sorption von Iod an Organobentonit MX-TPP-80% mit KI als Trägerlösung

3.2.2.1 Kaliumiodat als Trägerlösung

Parallel wurde die Iodadsorption an MX-80-Bentonit und an teilbelegten Organobentoniten (80% KAK) mit KIO_3 -Lösungen in Konzentrationen von $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ und $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ untersucht.

In Tabelle 9 sind die Werte für die relative Sorption aufgeführt.

Konzentration [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]	Iodat Relative Sorption [%]		
	MX-HDPy-80%	MX-BE-80%	MX-TPP-80%
10^{-3}	$-1,3 \pm 0,1$	$0,29 \pm 0,02$	$7,1 \pm 0,5$
10^{-2}	$2,9 \pm 0,2$	$0,62 \pm 0,04$	$0,95 \pm 0,06$

Tabelle 9: Relative Iodadsorptionen für die teilbelegten Organotone

In Abbildung 19 sind, zusätzlich zu den Werten aus Abbildung 18, die relativen Sorptionen für den Parallelversuch mit KIO_3 -Lösungen (Tab. 9) aufgetragen.

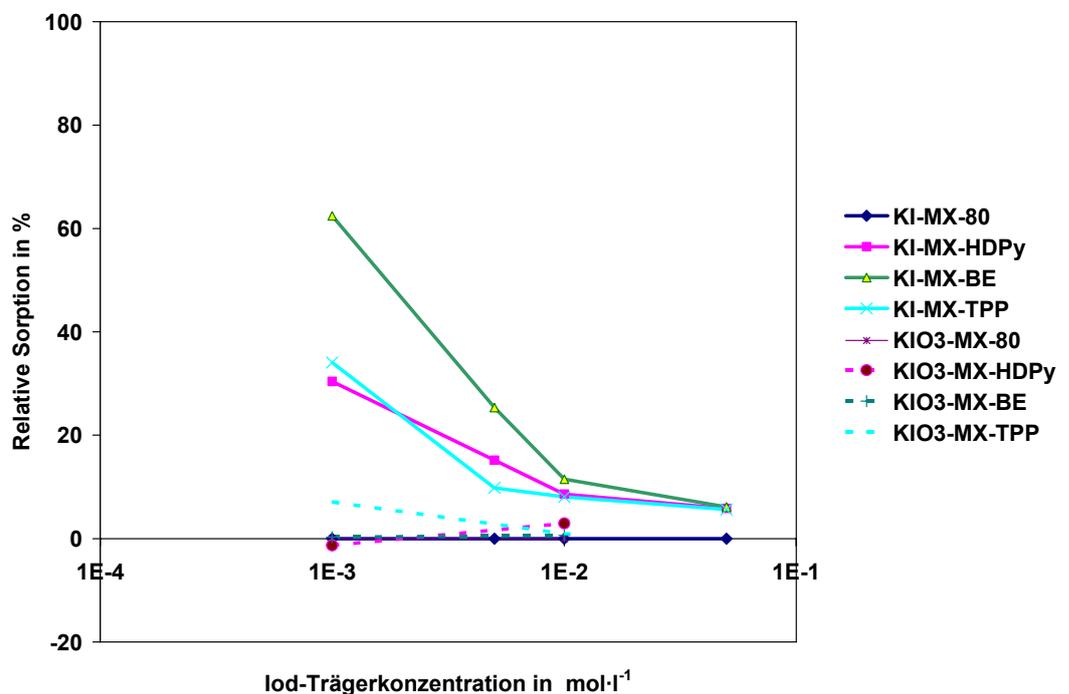


Abbildung 22: Mittels Ionenchromatographie ermittelte Werte für die relative Sorption von Iod an MX-80 und Organotonen mit KIO_3 und KI als Trägerlösung

Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Werten aus den Versuchen mit Kaliumiodid- und Kaliumiodatlösung. Die Iodadsorption aus den KIO_3 -Lösungen

fand nicht statt, bzw. fiel erheblich geringer aus als das bei den KI-Lösungen der Fall war.

3.3. Ergebnisse der Messungen von pH-Werten und Redoxpotential

In Rahmen aller Untersuchungen wurden pH- und Eh-Werten gemessen. In Abbildung 20 sind die Eh-Werte der Proben jeweils gegen die entsprechenden pH-Werte aufgetragen.

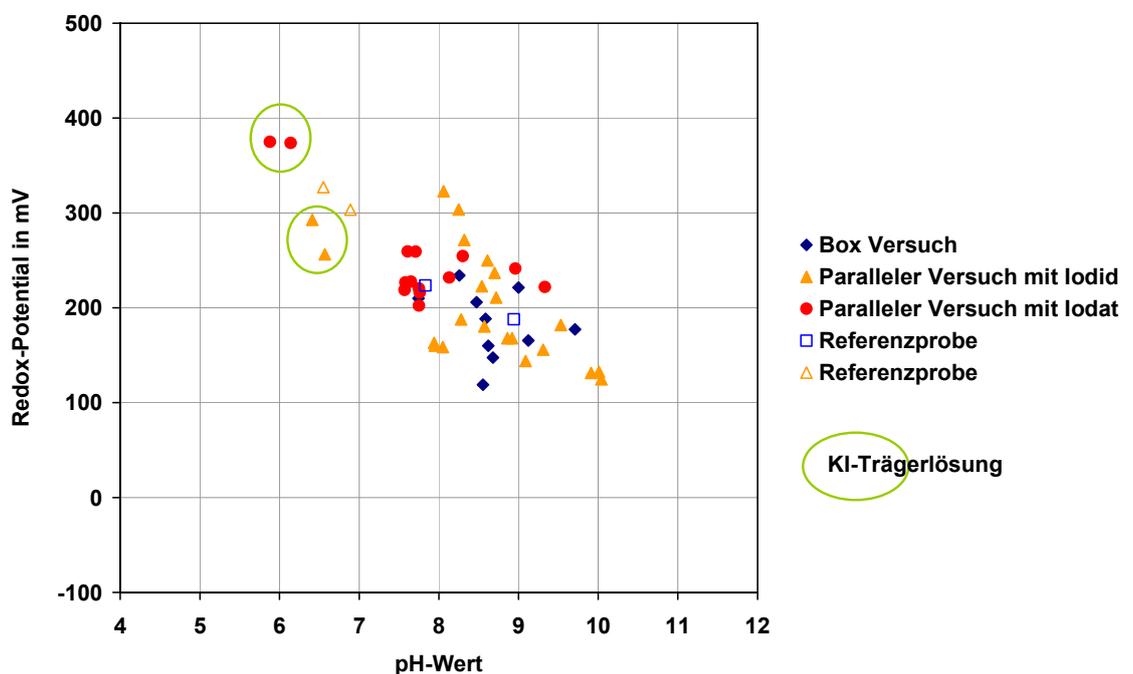


Abbildung 23: Ergebnisse der Bestimmung von pH und Redoxpotential in den Gleichgewichtslösungen von MX-80 und die vollbelegten Organotone

Insgesamt lagen die pH-Werte alle Versuchsglieder im Bereich von pH 7,5 bis 10,2. Die pH-Werte der Trägerlösungen und die der Referenzproben der Versuche an Laboratmosphäre fielen etwas niedriger aus (pH 5,9 bis 6,9). Die Werte für das Redoxpotential lagen für alle untersuchten Proben im Bereich von 100 bis 375 mV.

Abbildung 21 zeigt die Beziehung zwischen Eh- und pH-Werten für die teilbelegten Organotone (80 % KAK).

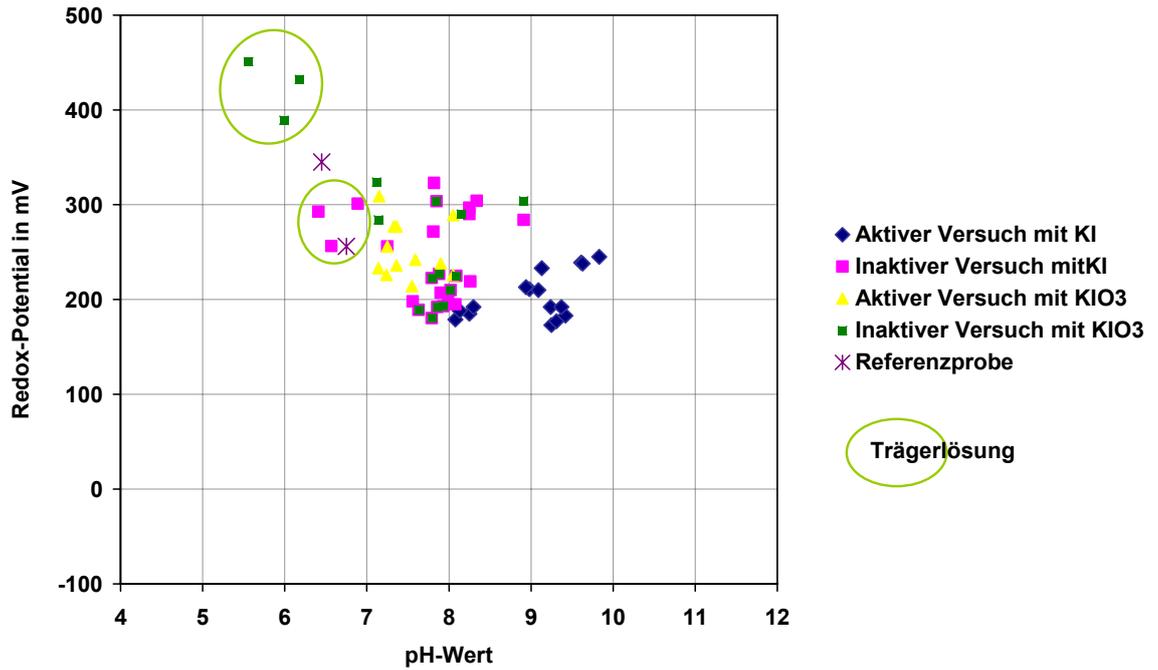


Abbildung 24: Ergebnisse der Bestimmung von pH und Redoxpotential in den Gleichgewichtslösungen von MX-80 und die teilbelegten Organotone

Die Redoxpotential-Werte lagen im Großen und Ganzen im selben Bereich wie die der in Abbildung 20 gezeigten Versuche, nämlich zwischen 150 und 380 mV. Die pH-Werten lagen, ausgenommen die der Trägerlösungen und Referenzproben (pH 5,5 bis 7,0) im Bereich von 7 bis 10, was ebenfalls weitgehend mit den in Abbildung 20 aufgeführten Ergebnissen übereinstimmt.

