

Scheiding en bepaling van jodium-129 (^{129}I) in de primaire afvalstroom van een kernreactor

KANDIDAAT

Tom Bonneux

BEDRIJFSPROMOTOR

Dr. Gysemans Mireille

Ing. Vanderlinden Frank

Studiecentrum voor kernenergie

Afdeling Radiochemische Analyse

HOGESCHOOLPROMOTOR

Dr. Linda Beenaerts

Opleiding Industrieel Ingenieur Chemie

Afstudeerrichting chemische procestechnologie

2006-2007

Scheiding en bepaling van jodium-129 (^{129}I) in de primaire afvalstroom van een kernreactor

KANDIDAAT

Tom Bonneux

BEDRIJFSPROMOTOR

Dr. Gysemans Mireille

Ing. Vanderlinden Frank

Studiecentrum voor kernenergie

Afdeling Radiochemische Analyse

HOGESCHOOLPROMOTOR

Dr. Linda Beenaerts

Opleiding Industrieel Ingenieur Chemie

Afstudeerrichting chemische procestechnologie

2006-2007

industriële **w**etenschappen **e**n **t**echnologie

Departement van
de **H**ogeschool **A**ntwerpen

Zetel
Campus Paardenmarkt
Paardenmarkt 92
2000 Antwerpen
T 03 213 79 10
F 03 231 86 70
secretariaat.iw@ha.be

DANKWOORD

Een goede stage laat de student nuttige ervaring opdoen en brengt hem nieuwe kennis bij. Kernchemie is een aparte tak van de chemie. Ik kreeg zo een unieke kans om kernchemie van dichtbij te bestuderen. De manier van omgaan met radioactief materiaal was nieuw en leerrijk.

Kernchemie heeft vooral zijn toepassingen in het onderzoek van kernchemie en in de medische wereld. Kernenergie wordt in België geproduceerd in Doel en Tihange. Het maatschappelijke debat over kernenergie is fascinerend. Kernenergie lijkt het enige praktisch haalbare alternatief om aan onze energiebehoeften te voorzien zonder het Kyoto protocol over CO₂ uitstoot te schenden. Maar daartoe moet het radioactief afval zeker nog beter worden beheerd en beheerst, waarbij de vraag zich stelt hoeveel problemen wij mogen doorschuiven naar volgende generaties.

Het SCK•CEN (studiecentrum voor kernenergie) te Mol waar mijn eindwerkonderzoek werd uitgevoerd is nog altijd toonaangevend in de nucleaire sector. Ik wil mijn SCK-promotor dr. Gysemans Mireille en copromotor ing.Vanderlinden Frank bedanken voor de intensieve begeleiding en het geduld om mij in te werken in deze toch aparte tak van de chemie.

Ook had ik graag mijn schoolpromotor dr. Beenaerts Linda bedankt voor de opvolging en verbetering van het eindwerk.

SAMENVATTING

Voor een correcte classificatie en de veilige berging van laag en intermediair radioactief afval afkomstig van de dagelijkse werking van de Belgische kerncentrales is het noodzakelijk om de activiteit van een aantal langlevende en hoog radiotoxische nucliden, ook wel 'kritische radionucliden' genoemd, te kennen. Vele van deze radioactieve nucliden zijn pure β - of α -stralers en daarom moeilijk rechtstreeks te meten in hun afvalstroom. Ze kunnen enkel worden bepaald via destructieve weg met behulp van radiochemische of chemische analysetechnieken. Jodium-129 (^{129}I) is één van deze kritische radionucliden. Het wordt gevormd als gevolg van de fissie reacties die plaatsvinden in de kernbrandstof tijdens de werking van een nucleaire reactor. ^{129}I is een radio-isotoop met een lange halfwaardetijd ($T_{1/2} = 15,7$ miljoen jaar) en zendt bij verval β -, γ - en X-straling uit. Door het biofiel karakter van jodium en het gemak waarmee jodium kan vrijkomen in de natuur, is het van belang om de precieze hoeveelheid van ^{129}I in de afvalstromen te kennen.

In de typische afvalstromen van de kerncentrales, zoals harsen, evaporatorconcentraten en filters, is de ^{129}I activiteit echter meestal laag in vergelijking met andere prominente radionucliden zoals ^{137}Cs en ^{60}Co . Als gevolg hiervan kunnen met radioanalytische meettechnieken zoals vloeistofscintillatie of γ - of X-straal spectrometrie enkel lage detectielimieten worden gegarandeerd na uitvoering van een grondige en complexe scheiding om spectrale interferenties te elimineren. Dit eindwerk beschrijft en onderzoekt een alternatieve analyse en scheidingsmethode voor de bepaling van ^{129}I in radioactief afval van kernreactoren met behulp van ICP-MS (inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie). ICP-MS is een massa-spectrometrie techniek die toelaat ^{129}I te bepalen via massapijk 129. ICP-MS is enkel onderhevig aan isobare interferentie en vraagt daarom een minder doorgedreven zuivering. Het is voldoende om het ^{129}I uit de afvalstroom te extraheren naar een oplossing die met de ICP-MS kan worden gemeten. Het SCK stelde een eenvoudige en snelle procedure op waarbij ^{129}I rechtstreeks van harsen geëluëerd wordt met NaOCl. Deze techniek werd getest met verschillende hars types (anionuitwisselingshars Dowex 1X8 en anion-kationuitwisselingshars Dowex MR-72 LC NG). Tijdens de experimentele fase werd als tracer tevens gebruik gemaakt van ^{125}I ($T_{1/2} = 59,4$ dagen, $\gamma = 35,49$ keV), dat kan worden gemeten met γ -spectrometrie. De experimenten bevatten simulaties voor het fixeren van I op een hars matrix, de elutie van Jodium, bepaling van de elutie efficiëntie en de analyse met ICP-MS (^{129}I) en gammaspectrometrie (^{125}I). Jodium bindt goed op de gekozen harsen (96%) en kan nadien met hoge efficiëntie worden geëluëerd (92%). Verder onderzoek op reële harsmonsters en evaporatorconcentraten is daarbij nog noodzakelijk.

ABSTRACT

To correctly classify and to safely stow radioactive waste of low or intermediate levels from the Belgian nuclear plants, the activity of a number of long living and highly radiotoxic nuclides, also called “critical radionuclides”; needs to be known. Many of these radioactive nuclides are pure β - or α -emitters. Therefore, they are difficult to measure directly in nuclear waste. They can only be determined through destructive radiochemical or chemical analysis. Iodine 129 is one of these critical radionuclides. It is a fission product of nuclear fuel in the working nuclear reactor. ^{129}I is a radio-isotope with long half life ($T_{1/2}$ is 15.7 million years). At decay, ^{129}I radiates β -, γ - en X-rays. Because of the biophilic nature of Iodine and the ease by which it is dispersed in nature, the exact quantities of ^{129}I in the waste streams have to be known better. In the typical waste of nuclear plants, such as resins, evaporator concentrates and filters, ^{129}I activity is quite low compared to other prominent nuclear waste products such as ^{137}Cs and ^{60}Co . Only radio-analytical measuring techniques, such as liquid scintillation or γ - of X-ray spectrometry, can guarantee sufficiently low detection thresholds after a thorough and complex separation to eliminate spectral interferences.

This thesis describes and examines an alternative method of analysis and separation to determine ^{129}I in radioactive waste of nuclear reactors. The method employs ICP-MS (Inductive coupled plasma mass spectrometry). ICP-MS is a mass spectrometry technique which allows for determining ^{129}I through a mass peak at 129. ICP-MS is sensitive only to isobar interference and therefore needs a less complete separation. It is sufficient to extract ^{129}I from the waste in a solution that can be measured by ICP-MS. SCK developed a fast and simple procedure to elute ^{129}I with NaOCl directly from resins. We tested these procedures with different resins (the anion exchange resin Dowex 1X8 and the anion-cation exchange resin Dowex MR-72 LC NG). During the experimental phase, we also used ^{125}I ($T_{1/2} = 59,4$ days, $\gamma = 35,49$ keV) as a tracer. ^{125}I can be measured by γ -spectrometry.

The experiments describe simulations of

- fixating of Iodine on a resin matrix
- eluting Iodine and determining the elution efficiëntie
- analysis of the eluate with ICP-MS (^{129}I) and γ -spectrometry (^{125}I).

We found that Iodine is binding well on the chosen resins (96%) and that it can be eluted with high efficiëntie (92%). To test and develop these new measurement procedures further, tests need to be replicated using realistic samples of resins and evaporate concentrates.

RESUME

Pour classer correctement et confiner sans risque des déchets peu ou moyennement radioactifs issus des centrales nucléaires Belges, on doit connaître l'activité de certains isotopes hautement radiotoxiques, aussi appelés "isotopes critiques". Beaucoup de ces isotopes sont des émetteurs β ou α , dès lors il est difficile de les mesurer directement dans les déchets nucléaires. Ils ne peuvent être détectés qu'après destruction à l'aide d'analyse chimique ou radiochimique. ^{129}I est un de ces isotopes critiques. C'est un produit de fission du combustible nucléaire utilisé dans les centrales nucléaires. L' ^{129}I est un radio-isotope avec une longue durée de demi-vie ($T_{1/2}$ est de 15.7 millions d'années). Lors de la décroissance, ^{129}I émet des rayons β , γ et X. A cause de la nature biophile de l'iode et l'aisance avec laquelle il se disperse dans la nature, la quantité exacte de ^{129}I présente dans les déchets nucléaires devrait être mieux identifiée. Dans les déchets courants des centrales nucléaires, comme les résines, les résidus d'évaporation et les filtres, l'activité de ^{129}I est faible comparée aux autres produits principaux des déchets nucléaires tel que le ^{137}Cs et le ^{60}Co . Seulement des techniques de mesure radio-analytique comme la scintillation liquide ou de la spectrométrie des γ - ou des rayons X, peuvent garantir une limite de détection suffisamment faible, après une séparation complète et complexe afin d'éliminer le spectre d'interférence. Cette thèse décrit et examine une méthode alternative d'analyse et de séparation pour déterminer l' ^{129}I dans les déchets radioactifs. Cette méthode utilise un ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry). L'ICP-MS est une technique de spectrométrie de masse qui permet la détermination de l' ^{129}I grâce à un pic de masse à 129. L'ICP-MS n'est sensible qu'à une interférence isobare, ce qui nécessite un nettoyage moins important. Il suffit d'extraire l' ^{129}I des déchets dans une solution qui peut être mesuré avec un ICP-MS. Le SCK a mis au point une technique permettant d'éluer l' ^{129}I directement des résines avec du NaOCl. Nous avons testé ces procédures avec différentes résines (la résine échangeuse d'anionique Dowex 1X8 et la résine échangeuse anion-cation Dowex MR-72 LC NG). Au court de la phase expérimental nous avons utilisé aussi l' ^{125}I comme traceur ($T_{1/2}=59.4$ jours, $\gamma = 35.49\text{keV}$). ^{125}I peut être mesuré avec un spectromètre γ .

L'expérience décrit la simulation de la fixation de l'iode sur une résine matricielle, l'élution de l'iode, la détermination de l'efficacité de cette solubilisation et l'analyse de la solution avec un ICP-MS (^{129}I) et au spectromètre γ (^{125}I). Nous avons trouvé que l'iode se lie bien à la résine choisie (96%) et que l'élution est très efficace (92%). Pour tester et développer en profondeur ces nouvelles procédures de mesure, les tests doivent être reproduits avec des échantillons de résine réels et des concentrations réelles.

INHOUDSOPGAVE

DANKWOORD	1
SAMENVATTING	2
ABSTRACT	3
RÉSUMÉ	4
INHOUDSOPGAVE	5
AFKORTINGEN	7
1 INLEIDING	8
1.1 Het SCK•CEN (Studiecentrum voor Kernenergie) en Kernenergie	8
1.2 Situering van het eindwerk	8
2 THEORETISCHE ACHTERGROND	11
2.1 Radioactiviteit	11
2.1.1 Soorten radioactief verval ⁽¹⁰⁾	11
2.1.2 Wetten van het radioactief verval ⁽¹⁰⁾	13
2.1.3 Het meten van radioactiviteit ^{(6),(7)}	15
2.2 Radioactief Afval⁽¹⁰⁾	16
2.2.1 Wat is radioactief afval?	16
2.2.2 De oorsprong van radioactief afval ⁽¹⁰⁾ .	16
2.2.3 Classificatie van radioactief afval	16
2.2.4 Beheer van radioactief afval	19
2.2.5 De primaire afvalstroom	21
2.3 Jodium	21
2.3.1 Algemeen: jodium een halogeen ⁽³¹⁾	21
2.3.2 Chemische en fysische eigenschappen ⁽¹¹⁾	22
2.3.3 Analytische scheidingsmethoden	23
2.3.4 Uitwisselingsreacties	24
2.3.5 Bespreking van stabiele ¹²⁷ I en radionuclide ¹²⁹ I ⁽¹⁶⁾	25
2.4 Gebruikte meettechnieken	27
2.4.1 Gammaspectrometrie ⁽²⁹⁾	27
2.4.2 ICP-MS	33

2.5	Ionuitwisselingsharsen	40
2.5.1	Bereiding van ionuitwisselingsharsen ⁽²⁵⁾	40
2.5.2	Functionele groepen ionuitwisselingsharsen	41
2.5.3	Uitwisselingscapaciteiten	41
2.5.4	Chemische, thermische en stralingsstabiliteit.	41
2.5.5	Ionuitwisselingscheidingen	42
2.5.6	Gebruikte termen	43
2.5.7	Het scheidingsproces	43
2.5.8	Voorkomen in een kernreactor	43
2.5.9	Bespreking van de gebruikte harsen	44
2.6	Evaporatorconcentraten	44
3	PROCEDURE.	45
3.1	Bestaande procedures	45
3.2	Ontwikkelde procedure	45
3.2.1	Inleiding	45
3.2.2	Procedure voor harsen uit een kerncentrale	46
3.2.3	De uitgewerkte procedure voor simulatieharsen	48
3.2.4	Procedure voor evaporatorconcentraten	55
3.2.5	Principe van de procedure ⁽¹⁹⁾	55
3.2.6	Interpretatie van de resultaten met ICP-MS	56
3.2.7	Interpretatie van de resultaten met gammaspectrometrie	57
4	EVALUATIE VAN DE EXPERIMENTEN.	59
4.1	Elutie van jodium van Harsen	59
4.1.1	Preparatie van simulatieharsen	59
4.1.2	Elutie van jodium van simulatieharsen	66
4.1.3	Elutie van jodium van reële harsen	75
4.2	Evaporatorconcentraten	77
5	ALGEMEEN BESLUIT	80
	BIJLAGEN	81
	REFERENTIES	100

AFKORTINGEN

Bq	Becquerel (1 Bq = 1 desintegratie/1 seconde)
Ci	Curie (1 Ci = 3,7 . 10 ¹⁰ Bq)
IAEA	International Atomic Energy Agency
ICP-MS	Inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie
ICSC	International Chemical Safety Cards
LSC	Liquid Scintillation Counting
MCA	Multichannel Analyzer
MSDS	Material Safety Data Sheets
NAA	Neutronen Activatie Analyse
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NIRAS:	Nationale Instelling voor Radioactief Afval en verrijkte Splijtstoffen
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
SCK•CEN	StudieCentrum voor Kernenergie – Centre d'étude de l'Énergie Nucleaire
STK	Studiecentrum voor de Toepassingen van de Kernenergie

1 INLEIDING

1.1 HET SCK•CEN (STUDIECENTRUM VOOR KERNENERGIE) EN KERNENERGIE

Het SCK•CEN vindt zijn oorzaak van bestaan in Belgisch Kongo. Door de uraniummijn van Shinkolobwe in de mineraalrijke kolonie was de Union Minière in de jaren 1930 de wereldmarktleider van de productie van uraniumerts. In 1942 start de USA de ontwikkeling van een atoombom. In ruil voor het onmisbare uraniumerts kreeg België toegang tot de nucleaire know how in commerciële toepassingen. Na wat naoorlogs getouwtrek tussen de USA, België en de andere geallieerde mogendheden heft Belgisch Kongo een taks op de export van uranium. Die wordt doorgestort naar België om nucleair onderzoek voor commerciële toepassingen (nooit voor kernwapens) te verrichten. Met dit geld wordt het Studiecentrum voor de Toepassingen van de Kernenergie (STK), de voorloper van het SCK•CEN (Studiecentrum voor Kernenergie)⁽¹⁾ opgericht.

In de wereld maakt kernenergie een 6% van de energiemarkt uit⁽²⁾, maar België heeft, buiten kolen, geen natuurlijke energiebronnen. De kolenexploitatie werd door de zware arbeidsomstandigheden steeds duurder, de loodzware ecologische impact van kolenstook, toen in termen van roet, stof en zwaveldioxide, werd steeds minder getolereerd. Aardolie werd grotendeels betrokken uit een politiek zeer instabiele regio – wat geldt tot op de dag van vandaag. Om de diversificatie van energiebronnen te stimuleren en de afhankelijkheid van aardolie te verminderen, investeert België fors in kernenergie. In 2004 vervult kernenergie 22 % van de Belgische energiebehoefte⁽³⁾.

Over de toekomst van kernenergie worden dikke rapporten geschreven. Voorstanders van kernenergie wijzen op de onmogelijkheid om lokaal geproduceerde kernenergie te vervangen door alternatieve energiebronnen, zonder kernenergie in te kopen uit het buitenland of meer CO₂ te produceren en zijn optimistisch over kernafvalbeheersing. Tegenstanders willen meer hernieuwbare energiebronnen aanboren en verder besparen op energie, maar zijn erg optimistisch over de mogelijkheden van productie van “groene” energie en energiebesparing. In België zijn de oranje en blauwe partijen voorstander, de rode tegenstander. Het debat over de sluiting of vernieuwing van de bestaande kerncentrales hangt daardoor mee af van de voorlopige evenwichten in ons politiek ingewikkelde land.

1.2 SITUERING VAN HET EINDWERK

Dit eindwerk handelt over afvalbeheersing, meer bepaald de scheiding en bepaling van ¹²⁹I uit stalen afkomstig uit de radioactieve afvalstroom van het primaire koelcircuit van een kerncentrale. ¹²⁹I is een zeer langlevende radio-isotoop ($T^{1/2} = 15,7$ miljoen jaar) met een sterk biofiel karakter, dat zich gemakkelijk aan de schildklier van de mens bindt⁽⁴⁾. Gezien ¹²⁹I zeer

snel naar de schildklier wordt getransporteerd, kan consumptie van een hoeveelheid radioactief jodium de concentratie in de schildklier zo verhogen, dat het risico op kanker significant toeneemt. Eens vrijgekomen in de natuur, vormt ^{129}I dus een belangrijke gezondheidsbedreiging voor de mens⁽⁵⁾⁽¹⁵⁾.

Het is dan ook belangrijk om de ^{129}I concentratie in een specifieke afvalstroom van een kerncentrale correct te kunnen bepalen. Zo kan afval correct worden geclassificeerd en worden behandeld naar gelang zijn classificatie, om de kans op vrijgave in de natuur te voorkomen. Deze meetmethode moet daarom weinig ^{129}I , dat bovendien weinig specifiek actief is ($6,74 \cdot 10^6$ Bq/g) accuraat kunnen bepalen. ^{129}I is echter een laag energetische β -emitter. De aanwezigheid van andere β -emitters in de matrix zorgen voor grote energiespectrale interferenties, waardoor het onmogelijk wordt om ^{129}I concentratie te meten in een zwaar beladen matrix. De scheidingsmethode moet grote scheidingsrendementen behalen om deze kleine hoeveelheden ^{129}I zonder grote verliezen te kunnen scheiden en bepalen.

De klassieke analytische scheidingsmethoden van ^{129}I zijn:

- Precipitatie met stabiel jodium
- Vloeistof-vloeistof extractie van ^{129}I in een organisch solvent
- Selectieve oxidatie en destillatie van ^{129}I in een waterige NaOH-oplossing
- Ionwisselaars. Ionuitwisselingsprocedures worden gebruikt om jodium te scheiden van contaminanten. Deze scheidingsmethoden vereisen steeds voorbereidende oxidatie-reductiestappen.

Deze scheidingsmethoden laten echter niet toe om de vereiste zeer lage detectielimieten voor ^{129}I in de zwaar beladen matrices van de radioactieve afvalstromen van kernreactoren te behalen. Ze vereisen een complexe voorbehandeling van de matrix waarin het jodium zich bevindt. De voorbehandeling bestaat erin om zoveel mogelijk contaminanten te verwijderen zodat er minder interferenties optreden bij de bepaling van jodium.

De meettechnieken die kunnen worden gebruikt voor de analytische bepaling van de concentratie ^{129}I en die beschikbaar zijn op het SCK zijn:

- NAA (Neutronen Activatie Analyse)
- LSC (β -spectrometrie)
- gammaspectrometrie
- ICP-MS (Inductief gekoppelde plasma massaspectrometrie).