4. Diskussion und Schlussfolgerung

4.1. Diskussion der Ergebnisse

4.1.1 Vergleich Labor- und Glove Box- Versuche

Beim Vergleich der Ergebnisse des an Laboratmosphäre und des in der Glove Box durchgeführten Versuches ist ersichtlich, dass es bezüglich des Sorptionsverhaltens der untersuchten Organotone gegenüber Iod unter den gegebenen Bedingungen keine Unterschiede gibt.

Die berechneten relativen Sorptionen der vollbelegten Organobentonite für die verwendeten Kaliumiodid-Lösungen stimmen in den beiden Versuchen überein.

Eine gewisse Abweichung ergibt sich für die Werte für MX-TPP-150% in der Lösung mit der Konzentration von $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Diese Abweichung kommt vermutlich dadurch zustande, dass die in der Glove Box für diese Probe ermittelten Werte eine große Schwankung zwischen den einzelnen Parallelen aufwiesen. Ein entsprechend durchgeführter Test ergab keinen signifikanten Unterschied zwischen den Ergebnissen aus den beiden Versuchen.

Auch bei der Messung der pH-Werte und Redoxpotentiale ergab sich eine Übereinstimmung zwischen den Versuchen in Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre. Die Atmosphäre der Glove Box war zwar nicht vollständig sauerstofffrei, konnte jedoch unter den gegebenen Bedingungen (Dichtigkeit der Box, Stabilität der Plexiglas-Frontscheibe) und mit einem leichten Überdruck innerhalb der Box auf einem O_2 -Gehalt von 100-200 pmm betrieben werden. Der verwendete Stickstoff enthielt $< 5 \text{ ppm O}_2$, die entgasten Lösungen hatten noch einen O_2 -Gehalt von $< 0,6 \text{ ppm}$.

Die Bedingungen für das aus den Endlager-Behältern austretende Iod ist nicht zwangsläufig sauerstofffrei, zumindest jedoch sehr sauerstoffarm. Der Sauerstoff-Verbrauch in einem Endlager nach Verschluss hängt von sehr vielen Faktoren ab, weswegen die Prognosen einzelner Untersuchungen sehr stark voneinander abweichen. Die meisten Berechnungen gehen von einem Zeitraum von etwa 100 Jahren aus [z.B. 52], die Werte bewegen sich jedoch in einem Bereich von fast

1000 Jahren bis zu wenigen Tagen [53], wenn der Einfluss von Mikroorganismen mit berücksichtigt wird.

4.1.2 Iodspezies in der Kaliumiodid-Gleichgewichtslösung

Die Iodspezies-Analytik in den Kaliumiodid-Gleichgewichtslösungen wurde mittels Ionenchromatographie durchgeführt.

Wenn die Chromatogramme von den Suspensionslösungen der Blankproben (nur Organoton und bidestilliertes Wasser) mit denen der reinen Trägerlösungen (nur Kaliumiodid und bidestilliertes Wasser) unterschiedlicher Konzentration verglichen werden, ist ersichtlich, dass der erste Peak, der nach dem Wasserdip erscheint, nicht von der Trägerlösung beeinflusst wird. Vielmehr erscheint er sehr deutlich in der Lösung der Blankprobe, was nahelegt, dass es sich um eine Verunreinigung aus dem Organoton handelt.

Bei dem Peak kann es sich aufgrund seiner Lage, d.h. seiner Retentionszeit, sowohl um Fluorid, wie auch um Iodat handeln. Der Fluoridpeak erscheint in der Referenzlösung (Abb. 26) nach 0,8 Minuten, der Iodatpeak (Abb. 25) nach 0,87 Minuten.

Da nicht anzunehmen ist, dass bei Zimmertemperatur, den verwendeten Einwirkungszeiten von wenigen Tagen und bidestilliertem Wasser als Lösungsmittel nennenswerte Mengen an Fluorid aus dem Kristallgitter des Tons gelöst werden können, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Substanz, die den Peak verursacht, um eine Verunreinigung aus den verwendeten Organokationen handelt. Dies gilt sowohl für den HDPy- wie auch den BE-Bentonit. Die Gleichgewichtslösung von TPP-Bentonit weist an dieser Stelle keinen Peak auf.

Ob der Peak durch Fluorid oder Iodat verursacht wird, lässt sich mit dieser Methode nicht zweifelsfrei klären. Geht man jedoch davon aus, dass es sich um Iodat handelt, zeigt sich bei der Auswertung nach einem Vergleich der beiden Peakflächen, dass der Beitrag des Iodatpeaks zum Gesamtiodgehalt der Lösung vergleichsweise gering ist: bei praktisch allen Proben liegt der Anteil unter 1 %. Ausnahmen bilden lediglich MX-HDPy-80% und MX-BE-80%, jeweils bei einer Lösungskonzentration von $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (vergl. Tab. 10). Das bedeutet, dass der

Fehler, der entstehen würde, wenn nur der Beitrag von Iodid in der Sorptionslösung berücksichtigt wird, vergleichsweise gering wäre.

Konzentration [mol·l ⁻¹]	Berechnete Iodid-Massenanteil [ppm]		
	MX-HDPy-80%	MX-BE-80%	MX-TPP-80%
10 ⁻³	95,0 ± 3,0	51,2 ± 2,9	89,9 ± 2,9
5·10 ⁻³	481,7 ± 4,9	423,8 ± 14,9	512,1 ± 14,9
10 ⁻²	1029,7 ± 29,9	997,0 ± 29,0	1035,8 ± 29,6
5·10 ⁻²	5603,1 ± 149,1	5585,0 ± 147,8	5615,3 ± 149,1

Tabelle 10: Berechnete Massenanteile für Iodid in der Gleichgewichtslösungen

Konzentration [mol·l ⁻¹]	Berechnete Iodat-Massenanteil [ppm]		
	MX-HDPy-80%	MX-BE-80%	MX-TPP-80%
10 ⁻³	4,2 ± 0,3	1,1 ± 0,4	0,5 ± 0,4
5·10 ⁻³	12,3 ± 3,5	2,8 ± 1,9	2,3 ± 1,9
10 ⁻²	18,7 ± 3,6	5,6 ± 3,8	3,8 ± 3,8
5·10 ⁻²	84,4 ± 18,0	20,3 ± 18,1	24,6 ± 19,1

Tabelle 11: Berechnete Massenanteile für Iodat in der Gleichgewichtslösungen

Mit der Gammaspektroskopie kann man keine Spezies auseinanderhalten. Der Vergleich der Ergebnisse der beiden Methoden (IC und Gammaspektroskopie) hat aber gezeigt, dass die Ergebnisse der relativen Iod- bzw. Iodidsorption bei niedrigen Konzentrationen übereinstimmen (Abb. 19, 20 und 21). Dies ist auch ein Hinweis, dass das nicht von den Organotonen sorbierte Iodid bzw. das Iodid, das in der Gleichgewichtslösung bleibt, nicht in eine andere Form transformiert wurde. Dieser Hinweis ist jedoch nicht ausreichend, um eine Umwandlung auszuschließen.

4.1.3 Einfluss die Speziesverteilung auf die Iod sorption an Organotonen

Beim Vergleich der Ergebnisse der Versuche, die mit Kaliumiodat bzw. Kaliumiodid als Trägerlösung durchgeführt wurden, fällt auf, dass es einen deutlichen Unterschied im Sorptionsverhalten der Organotone gibt.

Bei den Gammaskopie-Messungen zeigte sich bereits, dass der Tracer, der immer in Form von Natriumiodid zugegeben wurde, von den Organotonen in Anwesenheit von Kaliumiodat als Trägerlösung wesentlich besser sorbiert werden konnte (Abb. 15), als wenn Kaliumiodidlösung in den entsprechenden Konzentrationen zugegeben wurde. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Organobentonite Iod bevorzugt als Iodid sorbieren.

Auch in den IC-Versuchen war eine deutliche Bevorzugung von Iodid gegenüber Iodat erkennbar. Wenn KIO_3 als Trägerlösung verwendet wurde, lagen die Werte für die relative Sorption erheblich niedriger, als wenn das Iod in Form von KI angeboten wurde (Abb.22).

Diese Ergebnisse passen auch zu den von Behnen [54], bei denen die Organotone das Iodid wegen seiner Größe und seiner niedrigen Hydratisierungsenergie bevorzugt gegenüber Chlorid und Selenit u. a. aufnahmen.