De metingen van de activiteit van een kleine hoeveelheid ^{129}I met gammaspectrometrie kunnen niet als nauwkeurig beschouwd worden vermits ^{129}I een β -straler is die laag energetische γ 's uitstraalt (39,58 keV) waardoor deze zich in het niet accuraat geijkte deel van het γ -spectrum bevindt (de detectoren op het SCK•CEN zijn gekalibreerd vanaf 60keV). Ook zullen deze metingen onderhevig zijn aan energiespectrale interferenties van andere γ --

stralers in de matrix waardoor de detectielimiet hoog ligt. De meting van de concentratie aan ^{129}I in de stalen kan niet verricht worden met Liquid scintillation counting (LSC) of β -spectrometrie en gammaspectrometrie ondanks het feit dat ^{129}I een β,γ -straler is. LSC zou een goede meetingtechniek zijn indien al de andere β -stralers uit de matrix worden gezuiverd, maar LSC heeft nood aan een extreem hoge zuiveringsfactor. Ook voor NAA moet men eerst de monsters zuiveren van de contaminanten die aanleiding geven tot grote hoeveelheden γ -straling die zullen interfereren met de bepaling van ^{129}I .

Voor de typische afvalstalen van kernreactoren is de meest geschikte meettechniek ICP-MS. Deze heeft als voordeel dat deze een analytisch vermogen heeft tot het ppb-niveau en dat de matrixeffecten ingecalculeerd kunnen worden door gebruik te maken van interne standaarden en een verdunningsreeks van het monster. Hierdoor kunnen kleine hoeveelheden ^{129}I accuraat analytisch bepaald worden met ICP-MS.

Het doel van dit eindwerk is het ontwikkelen van een analyse procedure voor bepaling en scheiding van ^{129}I in stalen afkomstig van de primaire radioactieve afvalstromen van een kernreactor, zoals anion-kationuitwisselingsharsen en evaporatorconcentraten uit een kerncentrale. De bedoeling is ^{129}I te scheiden in één stap zonder een complexe voorbehandeling van de matrix. We opteerden voor ionwisseling. Bij de zuivering van het afvalwater wordt reeds een gemengde harsvorm gebruikt, waarbij het ^{129}I dat zich hierop heeft vastgezet zich op een eenvoudige manier moet kunnen laten elueren zonder de noodzaak het hars te vernielen. Deze aanpak heeft geleid tot het gebruik van een zelfde hars voor de scheiding op evaporatorconcentraten. Nadien gebeurt de scheiding en meting identiek aan de eerste methode.

Zo ontstaan er twee eenvoudige procedures. De eenvoud van de procedures en de tijds winst bekenenen een pluspunt voor het wetenschappelijk onderzoek.

2 THEORETISCHE ACHTERGROND

2.1 RADIOACTIVITEIT

Radioactiviteit ontstaat door de overgang van een onstabiele kerntoestand naar een stabielere, waarbij het overschot aan inwendige energie als snelheidsenergie meegegeven wordt aan uitgezonden straling⁽⁶⁾. Alles rondom ons is in mindere of meerdere mate radioactief. Radioactieve straling bereikt ons ook vanuit de kosmos⁽⁷⁾. Meer dan 60 radionucliden (radioactieve elementen) kunnen gevonden worden in de natuur. Deze kunnen onderverdeeld worden in drie algemene categorieën⁽⁸⁾⁽¹⁴⁾. Fundamentele radionucliden zijn radionucliden afkomstig van vóór de creatie van de Aarde. Het zijn typisch langlevende radionucliden met een halveringstijd in de orde van honderden miljoenen jaren. Kosmogene radionucliden zijn radionucliden gevormd als resultaat van kosmische straling, die radioactieve nucliden produceert in de hogere atmosfeer. Antropogene radionucliden ontstaan door menselijke activiteit. De mensen hebben radioactiviteit gedurende ongeveer een eeuw gebruikt. Deze radioactiviteit wordt opgeteld bij de natuurlijke inventarissen. De hoeveelheden zijn klein in vergelijking met de hoeveelheden natuurlijke radioactiviteit. Er is daarbij een duidelijke daling vastgesteld na het stopzetten van bovengrondse kernwapentesten, mede als gevolg van de korte halveringstijd van vele van deze radionucliden.

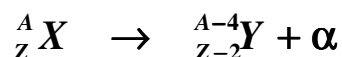
In de Verenigde Staten is de jaarlijkse schatting van de gemiddelde effectieve dosis equivalent van straling gelijk aan 360 mrem per volwassen. Hiervan is 82% afkomstig van natuurlijke bronnen van straling, waarvan Radon de grootste vertegenwoordiger is. Van de andere 18% is de meerderheid afkomstig van medische diagnoses en behandelingen. Minder dan 1% is afkomstig van kernenergie en radioactieve neerslag⁽⁴⁾. In België is het aandeel van diagnostische onderzoeken groter dan in de VS, terwijl in de VS het aandeel van Radon groter is.

2.1.1 Soorten radioactief verval⁽¹⁰⁾

Bijna alle natuurlijke nucliden zijn stabiel, uitgezonderd sommige zeer zware kernen. Afgezien van deze natuurlijke radioactieve isotopen zijn er ook nog andere isotopen die kunstmatig radioactief worden door een bepaald kernfysisch proces. Dit proces kan het verval van een natuurlijk radioactief isotoop, een geïnduceerde splijting of de vangst van een neutron zijn.

- **Alfastraling**

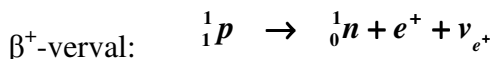
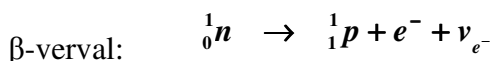
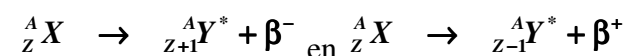
Vooraf de natuurlijke radioactieve isotopen vervallen door uitzenden van een α -deeltje (heliumkern met massa 4 en lading +2).



Het ioniseringsvermogen is zeer groot: impact van een α -deeltje van 5MeV kan aanleiding geven tot gemiddeld 30.000 ionenparen/cm. Het doordringingsvermogen van α -straling is zeer klein: door een blad papier, een dun aluminiumfolie of enkele cm lucht worden ze volledig tegengehouden (zie figuur 2.1).

- **Bètastraling**

Zowel β -deeltjes als β^+ -deeltjes kunnen uitgezonden worden. Dit zijn respectievelijk: negatief of positief geladen elektronen. Bij β -verval wordt in de kern een neutron omgezet in een proton, bij β^+ -verval een proton in een neutron.



waarbij $\bar{\nu}_{e^-} \equiv \bar{\nu}$ het elektron-antineutrino en $\nu_{e^+} \equiv \nu$ het elektronneutrino zijn

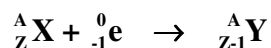
Splijtingsproducten in een fissiereactor hebben bijvoorbeeld teveel neutronen en zetten die via β -verval om in protonen.

De β -stralen vertonen een continu spectrum. Hun energie varieert tussen nul en een maximale waarde. Het is deze laatste die opgegeven wordt in de vervalschema's. De reden van dit continue spectrum is dat bij een vervalproces de beschikbare energie verdeeld wordt tussen het β -deeltje en het bij behorende (anti)neutrino. Bij een meting van zeer veel vervalprocessen tegelijkertijd geeft dit een continu spectrum, met de maximale waarde indien het elektron alle snelheidsenergie neemt, en niets overlaat voor het neutrino.

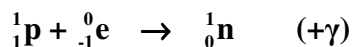
Het ioniseringsvermogen van β -deeltjes is kleiner dan dat van α -stralen. De specifieke ionisatie van een β -deeltje van 5 MeV bedraagt ± 70 ionenparen/cm. Het doordringingsvermogen is groter dan deze van α -straling (zie figuur 2.1). Een belangrijke karakteristiek van β -stralen is dat als het β -deeltje door materialen heen beweegt, ze secundaire stralingen kunnen produceren, namelijk Bremsstrahlung. De waarschijnlijkheid dat dit zal gebeuren is het grootst met hoge energie β 's en materialen met hoge atoomnummers zoals lood. Daarom is plexiglas aangewezen in plaats van lood als men met hoge energie β -stralers werkt zoals P-32.

Opmerking: een variatie op het β -verval: elektronenvangst.

Een kern kan uit de binnenste schil van zijn elektronenmantel een elektron naar zich toetrekken en opnemen.

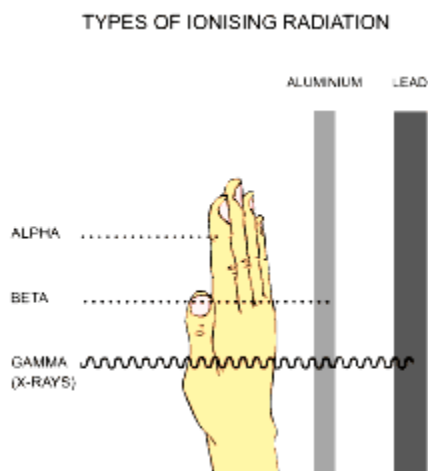


In feite zet zich in de kern een proton om in een neutron.



- **Gammastraling**

γ -straling is steeds een bijkomende straling, uitgezonden na α - of β -verval. De γ 's worden uitgezonden wanneer een kern na een β - of α -vervalproces niet in zijn meest stabiele grondtoestand eindigt. In tegenstelling tot β 's, α 's en neutronen zijn γ 's geen deeltjes maar elektromagnetische straling. Γ -straling bezit, als elektromagnetische straling noch lading noch massa. Hierdoor is het doordringend vermogen veel groter (zie figuur 2.1) De waarschijnlijkheid voor interactie met materie is veel kleiner dan voor α - en β -stralen. Vanaf ongeveer 100 keV is deze ongeveer 100 maal kleiner dan voor β -stralen. De interactie gebeurt hoofdzakelijk op 3 manieren die verschillend zijn van deze van geladen deeltjes: het foto-elektrisch effect, het compton-effect en paarvorming.



Figuur 2.1: Doordringingsvermogen van α -, β - en γ -straling⁽⁹⁾

2.1.2 Wetten van het radioactief verval⁽¹⁰⁾

Volgens de wetten van de fysica streeft elk onstabiel systeem naar een toestand van grotere stabiliteit. Een radionuclide is een kern die in onstabiele toestand verkeert. Om het overschot aan energie te verminderen en dus stabiel te worden zendt de kern spontaan radioactieve straling uit. Deze stralingsemmissie gebeurt volgens statistische wetten. De emissie van een deeltje is niet afhankelijk van de deeltjes in de andere aanwezige kernen.

De snelheid waarmee een nuclide verval, is onafhankelijk van uitwendige factoren zoals druk en temperatuur.

Het aantal desintegraties per seconde wordt de activiteit genoemd. Elke radioactieve

desintegratie uitgedrukt worden door een desintegratiewaarschijnlijkheid per tijdseenheid = λ

$$A = \lambda N \text{ (als } N \text{ groot is)}$$

De activiteit geeft dus het aantal kernen die per tijdseenheid verdwijnen:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

waarin λ een constante is en het minteken aangebracht is omdat dN/dt een vermindering is.

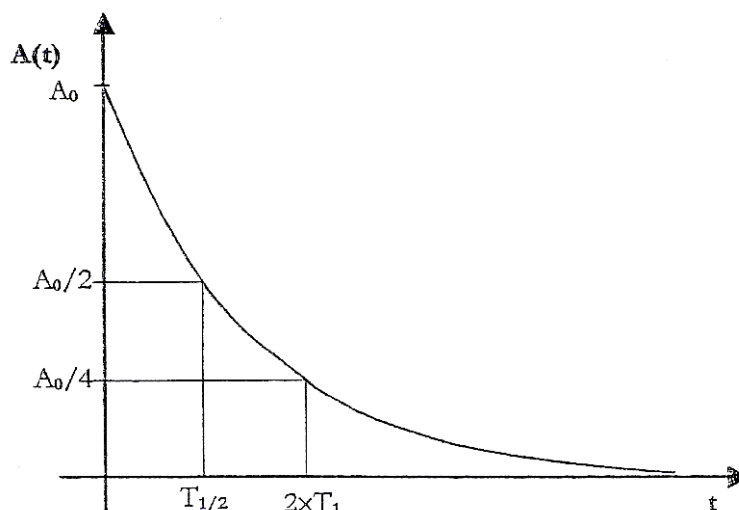
Als op het tijdstip $t = 0$ het aantal actieve atomen gelijk is aan N_0 , vinden we na integratie:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

De activiteit op het tijdstip t is dus:

$$A(t) = -\frac{dN}{dt} = \lambda N(t) = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-\lambda t}$$

Uitgezet in een grafiek:



Figuur 2.2: Activiteit van een radionuclide i.f.v. de tijd

De desintegratiesnelheid wordt soms aangegeven door de tijd T_n : de tijd nodig opdat het aantal desintegrerende atomen of de activiteit gelijk zou worden aan $1/e$ van het oorspronkelijk aantal atomen of de oorspronkelijke activiteit.

$$T_n = \frac{1}{\lambda}$$

λ wordt in s^{-1} en de **desintegratieconstante** genoemd. Naarmate deze constante van een radioactieve nuclide groter is zal deze radioactieve nucliden sneller vervallen. Dikwijls wordt de desintegratiesnelheid aangegeven door de **halveringstijd** $T_{1/2}$, dit is de tijd nodig opdat het aantal desintegrerende atomen gelijk zou worden aan de helft van het oorspronkelijke aantal.

Per definitie van $T_{1/2}$ en na omrekening komt er dus:

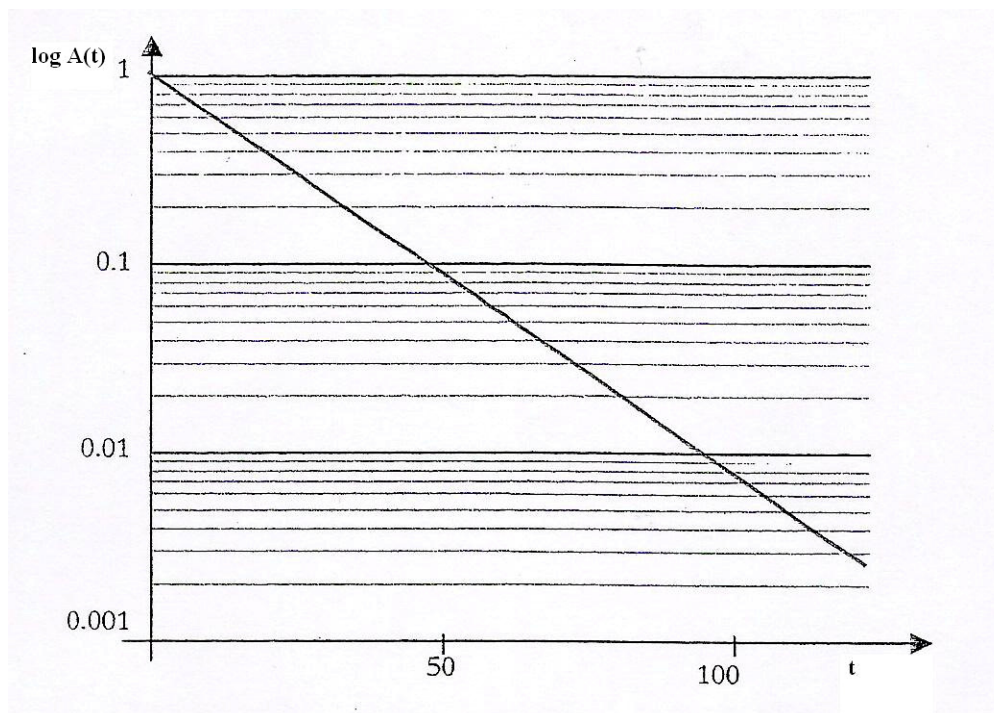
$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}$$

Er geldt dus voor de activiteit op tijd t :

$$A(t) = A_0 e^{-\frac{0,693t}{T_{1/2}}}$$

waar t en $T_{1/2}$ in dezelfde tijdseenheid uitgedrukt zijn.

Het verband $A(t)$ in functie van de tijd geeft een exponentiële kromme (zie figuur 2.2). Daar dit weinig praktisch is, wordt gewoonlijk $\log(A(t))$ uitgezet in functie van t . Dit geeft een rechte: **de vervalcurve** (zie figuur 2.3)



Figuur 2.3: Vervalcurve van ^{32}P ($T_{1/2} = 14,3$ dagen)

$T_{1/2}$ kan bepaald worden door de vervalsnelheid te meten op minstens twee verschillende tijdstippen. In de praktijk wordt echter de activiteit gemeten gedurende gelijke tijdsintervallen op verschillende tijdstippen.

2.1.3 Het meten van radioactiviteit^{(6),(7)}

In tegenstelling tot bijvoorbeeld licht of warmte kan de mens radioactiviteit en ioniserende straling niet met zijn zintuigen waarnemen. Maar de mens heeft zeer gevoelige en nauwkeurige meetapparatuur ontwikkeld om zelfs zeer geringe hoeveelheden straling te kunnen vaststellen. Hieronder worden de verschillende gebruikte begrippen en eenheden betreffende radioactiviteit besproken.

- **Activiteit**

Het aantal desintegraties per seconde (dps) wordt **activiteit** genoemd.

De SI-eenheid van activiteit is een **Becquerel** (Bq)

1 Bq = (1 desintegratie/ 1 seconde) De oude, evenwel nog algemeen gebruikte eenheid is de Curie. 1 Curie (Ci) = $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq

- **Specifieke activiteit**

De specifieke activiteit van een nuclide (A_s) is de activiteit van 1 gram van deze nuclide. Dit begrip geeft dus het verband tussen de massa en de activiteit van een nuclide. De specifieke activiteit wordt uitgedrukt in Becquerel per gram.

$$\text{Specifieke Activiteit} = \lambda N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot \frac{1}{M_A} \cdot N_{Av} = \frac{4,18 \cdot 10^{23}}{T_{1/2} \cdot M_A} \text{ Bq/g}$$

waarbij: N_{av} = getal van Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$)

M_A = atoommassa van A

$T_{1/2}$ = halveringstijd in seconden

Voorbeelden:

$^{60}\text{Co} = 4,2 \cdot 10^{23}$ Bq/g ($T_{1/2} = 1925,1$ dagen)

$^{129}\text{I} = 6,5 \cdot 10^6$ Bq/g ($T_{1/2} = 15,7$ miljoen jaar)

$^{125}\text{I} = 6,5 \cdot 10^{14}$ Bq/g ($T_{1/2} = 59,408$ dagen)

2.2 RADIOACTIEF AFVAL⁽¹⁰⁾

2.2.1 Wat is radioactief afval?

Afval is een bijproduct van elke menselijke bedrijvigheid. Zo ontstaat er ook afval bij de productie van elektriciteit in kerncentrales, bij de ontmanteling van nucleaire installaties, en bij het gebruik van radioactieve stoffen in geneeskunde, landbouw, industrie en onderzoek. Een deel van dat afval is radioactief. Radioactiviteit dooft uit met de tijd. Maar, zolang de radioactiviteit in het afval niet gedaald is tot een aanvaardbaar niveau, moet er nauwlettend op toegezien worden dat de straling uit het afval geen schade kan toebrengen aan mens en milieu.

2.2.2 De oorsprong van radioactief afval⁽¹⁰⁾.

Er zijn drie grote bronnen van radioactief afval:

- De productie van elektriciteit via kernenergie (ongeveer 80%)
- Toepassingen van radioactiviteit in geneeskunde, landbouw en industrie
- De ontmanteling van stilgelegde nucleaire installaties

2.2.3 Classificatie van radioactief afval

Voor het beheer op korte termijn wordt het radioactieve afval gerangschikt op basis van het

activiteitsniveau en de aard van de straling die het afval uitzendt. Voor het beheer op lange termijn wordt het geconditioneerde radioactief afval ingedeeld op basis van het activiteitsniveau en de halveringstijd.

2.2.3.1 Classificatie van radioactief afval voor het beheer op korte termijn

- Het laagactieve afval

Het laagactieve afval bestaat uit radioactief afval met een contactdosistempo (dosis waarbij iemand blootgesteld wordt bij aanraking) van minder dan 5 millisievert per uur. De productie en de verwerking van dit afval vereisen een minimale afscherming.

Dit afval wordt voortgebracht bij de opwekking van elektriciteit door middel van kernenergie (exploitatie van kerncentrales en fabricage van nieuwe kernbrandstof), bij de toepassingen van radioactiviteit in geneeskunde, landbouw en industrie, en vooral bij de ontmanteling van stilgelegde nucleaire installaties. Het gaat hier vooral om filters, harsen, onderdelen van beschermingsmaterialen (kleding, handschoenen,...), papier, biologisch afval, geactiveerde beton, restafval van de behandeling van afvalwater in kerncentrales of ook nog ontmantelingafval die in aanraking zijn gekomen met radioactieve stoffen.

- Het middelactieve afval

Het middelactieve afval bestaat uit afval met een contactdosistempo tussen 5 millisievert en 2 sievert per uur. De verwerking van dit afval moet in een gesloten en afgeschermd ruimte plaatsvinden. De arbeiders die de verwerking uitvoeren, worden beschermd door betonmuren en loodglasvensters. Alle handelingen worden van op afstand uitgevoerd.

Het merendeel van dit afval wordt geproduceerd bij de fabricage en de opwerking van kernbrandstof, en bij ontmantelingactiviteiten. Bepaalde filters en harsen uit kerncentrales behoren ook tot deze categorie.

- Het hoogactieve afval

Het hoogactieve afval bestaat uit afval met een contactdosistempo van meer dan 2 Sievert per uur. Dit afval geeft warmte af. Dezelfde voorzorgsmaatregelen als voor het middelactieve afval worden vereist. Het enige verschil is de dikte van de afscherming die altijd berekend wordt om de stralingsdosis voor de operatoren zoveel mogelijk te beperken.