4.2. Schlussfolgerung

In Bezug auf das Sorptionsverhalten der untersuchten Organotone gegenüber Iod erscheint es nicht notwendig, Batchversuche unter Stickstoffatmosphäre durchzuführen. Die Ergebnisse der Versuche in Laboratmosphäre sind somit übertragbar.

Die Organotone bevorzugen Iodid und zeigen geringe Sorptionaffinität gegenüber Iodat

Die Annahme, dass Iod im Batchversuch unter den atmosphärischen Bedingungen im Labor als Iodid vorliegt, lässt sich nicht zweifelfrei validieren. Iodid liegt in den Suspensionen in über 99% vor. Ausnahmeweise machte das Iodat bei HDPy-MX-80% und HDPy-BE-80% bei einer Konzentration $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ca. 4 bzw. ca. 2% vom Gesamtiodgehalt aus. Um für diese Proben die verbleibende Unsicherheit hinsichtlich der Speziation auszuräumen, müsste auf eine andere Bestimmungsmethode zurückgegriffen werden, z.B. eine Kopplung von IC und ICP-MS.

Literaturverzeichnis

- [1] Cotton, F. A., Wilkinson, G. (1985): Anorganische Chemie, 4. Auflage, Übers. Von Heinz, P. Fritz; VCH, Weinheim.
- [2] Johanson, K. J. (2000): Iodine in Soil. SKB, Technical Report TR-00-21.45 S.
- [3] Roussel-Debet, S.; Colle, C. (2005): Comportement de radionucléides (Cs, I, Sr, Se, Tc) dans le sol: proposition de valeurs de Kd par défaut. Radioprotection Vol. 40, n° 2, 203-229.
- [4] Fuge, R.; Johnson, C. C. (1986): The Geochemistry of Iodine- a review. Environmental Geochemistry and Health 8, 31-54.
- [5] Lieser, K. H.; Steinkopff, Th. (1989): Chemistry of Radioactive Iodine in the Hydrosphere and in the Geosphere. Radiochimica Acta 46, 49-55.
- [6] Seewald, H. (1986): Gleichzeitige Bestimmung von Chlorid-, Bromid-, Iodid und Borspuren sowie Iodspeziesanalyse in Wässern durch massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse. Diss. Universität Regensburg, 171 S.
- [7] Aldahan, A.; Kekli, A., Possnert, G. (2006): Distribution and sources of I-129 in rivers of the Baltic region. Journal of Environmental Radioactivity 88, 49-73.
- [8] Lieser, K. H. (1991): Einführung in die Kernchemie; 3. Auflage, VCH, Weinheim, 771 S.
- [9] Seelmann-Eggebert, W.; Pfennig, G.; Münzel, H.; Klewe-Nebenius, H. (1981): Karlsruher Nuklidkarte, Gersbach Verlag; 5. Auflage.
- [10] Fachverband für Strahlenschutz e. V. (1981): Inkorporationsüberwachung auf Iod, FS-81-21 AKI.
- [11] Underwood, E. J. (1977): Trace Elements in Human and Animal Nutrition. Academic Press, New York, 281-322.

-
- [12] AkEnd. (2002) Auswahlverfahren für Endlagerstandorte: Empfehlungen des AkEnd- Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte. Köln, 260 S.
- [13] Stierstadt, K. (2006): Atommüll- Wohin damit? WGV Verlag, Weinheim, 223 S.
- [14] Bröskamp, H.; Brammer, K.-J.; Graf, R. (2004): Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland. Abfallaufkommen und Endlagerverfügbarkeit aus EVU-Sicht. atw 49, 4, 248-256.
- [15] Müller-Hoeppe, N.; Lerch, Chr.; Jobmann, M.; Filbert, W. (2005): Gegenüberstellung erforderlicher Zwischenlagerzeiten und des Flächenbedarfs für Endlagerung hochradioaktiver Abfälle und ausgedienter Brennelemente in verschiedenen Wirtsgesteinen. atw, 50 (8/9), 510-515.
- [16] SKB-Broschüre (2003),
<http://www.skb.se/upload/publications/pdf/Djupfor eng.pdf>
- [17] Jasmund, K.; Lagaly, G. (1993): Tonminerale und Tone. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 490 S.
- [18] Müller-Vonmoos M.; Kohler, E. E. (1993): Geotechnik und Entsorgung. In Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt (ed. K. Jasmund and G. Lagaly), Steinkopff Verlag, 312-357.
- [19] Hoffmann, H.(2003): Einfluss konzentrierter Salzlösungen auf die physiko-chemischen Eigenschaften quellfähiger Tonminerale. Diss. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 141 S.
- [20] Madson, F. T. (1998): Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. Clay Minerals 33, 109-129.
- [21] Pusch, R.; Kasbohm, J.; Pacovsky, J.; Cechova, Z. (2007): Are all smectite clays suitable as "buffers"?, Physics and Chemistry of the Earth 32, 116-122.

-
- [22] Bucher, F.; Müller-Vonmoos, M. (1988): Bentonit als technische Barriere bei der Endlagerung hochradioaktiver Abfälle. In: M. Müller-Vonmoos (Hrsg.) Tonmineralogie und Bodenmechanik, (Mitteilungen des Instituts für Grundbau und Bodenmechanik, ETH Zürich, Band 133), 51-64
- [23] Bourg, J. C.; Bourg, A. C. M.; Sposito, G. (2003): Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite: a critical review, *Journal of Contaminant Hydrology* 61, 293-302.
- [24] Bauer, A.; Schäfer, T.; Dohrmann, R.; Hoffmann, H. (2001): Smectite stability in acid salt solutions and the fate of Eu, Th and U in solution, *Clay Minerals* 36, 93-103.
- [25] F. Hagelberg (1999): Ionenadsorption an Alkylammonium-montmorilloniten. Diss. Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 113 S.
- [26] Stockmeyer, M. R. (1993): Organophile Bentonite als Komponente in Deponiebarriere-Systemen. Inst. f. Geotechnik, ETH Zürich, Bd.202, 91 S.
- [27] Wiedemann, H.U. (1995): Organo-Tone in der Abfalltechnik. Erich Schmidt Verlag, Berlin, 197 S.
- [28] Muramatsu, Y., Uchida, S. Sriyotha, P., Sriyotha, K. (1990): Some Considerations on the Sorption and Desorption Phenomena of Iodide and Iodate on Soil, Water, Air and Soil Pollution 49, 125-138.
- [29] Gu, B.; Schulz, R. (1990): Anion retention in soil: application to reduce migration of buried technetium and iodine, A review. Rapport NUREG-CR-5464, U. S. Nuclear Regulatory Commission.
- [30] Sheppard, M. I.; Hawkins, J. L. (1995): Iodine and microbial interactions in an organic soil, *J. Environ. Radioactiv.* 70, 21-27.
- [31] Bors, J.; Dultz, S.; Riebe, B. (1998): Cation and anion sorption capability of organophilic bentonite. *Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 506*, 297-304.

-
- [32] Bors, J., Dultz, S., Riebe, B. (1999): Retention of Radionuclides by Organophilic Bentonite. *Engineering Geology*, 54, 195-206.
- [33] Riebe, B., Bors, J., Dultz, S. (2001): Retardation capacity of organophilic bentonite for anionic fission products. *J. Contaminant Hydrology* 47, 255-264.
- [34] Riebe, B., Bunnenberg, C., Dultz, S. (2005): Einsatz von Organokationen als Adsorber für problematische Anionen in geotechnischen Barrieren. Abschlussbericht zum BMWA-Projekt 02 E 9481, Zentrum f. Strahlenschutz u. Radioökologie, Universität Hannover, 90 S.
- [35] Riebe, B., Dultz, S., Bunnenberg, C. (2007): Influence of temperature pre-treatment and high-molar saline solutions on the adsorption capacity of organo-clay minerals. *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 581-587.
- [36] Jeschke, F. (2007): Einfluss von Gammastrahlung auf die Sorptionsfähigkeit von Organokationen für Iod. Dip. Arb., Leibniz Universität, Hannover, 113 S.
- [37] NAGRA (1997): Anwendung von Ton: vom Lehmziegel bis zum Endlager. Broschüre, NAGRA informiert Nr. 31, 23 S.
- [38] Scheffer, F.; Schachtschabel, P. (2002): Lehrbuch der Bodenkunde, 15. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag. Heidelberg, 593 S
- [39] Roman, S. K.; Jeitner, T. M.; Hancock, R.; Cooper, W. A.; Rideout, D. C.; Delikatny, E. J. (1997): Induction of magnetic resonance-visible lipid in a transformed human breast cell line by tetraphenylphosphoniumchloride. *Int. J Cancer* 73, 570-579.
- [40] Schwunger, M. J. (1996): Lehrbuch der Grenzflächenchemie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 352 S.
- [41] Wedler, G. (1970): Adsorption. Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 224 S.