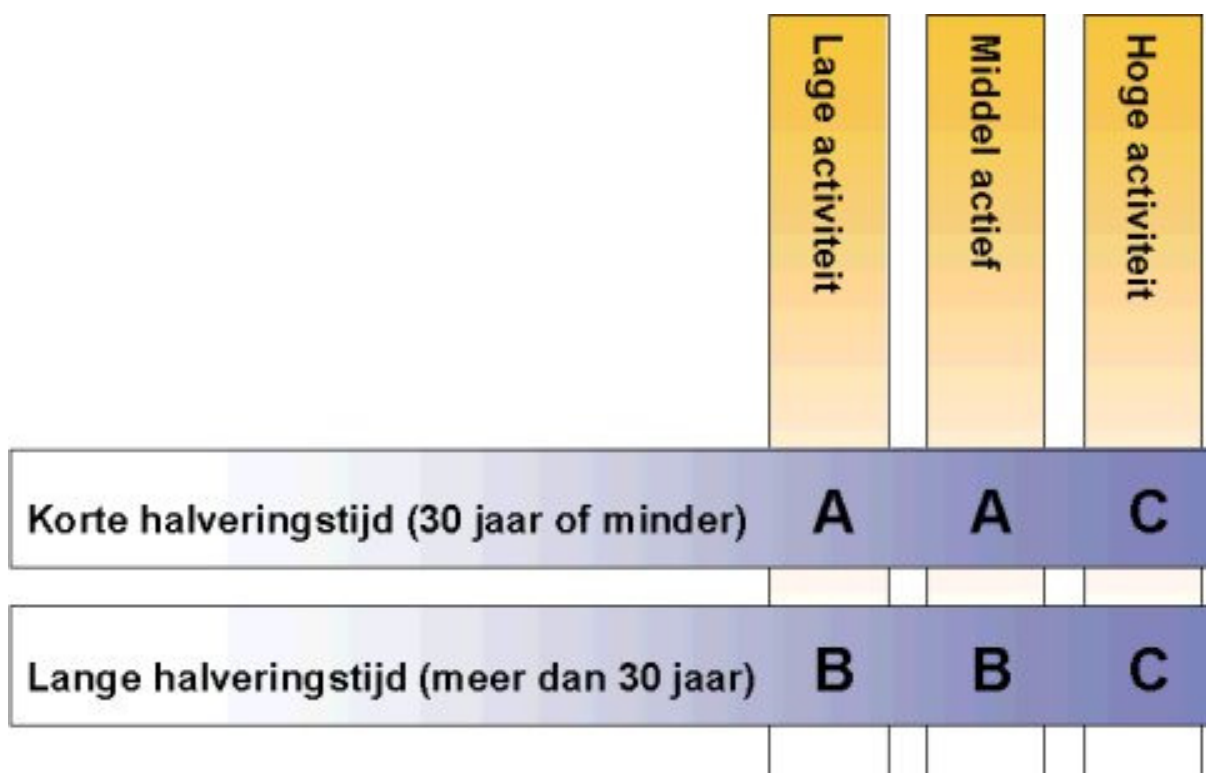
Dit afval bestaat hoofdzakelijk uit splijtingsproducten van de opwerking van kernbrandstof, de bestraalde kernbrandstof zelf indien deze niet opgewerkt wordt, en eventuele andere overtollige splijtstoffen.

Ongeveer 75% van het volume radioactief afval is laagactief; ongeveer 1% is hoogactief (dit bevat echter 95% van de totale activiteit van alle afvalcategorieën samen). De rest van het afval bestaat uit middelactief afval.

2.2.3.2 Classificatie van radioactief afval voor het beheer op lange termijn

Voor het beheer op lange termijn (berging) heeft NIRAS drie categorieën geconditioneerd radioactief afval ontwikkeld. Deze categorieën stemmen overeen met de classificatie van het International Atomic Energy Agency (IAEA) en van de Europese Unie. Ze deelt het afval in volgens zijn activiteitsniveau en zijn halveringstijd.

De halveringstijd van de radionucliden die het radioactieve afval bevat bepaalt inderdaad welke oplossingen mogelijk zijn voor het beheer van dit afval op lange termijn. Het doel van het beheer van radioactief afval is te allen tijde te verhinderen dat het afval mens en milieu zou schaden. Dit betekent dat het afval geïsoleerd moet worden van de biosfeer tot zijn radioactiviteitsniveau vergelijkbaar is geworden met het niveau van de natuurlijke radioactiviteit.



Figuur 2.4: Classificatie van radioactief afval voor het beheer op lange termijn⁽¹⁰⁾

- Afval van categorie A (laag- of middelactief en kortlevend afval)

Het afval van categorie A is geconditioneerd afval dat radio-elementen bevat in activiteitsconcentraties en met een halveringstijd die voldoende gering zijn opdat het afval in aanmerking zou komen voor oppervlakteberging. Deze categorie omvat laag- en middelactief afval met korte halveringstijd bevatten.

Dit afval zal van mens en milieu moeten worden geïsoleerd tijdens 300 jaar, dit is de tijd die nodig is opdat zijn activiteitsniveau ten minste met een factor 1000 zou afnemen.

- Afval van categorie B (laag- of middelactief en langlevend afval)

Het afval van categorie B omvat laag-en middelactief afval dat besmet is met α -stralers met

lange halveringstijd in concentraties die te groot zijn om in categorie A ingedeeld te worden, maar geeft niettemin te weinig warmte af om deel uit te maken van categorie C. Het bevat ook wisselende hoeveelheden β - en γ -stralers.

- Afval van categorie C (hoogactief kort- of langlevend afval)

Het afval van categorie C groepeert al het geconditioneerd hoogactief afval, dat grote hoeveelheden β - en γ -stralers bevat met korte halveringstijd alsook grote hoeveelheden α -stralers met lange halveringstijd. Door zijn hoge activiteit geeft het grootste deel van dit afval veel warmte af (meer dan 20 Watt/m³).

Het afval van categorie B en C, dat aanzienlijke hoeveelheden radio-elementen met een halveringstijd van meer dan 30 jaar bevat, moet meer dan 300 jaar van mens en milieu geïsoleerd worden. De tijd die nodig is opdat zijn activiteitsniveau ten minste met een factor 1000 zou afnemen, kan inderdaad enkele tientallen duizenden jaren bedragen.

2.2.4 Beheer van radioactief afval

NIRAS heeft een beheersysteem opgezet om de bescherming van mens en milieu tegen mogelijke gevaren van radioactief afval te verzekeren. Het hoofddoel van dit beheersysteem is het waarborgen van de veiligheid. Daartoe is het hoofdzakelijk gebaseerd op twee principes: enerzijds de insluiting van de radioactieve stoffen, zodat ze niet kunnen ontsnappen in het leefmilieu, anderzijds de afscherming van de ioniserende straling. Deze principes worden door NIRAS toegepast in alle stappen van het beheer.

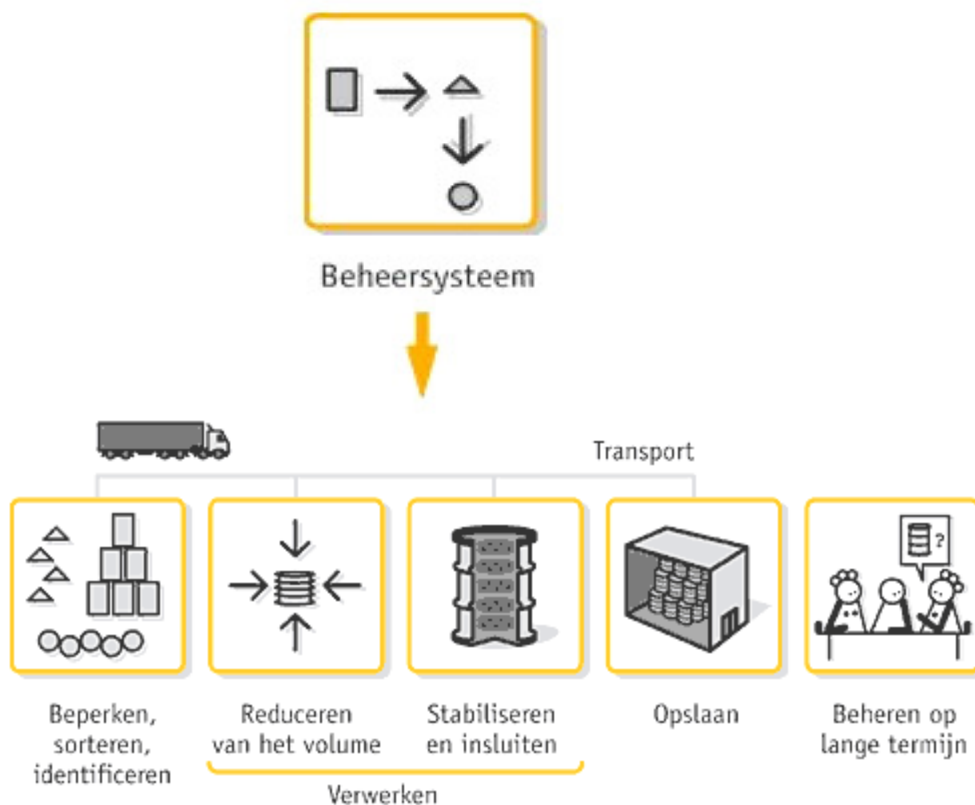
Het beheersysteem van NIRAS omvat twee aspecten:

- een geïntegreerd systeem
- een acceptatiesysteem

2.2.4.1 Een geïntegreerd systeem

Dit systeem omvat alle facetten van het beheer van radioactief afval: het ontstaan van het afval, het transport ervan, de verwerking, de voorlopige opslag en de eindbestemming.

Schematisch kan dit geïntegreerde systeem als volgt weergegeven worden:



Figuur 2.5: Schematische voorstelling van het geïntegreerde systeem⁽¹⁰⁾

2.2.4.2 Een acceptatiesysteem

De veiligheid van het beheer van radioactief afval berust niet alleen op de kwaliteit van het ontwerp en de realisatie van de verwerkings-, opslag- en bergingsinfrastructuur, maar ook op de kwaliteit van het afval dat aan NIRAS wordt overgedragen. Dat moet daarom aan een aantal specifieke eisen voldoen.

Daartoe heeft NIRAS een acceptatiesysteem ontwikkeld dat drie opeenvolgende stappen omvat:

- het opstellen, door NIRAS, van acceptatiecriteria;
- de erkenning (of kwalificatie), door NIRAS, van de verwerkings-/conditionerings- en opslaginstallaties, met inbegrip van de meetinstallaties en –methodes die gebruikt worden om het afval te karakteriseren;
- de acceptatie, door NIRAS, van het radioactieve afval overeenkomstig de acceptatiecriteria.

Het acceptatiesysteem is gecertificeerd volgens de internationale norm ISO 9001:2000

2.2.5 De primaire afvalstroom

De primaire afvalstroom van een kernreactor bestaat uit fissie- (^{129}I , ^{135}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{99}Tc , ...) activerings- (^{14}C , ^{55}Fe , ^{63}Ni , ^{60}Co , ^{94}Nb , ...) en uranium- en transmutatieproducten (^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{237}Np , ^{241}Am , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu , ...) die achterblijven op de uitwisselingsharsen, filters en in de concentraten.

Fissieproducten of splijtingsproducten zijn producten die ontstaan door splijting van een zwaar atoom (uranium, plutonium, thorium) of door het daaropvolgend radioactief verval van de direct door splijting ontstane nucliden.

Activeringsproducten zijn producten die ontstaan door activering. Activering is een proces waarbij een materiaal door beschieting met neutronen, protonen of andere deeltjes radioactief gemaakt wordt.

Transmutatieproducten zijn producten die door transmutatie ontstaan. Transmutatie is een proces waarbij langlevende radioactieve isotopen worden omgezet in kortlevende of stabiele kernen door middel van kernreacties (neutron of proton absorbtie door de kern van fissieproducten).

2.3 JODIUM

2.3.1 Algemeen: jodium een halogeen⁽³¹⁾

Jodium werd in 1811 ontdekt door de Franse wetenschapper Barnard Courtois. De naam is afkomstig van het Grieks Iodes, wat violet betekent.

Jodium is een niet-metaal van de halogeengroep met atoomnummer 53. Jodium bezit net zoals fluor, chloor en broom een s^2p^5 elektronenconfiguratie. Deze halogenen hebben de neiging om inert gas configuraties (s^2p^6) te bereiken. Jodium is de minst elektronegatieve en de minst reactieve van de halogenen. De tendens van deze halogenen om een octetconfiguratie te bereiken vertaalt zich in de overvloed van halogene zouten en in het groot aantal samenstellingen waar de elementen een covalentie van 1 vertonen. Een belangrijke eigenschap van jodium is dat het gemakkelijk reduceert tot jodide.

In hun samenstellingen met metalen zijn de halogenen (jodium, broom, chloor en fluor) in een negatieve oxidatietoestand. Met actieve metalen die aanleiding geven tot grote kationen van lage lading (natrium, calcium) is de oxidatietoestand ionisch. Anderzijds zullen de bindingen tussen halogenen (vooral chloor, broom en jodium) en metalen (zelf actieve metalen zoals beryllium en aluminium, dewelke potentiële bronnen zijn van ionen van relatief hoge ladingsdichtheid) veelal covalent van karakter zijn. Met een metaal bestaat er een grote verscheidenheid aan oxidatietoestanden. Het covalente karakter van eender welk halogenide

type verhoogt met de verhoging van de oxidatietoestand van het metaal. Deze trend heeft gewoonlijk een verhoging van de vluchtigheid en een verhoging van de oplosbaarheid van niet-polaire organische solventen tot gevolg (bv: FeCl₂).

De anorganische samenstellingen van jodium kunnen geïnclassificeerd worden in drie groepen:

- jodiden
- interhalogenen
- oxiden

In verbinding met andere niet-metalen kunnen deze halogenen (behalve fluor dat zich voornamelijk in een elektronegatieve oxidatietoestand bevindt) zowel een negatief als een elektropositief karakter vertonen. Dit is afhankelijk van de elektronegativiteit van het element waarmee ze zijn verbonden. De meest voorkomende situaties waarbij chloor, broom en jodium uit positieve oxidatietoestanden bestaan moeten gezocht worden in de interhalogenen en verschillende oxyhalogenen samenstellingen. Positieve oxidatietoestanden van 1, 3, 5, en 7 zijn gekend. In deze positieve oxidatietoestanden zijn de halogenen verbonden met een meer elektronegatief element door vooral covalente bindingen.

De organische samenstellingen van jodium kunnen geïnclassificeerd worden in twee groepen:

- jodiden
- jodiderivaten met jodium in een positieve oxidatietoestand

Deze organische samenstellingen met jodium bevatten een koolstof jodide binding. Ze hebben een relatief grote dichtheid en vluchtigheid. Ze zijn ook reactiever dan andere organische samenstellingen met halogenen.

Het is nodig te vermelden dat jodium, het minst elektronegatieve halogeen, in staat is om de kationische soort I⁺ te vormen. Deze extreem onstabiele entiteit kan gestabiliseerd worden door organische basen zoals pyridine.

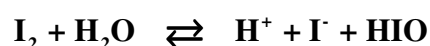
De verandering in oxidatietoestand zijn vaak van belang bij radiochemische procedures voor de analyse van de halogenen. Ook voor de procedure ontwikkeld voor dit onderzoek is dit van groot belang.

2.3.2 Chemische en fysische eigenschappen⁽¹¹⁾

Zie Bijlage 1

2.3.2.1 De oplosbaarheid van jodiumsamenstellingen⁽¹²⁾

Jodium is een vrij sterke oxidator met een oplosbaarheid in water van 0,34 g/l bij 25°C. De reactie die bij de oplossing in water hoort is:



De evenwichtsconstante voor deze reactie bedraagt $4 \cdot 10^{-4}$.

In koude verdunde alkalische oplossingen worden hypojodide zouten gevormd. In warme geconcentreerde alkalische oplossingen wordt het hypojodide ion omgevormd tot jodaat (IO_3^-) en jodide ionen.

Jodium is meestal merkbaar oplosbaar in organische solventen. In solventen die geen donor karakteristieken vertonen (bv.: koolstofdисульфide, chloroform, koolstoftetrachloride) hebben de oplossingen een violette kleur. In aromatische solventen zoals benzeen en toluen zijn de oplossingen rood. In solventen die beschouwd mogen worden als typische Lewis basen (bv.: ether, pyridine), is jodium goed oplosbaar en geeft een bruine kleur.

Een belangrijke eigenschap van elementair jodium is zijn capaciteit om te combineren met een jodide ion om polyjodide anionen (I_n^-) te vormen, waarvan het tri-jodide ion (I_3^-) de meest stabiele is. Ander geïdentificeerde polyjodide ionen zijn I_5^- , I_7^- en I_8^- .

De meest stabiele polyjodide zouten zijn gevormd met grote kationen (bv.: Cs^+).

De reactie van tri-jodide ionen in waterige oplossing:



De evenwichtsconstante van deze reactie bedraagt 725 bij 25°C . De trihalogeniden van andere halogenen (broom, chloor en fluor) zijn veel minder stabiel of ongekend (trifluor).

2.3.2.2 Veiligheid

Zie bijlage 2

2.3.3 Analytische scheidingsmethoden

- **Precipitatie:**

De meeste analytische bepalingen van jodium impliceren een precipitatie reactie van de jodide ionen. Precipitatie met stabiel jodium als drager is een eenvoudige methode van concentrering en terugwinning van jodium radionucliden indien jodide ionen gemakkelijk te produceren zijn. Jodium kan bepaald worden door precipitatie met een zilver ion (K_{sp} (25°C) $\text{AgI} = 1,5 \cdot 10^{-16}$).

De analytische procedure kan gravimetrie of titratie zijn. Jodide kan neergeslagen en bepaald worden als een palladium(II) zout. De precipitatie door middel van palladium(II) chloride van een licht aangezuurde oplossing is een goede methode voor de scheiding van jodide van bromide en chloride. Gewoonlijk wordt jodide gescheiden van de andere halogeniden door de toevoeging van salpeterzuur, welke jodide converteert tot vrij jodium en geen effect heeft op de resterende halogeniden. Jodaat kan neergeslagen als zilverjodaat en perjodaat als loodperjodaat.

- **Ionuitwisselingschromatografie:**

Ionuitwisselingsprocedures worden gebruikt om jodium te scheiden van contaminanten. Kationuitwisselingschromatografie wordt gebruikt om kationen te verwijderen die interferentie veroorzaken.

Jodide wordt zeer sterk weerhouden door anionuitwisselingsharsen (distributiecoëfficiënt $\pm 10^3$). Bij een pH van 6,5 wordt jodide volledig geabsorbeerd. De halogeniden worden van elkaar gescheiden op een anionuitwisselingskolom bereid in de nitraatvorm door eluering met 1 M natriumnitraat bij een pH van 10,4. Jodide kan ook gescheiden worden van contaminanten door de aniononzuiverheden en het jodide te laten binden op een anionuitwisselingshars waarna jodaat en perjodaat van het hars wordt geëluëerd door natriumhypochloriet. De grotere perjodaat en jodaat anion is minder sterk gebonden op het hars als het jodide ion en wordt van het hars geëluëerd.

- **Solventextractie:**

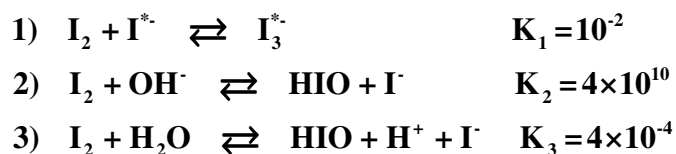
Extractie van de vrije elementaire vorm van jodium in een organisch solvent (CCl_4 , CH_2Cl_2) na gebruik van de juiste oxiderende agent is lang de verkozen scheidingsmethode geweest van I. Deze methode vereist wel inleidende oxidatie-reductie stappen om het evenwicht van alle jodium in oplossing te verzekeren.

- **Destillatiescheidingen**

Door de grote vluchtigheid van elementaire jodium (kookpunt = 184°C) kan jodium gescheiden worden door selectieve oxidatie en destillatie van het element. Jodium wordt geoxideerd door toevoeging van NaNO_2 in verdunde H_2SO_4 . Na de juiste oxidatie-reductie stappen om alle vormen van jodium om te zetten naar elementair jodium wordt het jodium gedestilleerd van een waterige oplossing en natriumhydroxide en verzameld door een ander scheidingsproces, meestal solventextractie. Hiervoor is ook een oxidatie-reductie stap nodig om alle vormen van jodium in één vorm te krijgen mits elementair jodium in natriumhydroxide verschillende vormen aanneemt (jodide en perjodaat).

2.3.4 Uitwisselingsreacties

Drie verschillende mechanismen voor uitwisseling zijn vooropgesteld. Deze impliceren onderstaande evenwichten:



Gezien de hoge uitwisselingsnelheid is het zeer moeilijk een onderscheid te maken tussen deze drie mechanismen. Er is echter sterk bewijs dat de uitwisseling gebeurt door mechanisme 1, dus door tri-jodide ion vorming.

2.3.5 Bespreking van stabiele ^{127}I en radionuclide ^{129}I ⁽¹⁶⁾

De belangrijkste reservoirs van jodium in het oppervlaktemilieu van de aarde zijn oceanen en zeeën met concentraties van 40 tot 65 $\mu\text{g/l}$. De belangrijkste vormen van opgelost jodium in zeewater zijn jodide (I^-) en jodaat (IO_3^-)⁽¹⁶⁾.