-
- [42] Vogt, H.; Schultz, H. (1992): Gröndzüge des praktischen Strahlenschutzes. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 428 S.
- [43] Michel, R.; Kirchhoff, K. (1999): Nachweis-, Erkennungs- und Vertrauensgrenzen bei Kernstrahlungsmessungen, Fachverband für Strahlenschutz e.V., Publikationsreihe Fortschritte im Strahlenschutz, TÜV-Verlag, Köln, 157 S.
- [44] Otto, M. (2000): Analytische Chemie. Zweite, vollständig Überarbeitete Auflage. WILEY-VCH, Weinheim, 670 S.
- [45] Cammann, K. (2001): Instrumentelle Analytische Chemie, Verfahren Anwendungen Qualitätssicherung, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 677 S.
- [46] Skoog, D. A.; Leary, J. J. (1996): Instrumentelle Analytik. Grundlagen Geräte, Anwendungen, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 898 S.
- [47] Viehweger, H. K. (2001): Praktikum der Ionen-chromatographie Eine Einführung, Metrohm Ionenanalytik, Herisau, Schweiz, 160 S.
- [48] Jensen, D.; Weiß, J. (1994): Grundlagen der Ionenchromatographie Stationäre Phasen, Trennmechanismen, Detektion und Anwendungsbeispiele, Dionex GmbH, Idstein, 63 S.
- [49] DIN 32 645 (1994): Nachweis-, Erfassung- und Bestimmungsgrenze, Ermittlung unter Wiederholbedingungen Begriffe, Verfahren, Auswertung
- [50] DIN 38 402 Teil 51 (1986): Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrensgrößen (A 51)
- [51] Schmidt, A. (1998): Iod-129 und stabiles Iod in Umweltproben- Qualitätskontrolle von Analysemethoden und Untersuchungen zur Radioökologie und zur retrospektiven Dosimetrie. Diss., Universität Hannover, 232 S.

-
- [52] Wersin, P.; Johnson, L. H.; Schwyn, B.; Berner, U.; Curti, E. (2003): Redox conditions in the near field of a repository for SF/HLW and ILW in Opalinus Clay. NAGRA Technical Report 02-13, 42 S.
- [53] Yang, C.; Samper, F. J.; Molinero, J.; Bonilla, M. (2005): Modelling microbially-mediated consumption of oxygen trapped in voids of a potential repository after backfilling at Äspö site. Estudios de la Zona No Saturada del Suelo Vol VII, 289-294.
- [54] Behnsen, J. G. (2007): Anionenkonkurrenz und Anionenselektivität bei der Sorption von Radionukliden durch Organotone. Diss., Leibniz Universität Hannover, 123 S.

Anhang

A.1 Berechnung der Unsicherheiten für die Batchversuche

Die Unsicherheit der Sorption lässt sich nach Gln. 2.3.5 berechnen:

$$\left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2 = 2 \cdot \left(\frac{\Delta A_0}{A_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_P}{A_P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_P}{V_P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{ges}}{V_{ges}}\right)^2$$

wobei:

S : relative Sorption

A_0 : Aktivität der Referenzprobe bzw. des zugesetzten Tracers im Elektrolyten in Impulse pro Sekunde

A_P : Aktivität der Probe in Impulse pro Sekunde

V_P : Probevolumen in ml

V_{ges} : Gesamtvolumen in ml

Die Unsicherheit in der Aktivität der Probe setzt sich dabei wieder aus mehreren Unsicherheiten zusammen (Gln. 2.3.6):

$$\left(\frac{\Delta A_P}{A_P}\right)^2 = \left(\frac{\Delta Z_D}{Z_D}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M_{Tara}}{M_{Tara}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M_{Ton}}{M_{Ton}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_P}{V_P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{Tr}}{V_{Tr}}\right)^2$$

Z_D : Zählrate der Probe in Impulse pro Sekunde

M_{Tara} : Tara der Zentrifugenröhrchen in g

M_{Ton} : Masse des Tons in g

V_P : Probevolumen in ml

V_{Tr} : Volumen der Tracer-Lösung in ml

Für alle diese Größen wurden die Unsicherheiten einzeln bestimmt.

Die Genauigkeit des Detektors ist abhängig von der Aktivität der Probe. Je geringer die Zählrate ist desto schlechter wird das Signal/Rausch-Verhältnis und umso größer wird die Unsicherheit. Eine Probe mit niedriger Aktivität (ca. 1 cps) wird 10mal im Detektor gemessen und anschließend Mittelwert und maximale Abweichung bestimmt.

$$\bar{Z}_D = 1,05 \text{ cps}; \Delta Z_D = 0,04 \text{ cps}$$

Daraus ergibt sich für die relative Unsicherheit:

$$\frac{\Delta Z_D}{Z_D} = \frac{0,0397857}{1,045} = 0,04$$

M_{Tara} und M_{Ton} wurden mit der gleichen Waage bestimmt, daher wurden ihre Unsicherheiten als gleiche angesehen. Eine Probe wurde 10-mal gewogen und Mittelwert und maximale Abweichung bestimmt.

$$\bar{M} = 0,49987 \text{ g}; \Delta M = 0,00137 \text{ g};$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{0,00137}{0,49987} = 0,0027$$

Um die Unsicherheit von V_p zu bestimmen wurde mit einer Pipette 10mal 1 ml bidestilliertes Wasser pipettiert und gewogen. Für Mittelwert und maximale Abweichung ergaben sich:

$$\bar{V}_p = 0,997 \text{ ml}; \Delta V_p = 0,003 \text{ ml}$$

Somit ergibt sich für die Unsicherheit:

$$\frac{\Delta V_p}{V_p} = \frac{0,003}{0,997} = 0,003$$

In gleicher Weise wurde die Unsicherheit von V_{Tr} ermittelt. Mit einer Pipette wurden 10mal 0,1 ml bidestilliertes Wasser pipettiert und gewogen. Für Mittelwert und maximale Abweichung ergaben sich:

$$\bar{V}_{Tr} = 0,099 \text{ ml}; \Delta V_{Tr} = 0,002 \text{ ml}$$

Somit ergab sich für die Unsicherheit:

$$\frac{\Delta V_{Tr}}{V_{TR}} = \frac{0,002}{0,099} = 0,02$$

Das Gesamtvolumen setzt sich aus dem Tracer-Volumen ($V_{Tr} = 0,1$ ml), dem Volumen der KI-Lösung ($V_{KI} = 1$ ml) und dem Volumen des bidestillierten Wassers ($V_{bi} = 9$ ml) zusammen. Für die Unsicherheit von V_{ges} gilt nach Gln. 2.3.7:

$$\frac{\Delta V_{ges}}{V_{ges}} = \frac{\sqrt{(\Delta V_{Tr})^2 + (\Delta V_{KI})^2 + (\Delta V_{bi})^2}}{\bar{V}_{Tr} + \bar{V}_{KI} + \bar{V}_{bi}}$$

Um die Unsicherheit von V_{KI} zu ermitteln, wurden 10-mal 1 ml der KI-Lösung abgefüllt und gewogen.

$$\bar{V}_{KI} = 1,0015 \text{ ml}; \Delta V_{KI} = 0,003 \text{ ml}$$

Die Unsicherheit von V_{bi} wird analog bestimmt, 10mal werden 9 ml Wasser gewogen und Mittelwert und Abweichung bestimmt:

$$\bar{V}_{bi} = 9,001634 \text{ ml}; \Delta V_{bi} = 0,003431 \text{ ml}$$

Die gesamte Unsicherheit von V_{ges} ergab sich dann aus:

$$\frac{\Delta V_{ges}}{V_{ges}} = \frac{\sqrt{(\Delta V_{Tr})^2 + (\Delta V_{KI})^2 + (\Delta V_{bi})^2}}{\bar{V}_{Tr} + \bar{V}_{KI} + \bar{V}_{bi}} = \frac{\sqrt{(0,002)^2 + (0,003)^2 + (0,003)^2}}{9,00163 + 1,0015 + 0,099} = 0,0004$$

Für die Unsicherheit der Sorptionsmessung ergab sich demnach

$$\left(\frac{\Delta S}{S}\right) = \sqrt{\left(\frac{\Delta A_P}{A_P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_P}{V_P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{ges}}{V_{ges}}\right)^2} = \sqrt{(0,0004)^2 + (0,003)^2 + (0,04)^2} = 0,0401$$

A.2 Berechnung der Charakteristischen Grenzen für die Gammaskopie

Die eingesetzten γ -Aktivitäten waren in den meisten Fällen so hoch, dass der Messbereich weit oberhalb der Nachweisgrenze lag. Lediglich bei fast vollständigen Sorptionen bewegten sich die Aktivitäten teilweise im Bereich der Nachweisgrenze. Erkennungs- (x^*) und Nachweisgrenze (η^*) lassen sich gemäß die Gln. 2.3.1 Und Gln. 2.3.2 Berechnen (vergl. Kap 2.3.2):

$$x^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) \text{ und } \eta^* = x^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(\eta^*)$$

Wobei $\tilde{u}(0)$ ist die Standardunsicherheit des Nulleffektes, $k_{1-\alpha}$ und $k_{1-\beta}$ werden aus entsprechenden Tabellen entnommen. Für gewählte Wahrscheinlichkeiten $\alpha = \beta = 5\%$ und $\gamma = 95\%$ ergeben sich $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = 1,654$.

Die Charakteristischen Grenzen liegen somit bei:

$$x^* = 0,47 \text{ Impulse pro Sekunde und } \eta^* = 0,94 \text{ Impulse pro Sekunde.}$$

A.3 Kalibrierung, Auswertung und Bestimmung von Verfahrenskenngrößen bei der IC-Messungen

Für die Kalibrierung der Bestimmung durch Ionenchromatographie wurden zwei Stammlösungen mit bekannten Konzentrationen (Massenanteile) der Ionen F^- , IO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} und I^- , die einer enthielt F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} und I^- , die andere IO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} und I^- .

Aus diesen Stammlösungen wurden 6 Verdünnungen von 1:100 bis 1:10 hergestellt. Von allen Standards wurden jeweils Chromatogramme von 15 min Dauer aufgenommen, die Chromatogramme wurden von der Gerätesoftware automatisch integriert und z. T. die Integrationsgrenzen von Hand korrigiert. Die Abbildung 25 und 26 stellten Beispiele dafür dar.

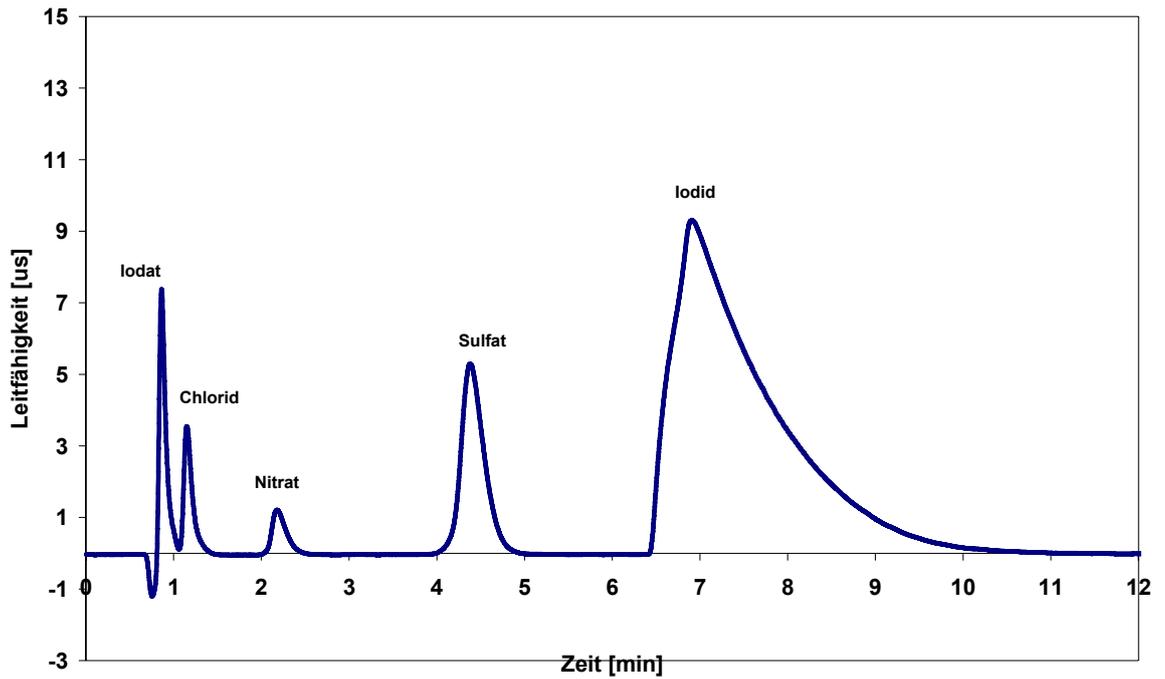


Abbildung 25: Ionenchromatogramm eines Standards: ($\text{IO}_3^- = 10$ ppm, $\text{Cl}^- = 2$ ppm, $\text{NO}_3^- = 2$ ppm, $\text{SO}_4^{2-} = 10$ ppm, und $\text{I}^- = 200$ ppm)

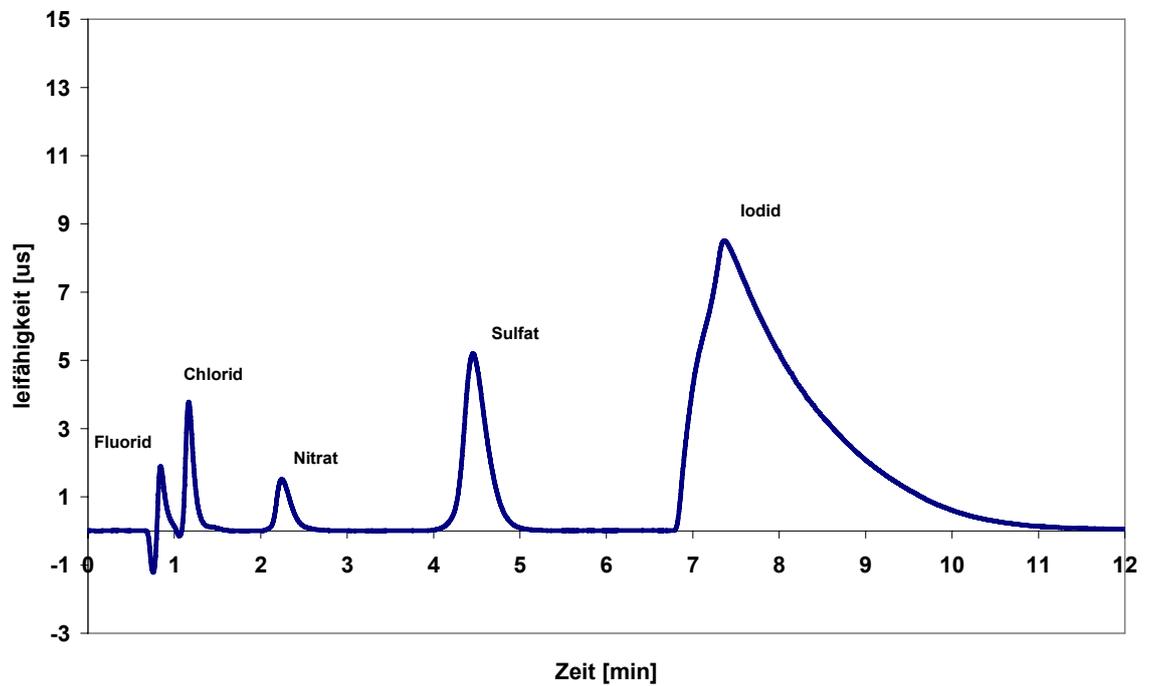


Abbildung 26: Ionenchromatogramm eines Standards: ($\text{F}^- = 1$ ppm, $\text{Cl}^- = 2$ ppm, $\text{NO}_3^- = 2$ ppm, $\text{SO}_4^{2-} = 10$ ppm, und $\text{I}^- = 200$ ppm)

In den folgenden Tabelle sind die Werte der Verfahrenskenngrößen angegeben, die nach den Gleichungen (2.4.9) - (2.4.15) für Iodid und Iodat berechnet wurden (vergl. Kap. 2.4.3).

Die Standardgehalte an Iodid und Iodat wurden gegen die Peakflächen der entsprechenden Standardproben aufgetragen und dabei eine lineare Regression durchgeführt (Abbildungen 27 und 28).

Steigung (b_{yx})	
[$\mu\text{S/cm s}$]/(mg/kg)	122560
Reststandardabweichung (S_y)	
[$\mu\text{S/cm s}$]	154837
Achsenabschnitt (a)	
[$\mu\text{S/cm s}$]	-538144
Verfahrensstandardabweichung (S_{x0})	
[mg/kg]	1,3
Verfahrensvariationskoeffizient (V_{x0})	
[%]	1,2

Tabelle 12: Verfahrenskenngrößen für Iodid

Steigung (b_{yx})	
[$\mu\text{S/cm s}$]/(mg/kg)	123451
Reststandardabweichung (S_y)	
[$\mu\text{S/cm s}$]	13705
Achsenabschnitt (a)	
[$\mu\text{S/cm s}$]	-25571
Verfahrensstandardabweichung (S_{x0})	
[mg/kg]	0,1
Verfahrensvariationskoeffizient (V_{x0})	
[%]	2,1