De concentratie van jodium in het grondwater (hoofdzakelijk aanwezig als jodide) is gewoonlijk minder dan 5 $\mu\text{g/l}$, met pieken van 50-100 $\mu\text{g/l}$ die worden gemeld voor grondwater met hoog zoutgehalte of met een hoog toevoegsel van zeewater (Whitehead, 1984⁽¹⁷⁾ en verwijzingen daarin). De concentratie van jodium in ondergrondse pekels en in thermische en minerale water is veel hoger (tot meer dan 100 keer) dan in oppervlaktewater, waarschijnlijk wegens afbraak van organische materialen (vooral in pekels waar de vorming van aardolie plaatsvindt) en het uitlogen van sedimenten (Fuge & Johnson⁽¹⁸⁾, 1986 en verwijzingen daarin). De concentratie van jodium in het oppervlaktewater van zoet water (rivieren en meren) is lager dan in zeewater.

^{129}I is een radioactief element met een halfwaardetijd van 15,7 miljoen jaar, wat wil zeggen dat, eens het in het milieu is vrijgegeven, het niet snel zal verdwijnen. Het element heeft een zeer lage radioactiviteit (grote halveringstijd en een lage intensiteit). Jood staat echter bekend om zijn zeer snelle transport naar de schildklier. Om die reden wordt laag radioactief jood (^{131}I) wel eens gebruikt om de schildklier te "kleuren" voor medisch onderzoek. Recent is echter aangetoond dat deze laagradioactieve isotoop van jood voor meer problemen kan zorgen dan aanvankelijk gedacht.

^{129}I wordt vrijgesteld bij een aantal processen, bestaande uit natuurlijke splitsing van uranium, testen van nucleaire wapens, opwaarderings van kernafval en nucleaire ongelukken. Door zijn lage radioactiviteit en zijn natuurlijk voorkomen kan ^{129}I moeilijk beschouwd worden als gevaarlijk. Toch heeft recent onderzoek aangetoond dat voorzichtigheid geboden is. ^{129}I vrijgesteld uit de opwaarderingsfabrieken van La Hague en Sellafield blijkt immers zeer vlot te transporteren naar de noordelijke zeeën, waar de concentraties blijven stijgen. Ook in regen is ^{129}I teruggevonden. Bovendien stijgt ook de uitstoot door toename van de hoeveelheid kernafval. Gezien ^{129}I zeer snel naar de schildklier wordt getransporteerd, kan consumptie van een hoeveelheid radioactief jood de concentratie in de schildklier zo verhogen, dat het risico op kanker significant toeneemt.

2.3.5.1 Bronnen van ^{129}I

- Natuurlijke bronnen

Hoewel al het ^{129}I die tijdens fundamentele nucleosynthese wordt geproduceerd nu in ^{129}Xe is vervallen, wordt ^{129}I blijvend geproduceerd door natuurlijke processen in de atmosfeer en korst van de aarde.

- Antropogene bronnen

De belangrijkste antropogene bronnen van ^{129}I zijn kernbomtesten, kernongelukken en het recycleren van kernbrandstof geweest. De ontsnapping van ^{129}I uit deze bronnen heeft de natuurlijke verhouding $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ van 10^{-12} verhoogd tot ongeveer 10^{-5} (Rao & Fehn, 1999)⁽¹⁹⁾.

- Kernbomtesten

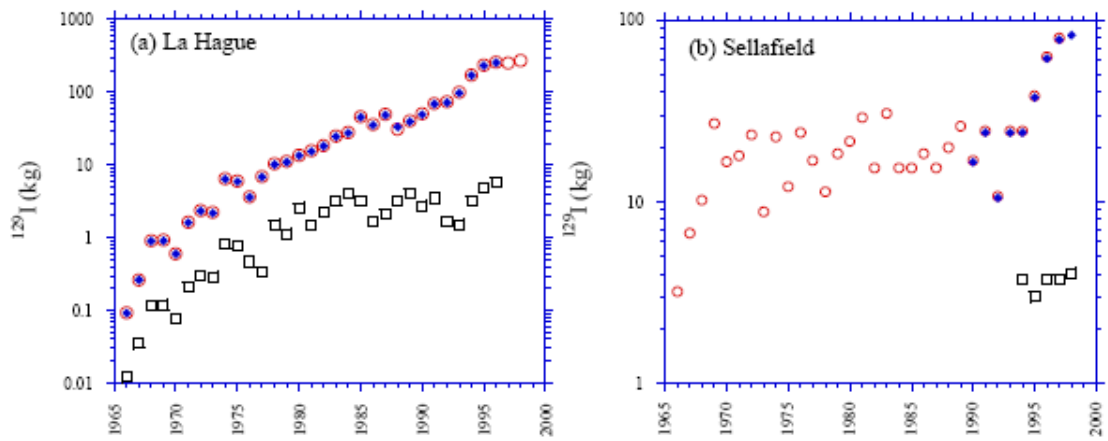
Men heeft geschat dat ~ 64 kg van ^{129}I de atmosfeer is binnengedrongen ten gevolge van kernbomproeven in de Noordelijke Hemisfeer sinds de jaren '50. Na 1973, waren de ontploffingen hoofdzakelijk ondergronds en droegen niet meer beduidend bij tot de dosis ^{129}I .

- Het Tchernobyl ongeluk

Onder de kernongevallen van de 20^{ste} eeuw, was de ontsnapping aan radioactiviteit uit de kerncentrale in Tchernobyl (26 april 1986) het grootst. Na de explosie, gingen de vluchtigste elementen zoals cesium, jodium en tellurium gemakkelijk de atmosfeer in. Ongeveer 1,3 kg (6×10^{24} atomen) ^{129}I ontsnapte in de atmosfeer na het ongeval van Tchernobyl, wat slechts ongeveer 2% bedraagt van de totale emissie ^{129}I afkomstig van kernwapentesten is. De emissie was echter beperkt gelokaliseerd in ruimte en tijd, en sommige delen van Europa zoals Scandinavië, bijvoorbeeld, ontvingen aanzienlijke dosissen.

- Nucleaire opwaarderingsfaciliteiten

De gebruikte kernbrandstof bestaat ongeveer uit 95% ^{238}U , een klein gedeelte uit ^{235}U dat geen splitsing heeft ondergaan, plutonium en radioactieve fissieproducten (waaronder ^{129}I). In een opwaarderingsfaciliteit, is de gebruikte brandstof gescheiden in drie componenten: uranium, plutonium en afval (splitsingsproducten). De twee belangrijke installaties van recycling van kernbrandstof in Europa zijn Sellafield (UK) en La Hague (Frankrijk). Momenteel wordt ongeveer 99% van gerecycleerde ^{129}I geëxtraheerd in vloeistoffen die in de Ierse Zee en het Engelse Kanaal (Baetsle, 1990⁽²⁰⁾) worden gelost. De totale hoeveelheid vloeibare lozingen van ^{129}I bedraagt ongeveer 789 kg van Sellafield en 1830 kg van La Hague wat tot 1998 een totaal van 2619 kg atomen geeft of $1,2 \times 10^{28}$ atomen. De emissie van ^{129}I in de lucht bedragen 57 kg van La Hague tot 1996. Tegenwoordig, zijn de opwaarderingsfaciliteiten bij Sellafield en La Hague de belangrijkste bronnen van antropogene ^{129}I .



Figuur 2.6: Jaarlijkse vloeibare (gevulde diamanten, van BNFL, 1998 en GT1, 1999, en open cirkels van Yiou et al, 1995 en Raisbeck & Yiou, 1999) en atmosferische (open vieranten) emissies (BNFL, 1998 en GT1, 1999) van nucleaire recyclerende faciliteiten bij La Hague⁽¹⁶⁾

2.4 GEBRUIKTE MEETTECHNIEKEN

2.4.1 Gammaspectrometrie⁽²⁹⁾

2.4.1.1 Meetinstrument



Figuur 2.7: Gammaspectrometer

2.4.1.2 Principe

Voor de bepaling van elektromagnetische straling (naast γ -straling ook X-stralen) staan er twee types van detectoren ter beschikking:

- halfgeleiderdetectoren
- scintillatiedetectoren.

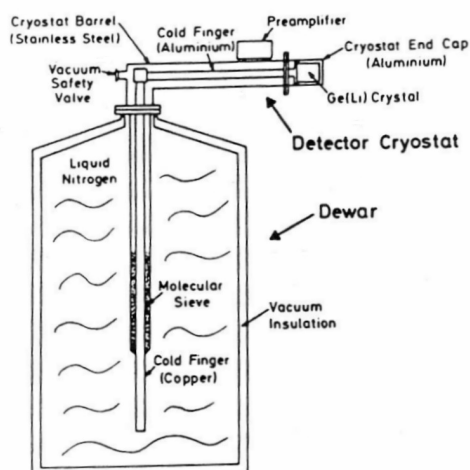
- Halfgeleiderdetector:

De halfgeleiderdetector is gewoonlijk een silicium of Ge éénkristal, gedopeerd of geïmplaneerd met andere ionen, dat op een constante potentiaal wordt geplaatst. Wanneer een γ -foton op het halfgeleiderkristal invalt, zal de energie van de ioniserende straling elektronen van de valentieband naar de geleidingsband tillen. Het elektron dat van de valantieband werd verwijderd, laat een "gat" achter, zodat er een elektron-gat paar ontstaat. De gemiddelde energie nodig voor het ontstaan van één elektron-gat paar in Si bij kamertemp. is 3,62 eV en niet 1,115 eV (band gap voor Si bij kamertemperatuur), omdat een deel van de energie verloren gaat als kristalroostervibraties. Het ontstaan van elektron-gat paren geeft aanleiding tot een plotse toename van de geleidbaarheid in het halfgeleiderkristal. Door de spanning op het halfgeleiderkristal worden de elektronen zeer snel naar de positieve elektrode en de gaten naar de negatieve elektrode bewogen, wat waargenomen wordt als een elektrische puls. De pulshoogte is evenredig met de energie van het ingevallen γ -foton, want het aantal ontstane elektron-gat paren is evenredig met de γ -energie en de collectie-efficiëntie van deze ladingsdragers is constant en bijna 1. Via een voorversterker en versterker worden de pulsen naar een meerkanaalsanalysator (MCA) geleid. Door de MCA worden de pulsen afhankelijk van de pulshoogte in verschillende kanalen gestockeerd, waardoor een γ -spectrum ontstaat. Doordat γ -straling een hogere doordringbaarheid in materie heeft t.o.v. andere α - en β -straling, moeten deze detectoren echter een veel dikkere gevoelige zone (de zogenaamde verarmde of intrinsieke zone) hebben. Germanium halfgeleiders dragen de voorkeur weg tov silicium halfgeleiders omdat Ge een hogere Z-waarde en een grotere dichtheid heeft dan Si en er dus een groter energieverlies door interactie van de γ -straling met de detector zal plaatsvinden. Germaniumdetectoren moeten gedurende de meting gekoeld worden tot 77 K omdat bij hogere temperatuur te veel elektronen genoeg energie bezitten om van de valentieband naar de conductieband te worden gelift, wat een te hoge intrinsieke geleidbaarheid zou veroorzaken. De band gap voor Ge bij 77 K is 0,75 eV (bij kamertemperatuur slechts 0,55 eV) en de gemiddelde energie nodig voor nucleaire straling om een elektron-gat paar te veroorzaken in germanium bij dezelfde temperatuur is 2,95 eV (bij kamertemperatuur 2,75 eV) vergeleken met respectievelijk 1,115 eV en 3,62 eV voor Si bij kamertemperatuur. De Ge halfgeleiderdetectoren kunnen onderverdeeld worden in twee soorten:

- de intrinsieke detectors
- de lithium drifted detectors.