Tabelle 13: Verfahrenskenngrößen für Iodat

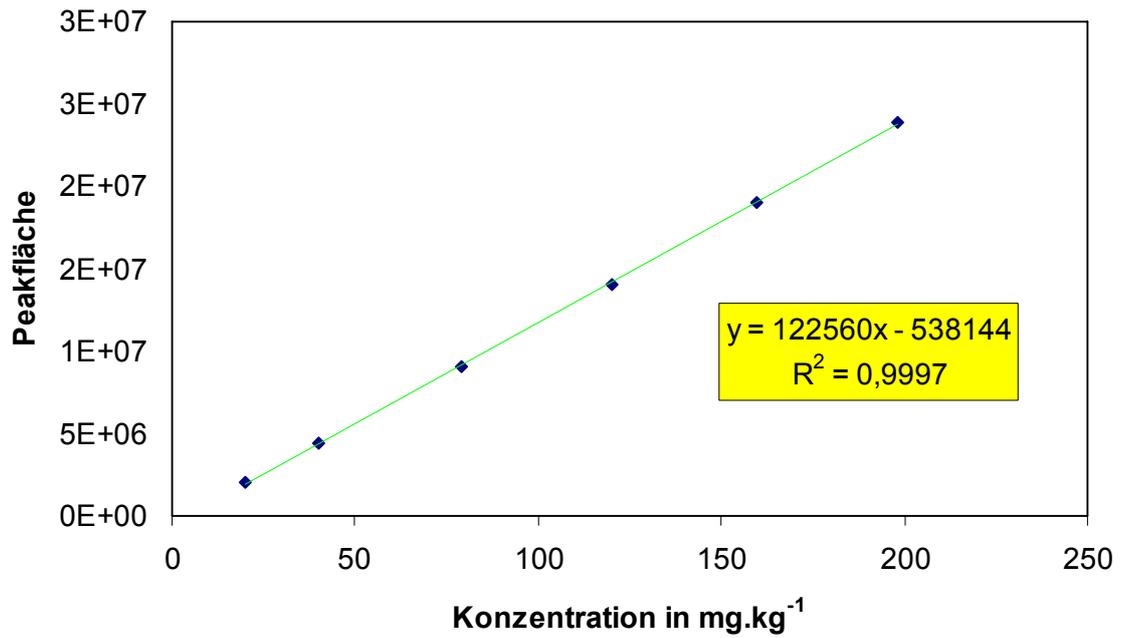


Abbildung 27: Lineare Regression von Iodid

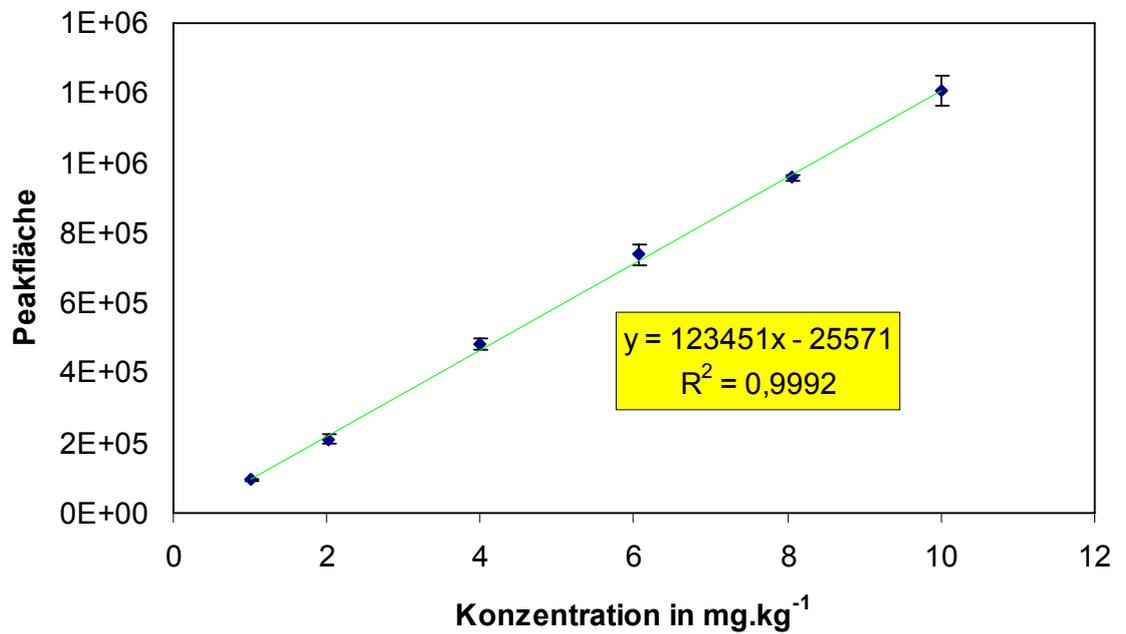
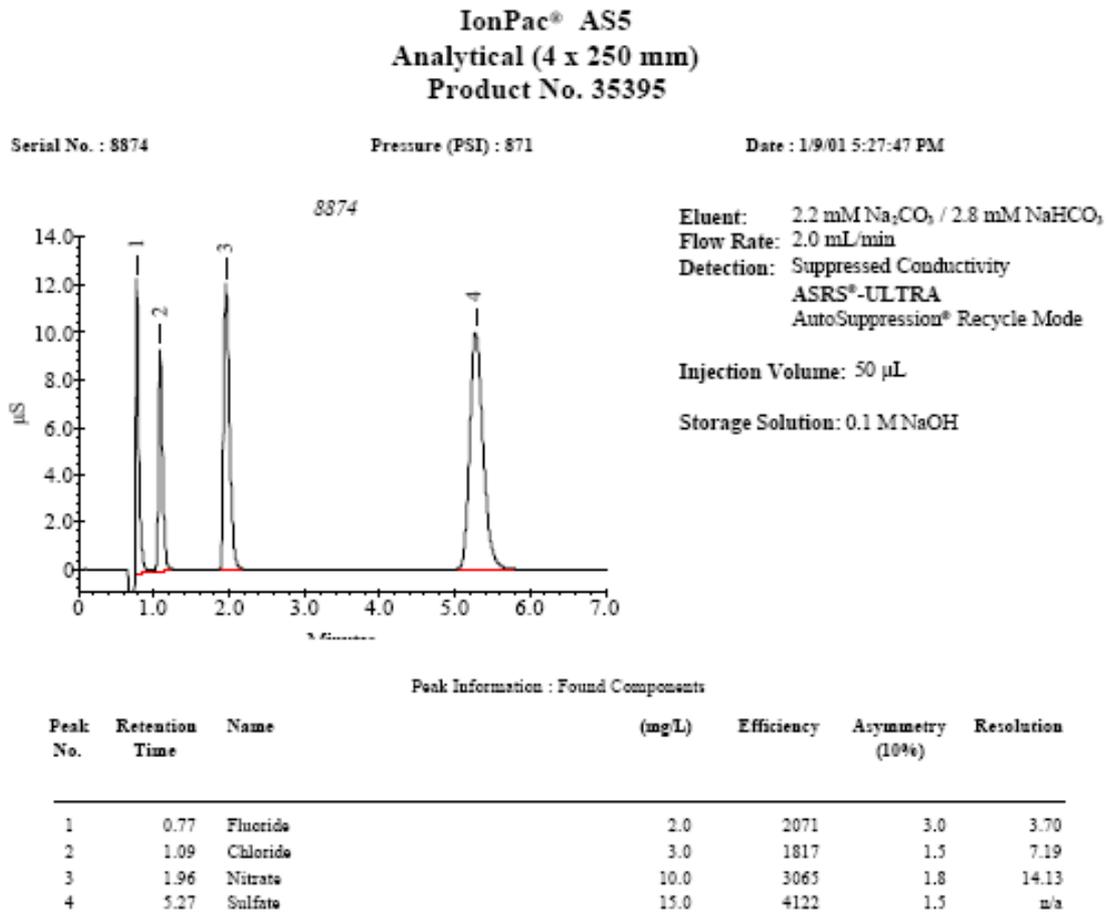


Abbildung 28: Lineare Regression von Iodat



File Name : C:\PEAKNET\DATA\EXAMPLES\35395 AS5 4MM_011.DXD

Abbildung 29: Elutionsprofil des latex-Anionenaustauschers von Typ IonPac AS5

Im Folgenden sind ein paar Beispiele für die aufgenommenen Chromatogrammen aufgeführt.

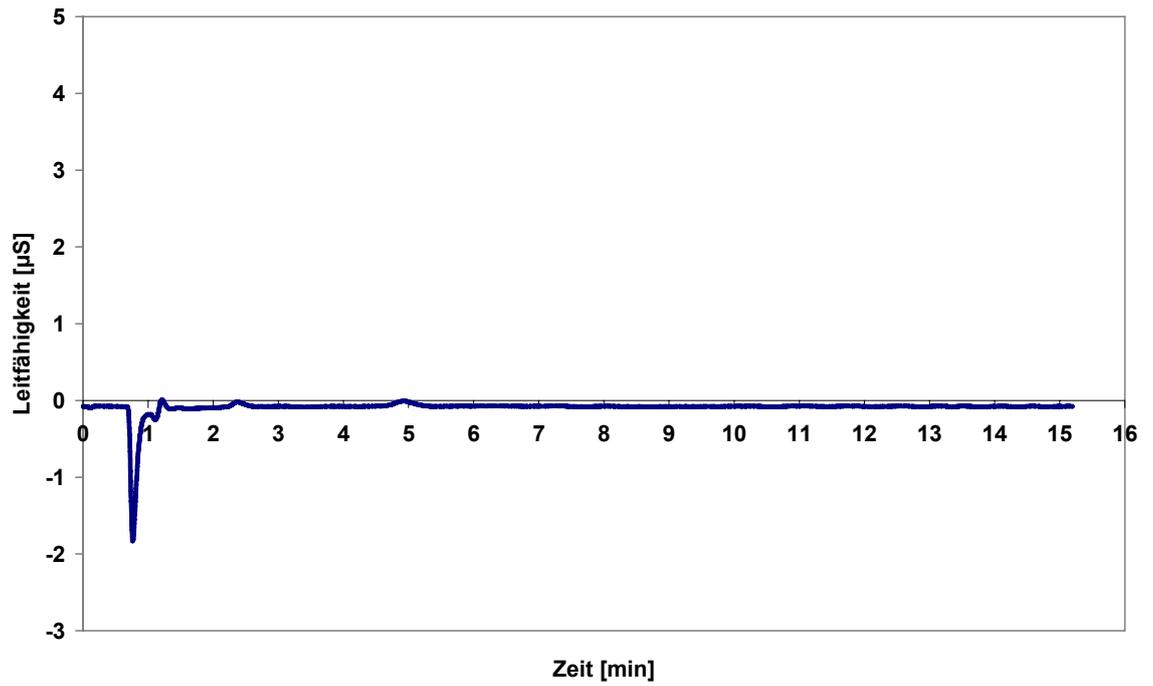


Abbildung 30: Ionenchromatogramm einer Wasserprobe

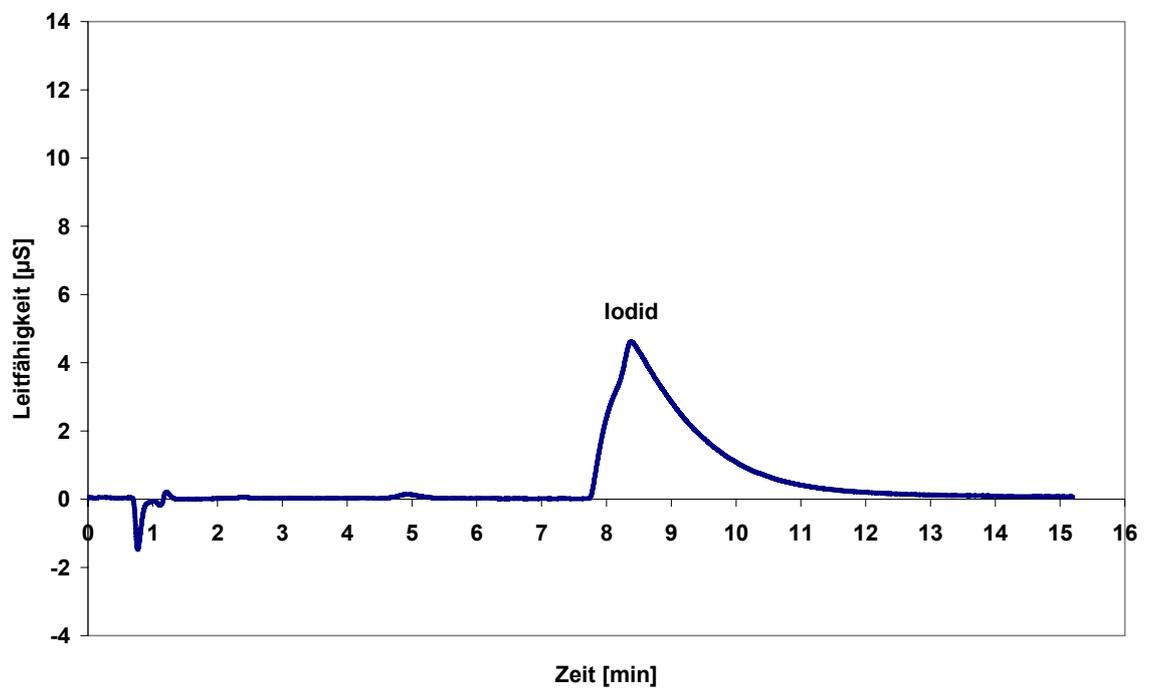


Abbildung 31: Ionenchromatogramm einer Kaliumiodid-Lösung einer Konzentration von $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ C

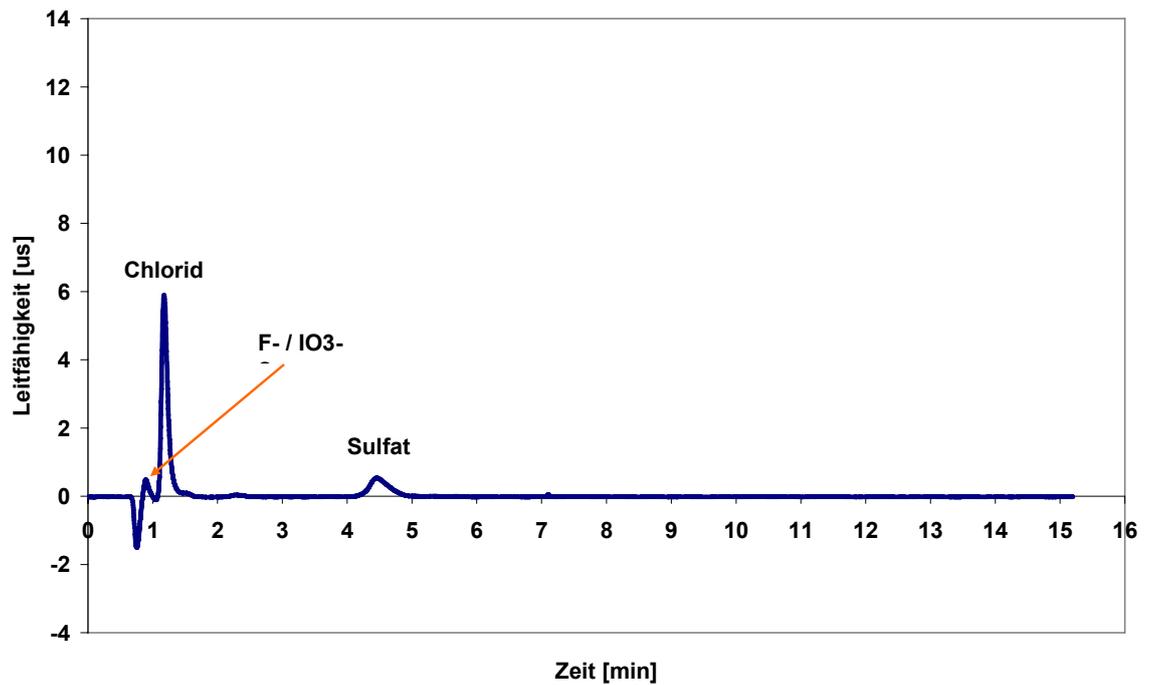


Abbildung 32: Ionenchromatogramm einer Blankprobe (MX-BE-80% mit bidestilliertem Wasser)

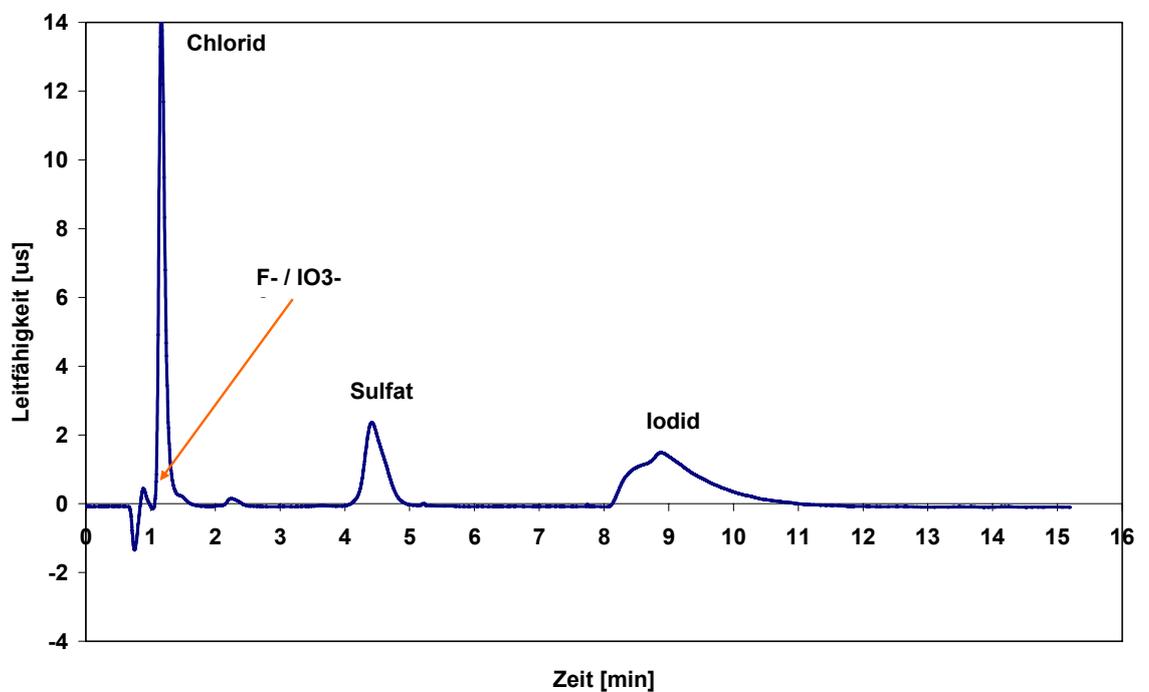


Abbildung 33: Ionenchromatogramm einer Probe in Sorptionslösung (MX-BE-80% mit Kaliumiodid-Lösung einer Konzentration von $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)

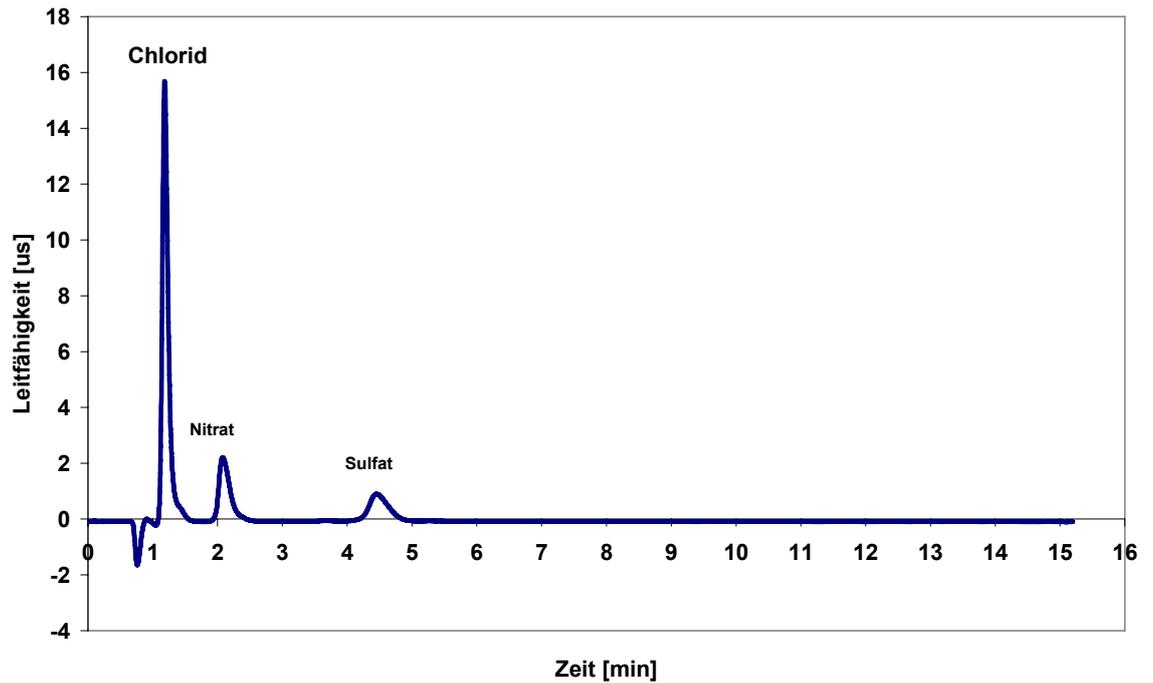


Abbildung 34: Ionenchromatogramm einer Blankprobe (MX-TPP-80% mit bidestilliertem Wasser)

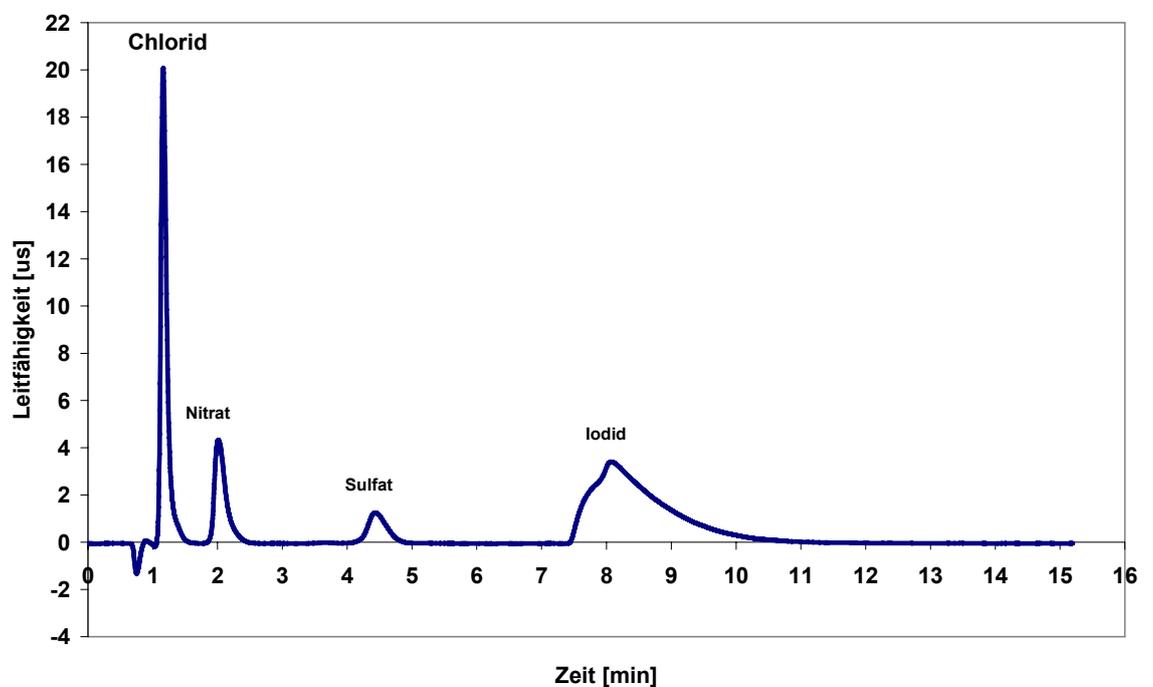


Abbildung 35: Ionenchromatogramm einer Probe in Sorptionslösung (MX-TPP-80% mit Kaliumiodid-Lösung einer Konzentration von $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)

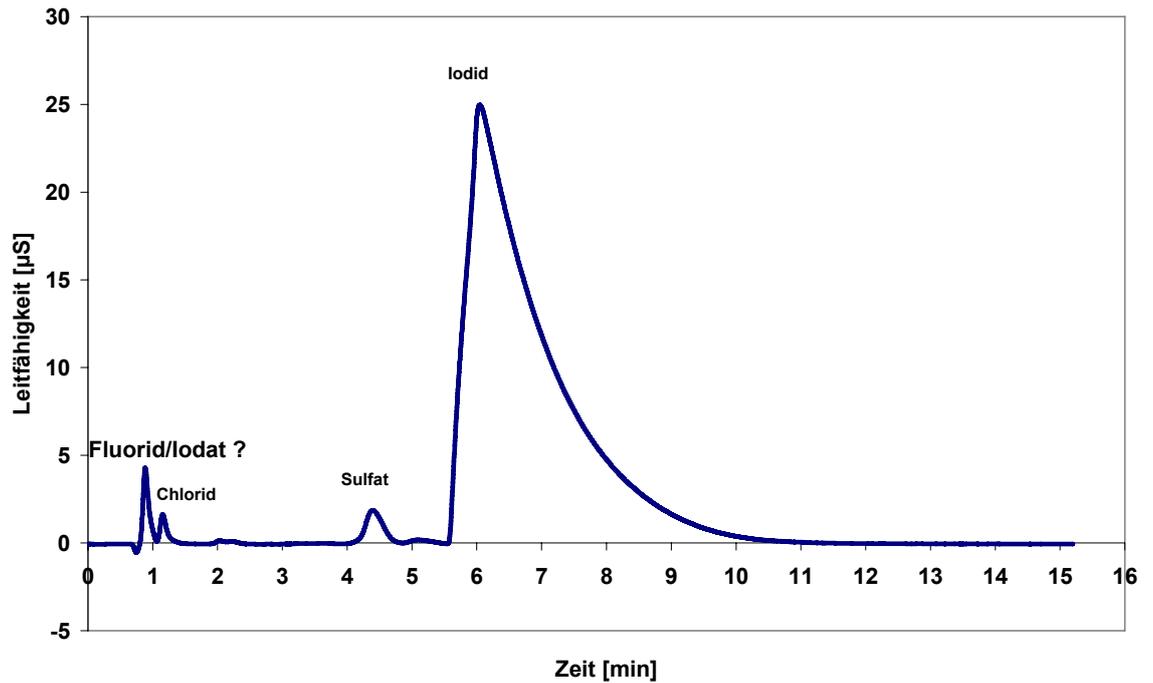


Abbildung 36: Ionenchromatogramm einer Probe in Sorptionslösung (MX-HDPy-80% mit Kaliumiodid-Lösung einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)- unverdünnt

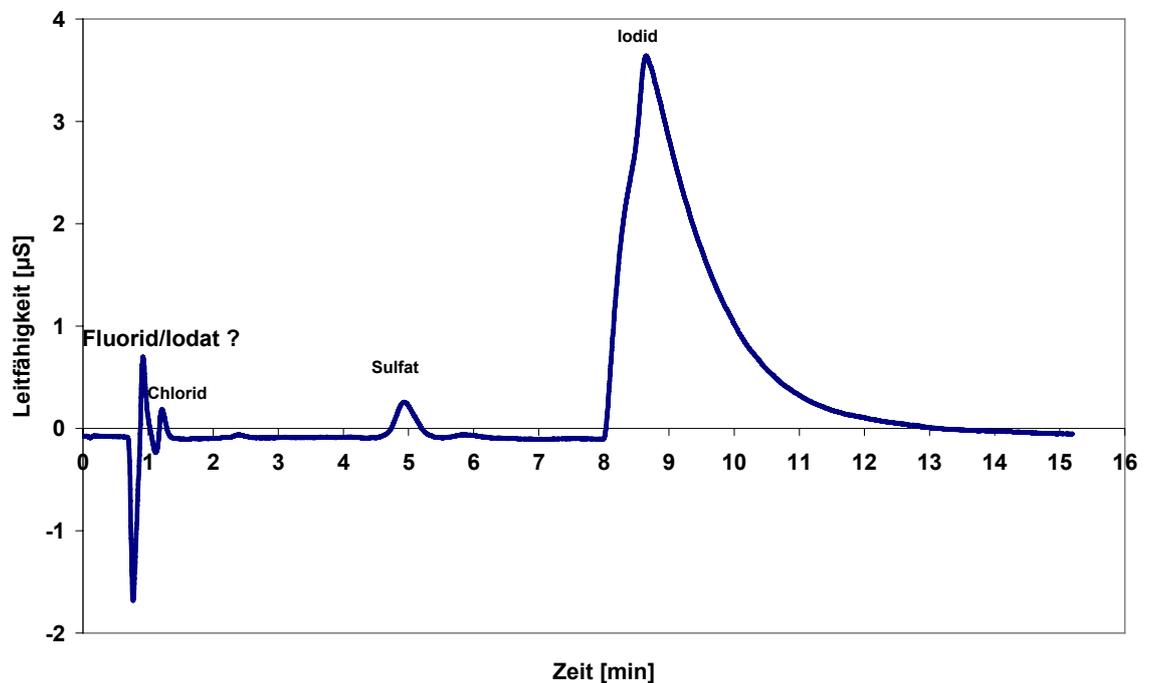


Abbildung 37: Ionenchromatogramm einer Probe in Sorptionslösung (MX-HDPy-80% mit Kaliumiodid-Lösung einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)- für die IC-Messung in Verhältnis 1:5 verdünnt

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit gebe ich die Versicherung ab, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Werken entnommen sind, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

(Ort und Datum)

(Originalunterschrift des Verfassers)