– Lithium drifted detectoren:

Lithium drifted detectors zijn de oudste. Zij werden ontwikkeld toen nog geen Si of Ge met voldoende hoge zuiverheid geproduceerd kon worden. De onzuiverheden, die voor geleidbaarheid zorgen, worden gecompenseerd in lithium door het detectorkristal te laten diffunderen door het aanleggen van een elektrisch veld. Deze lithium drifted kristallen moeten permanent gekoeld worden met behulp van een geleidende koude vinger tot de temperatuur van vloeibare stikstof omdat anders de detector beschadigd zou kunnen worden.



Figuur 2.8: Ge(Li) detector met dewar en cryostaat⁽²²⁾

Lithium drifted silicium detectoren zijn te verkiezen voor de detectie van laag energetische γ -stralen en X-stralen (bvb. bij XRF), maar hebben een lage tel-efficiëntie voor elektromagnetische straling van meer dan 50 keV. Voor meer energetische straling is germanium beter geschikt, zoals reeds gezegd.

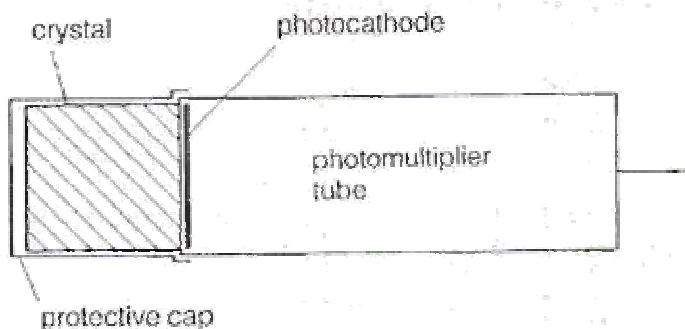
– Intrinsieke detectoren:

Toen germanium met zeer hoge zuiverheid beschikbaar werd, kwamen de intrinsieke of high-purity germanium (HPGe) detectoren op de markt. Ge(Li) detectoren worden meestal vervangen door HPGe detectoren.

• Scintillatiedetectoren:

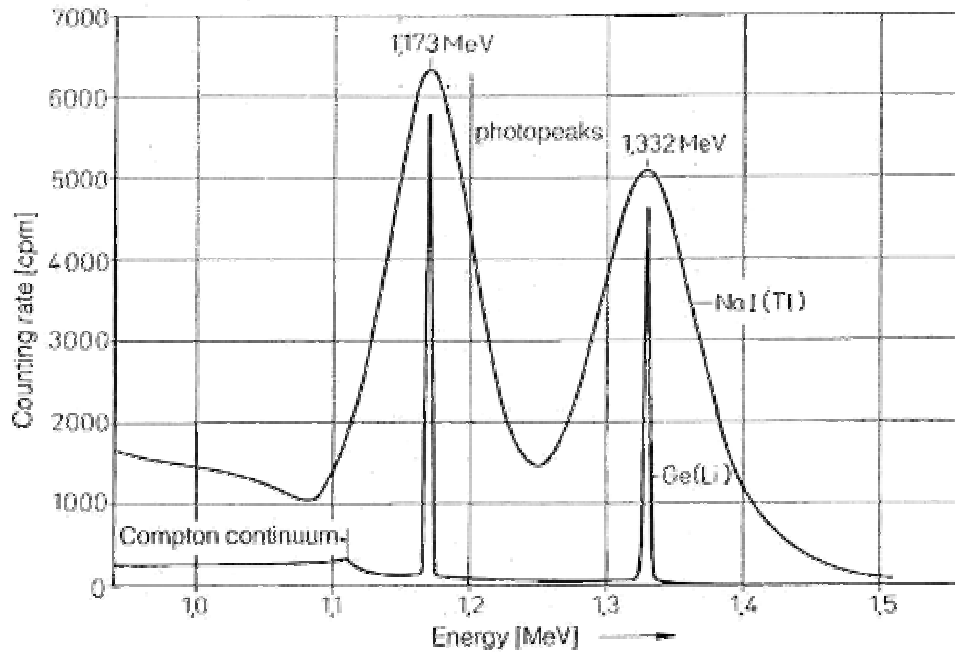
De scintillatiedetectoren die voor γ -spectrometrie worden gebruikt zijn meestal vaste stof scintillatoren, in het bijzonder dikke anorganische kristallen zoals NaI (I heeft een hoge Z-waarde en NaI heeft hoge dichtheid) of CsI. Om luminescentie te kunnen verkrijgen is het noodzakelijk dat er kleine hoeveelheden van onzuiverheden (bvb. 0,1-0,2 % CaF_2 of Tl) aanwezig zijn in het kristal. Deze onzuiverheden zorgen voor extra energieniveaus tussen de valentie- en de conductieband. Door absorptie van de energie van de invallende γ -stralen worden elektronen naar de conductieband getild. Een elektron dat zich in de conductieband

bevindt, zal bewegen tot het een onzuiverheid bereikt. Daar kan het dalen tot één van energieniveaus van de onzuiverheid. De terugkeer van dit niveau naar de valentieband kan gebeuren door fluorescentie. Een γ -energie van ongeveer 30 eV moet er geabsorbeerd worden om één foton te creëren. Dankzij het feit dat de energie van het uitgezonden fluorescentiefoton lager is dan de band gap tussen valentie- en conductieband, is het kristal transparant voor zijn eigen luminescentie en kan dit licht gecollecteerd worden met behulp van een photomultiplier (PM).



Figuur 2.9: Scintillatiedetector⁽²²⁾

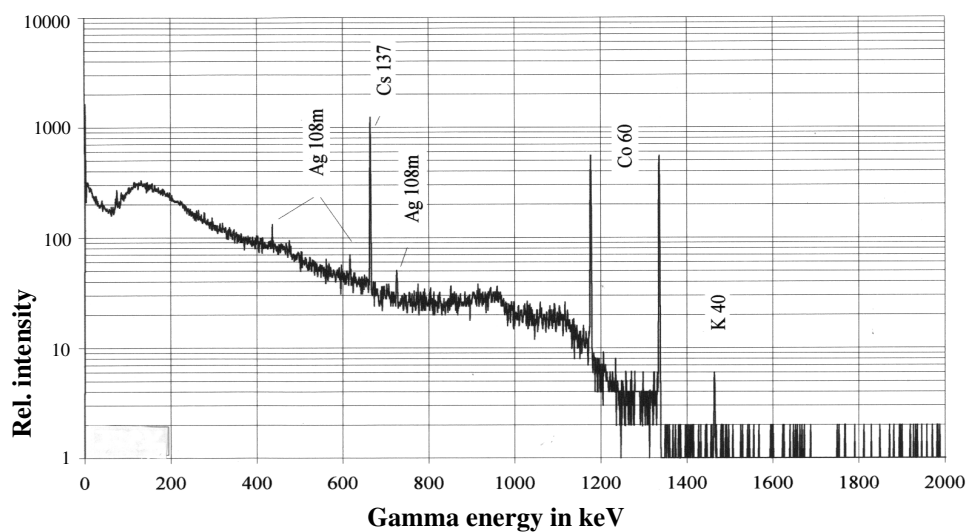
Er zijn ongeveer 10 luminescentiefotonen nodig om één elektron te laten ontstaan op de fotokathode. Dit betekent dat ongeveer 300 eV γ -energie moet worden geabsorbeerd om één ladingsdrager te produceren in vergelijking tot 2,95 eV bij een Ge detector. Dit is de oorzaak van het feit dat de energieresolutie van halfgeleiderdetectoren veel beter is dan die van scintillatiedetectoren. Dit is geïllustreerd in de figuur 2.10. De efficiëntie van halfgeleiderdetectoren is in het algemeen echter lager dan die van scintillatiedetectoren ($\epsilon = 10\text{-}80\%$ van die van een NaI(Tl) detector).



Figuur 2.10: vergelijking van γ -spectra van ^{60}Co opgenomen met een NaI(Tl) scintillatiedetector en een Ge(Li) halfgeleiderdetector⁽²²⁾

- Algemeen

γ -Spectrometrie is de meest comfortabele detectiemethode voor radionucliden wat monstervoorbereiding en meting betreft. Het monster kan ook in vaste toestand gemeten worden. Dit is dankzij de hoge doordringbaarheid van γ -stralen in materie en het feit dat γ -stralen discrete energieën bezitten en dus aanleiding geven tot smalle lijnen in het spectrum.



Figuur 2.11: γ -spectrum van een vat radioactief afval⁽²²⁾

Een goede loodafscherming van de detector is noodzakelijk om achtergrondstraling te vermijden. Een ander gevolg van de hoge penetratie van γ -straling is het feit dat ze slechts

gedeeltelijk gedetecteerd worden. De efficiëntie van halfgeleiderdetectors is ongeveer 15%. Ondanks de vele voordelen van γ -spectrometrie wordt deze techniek niet veelvuldig gebruikt voor de bepaling van actiniden omdat slechts enkele actinide-isotopen γ -straling van voldoende hoge energie uitzenden. Laagenergetische straling is moeilijk te meten door de zelfabsorptie in het monster (bvb. in het geval van non-destructieve analyse van geconditioneerd nucleair afval), in het bijzonder in het geval het monster een inhomogene samenstelling heeft. In het geval van vloeibare monsters, bvb. MOX fuel oplossing, is zelfabsorptie minder problematisch, maar toch blijft de bepaling van laag energetische γ -emitters moeilijk. De bepaling van meerdere γ -emitters in hetzelfde monster kan moeilijk worden door het optreden van sompieken, escapepieken, Comptonstrooiing (= interactie tussen γ -stralen en elektronen waarbij de elektronen een deel van de energie van de γ -stralen opneemt). In het bijzonder indien hoog energetische γ -emitters aanwezig zijn, kan hun Comptonverdeling de fotopieken van laag energetische γ -emitters verdoezelen (zie ^{108m}Ag figuur 2.11).

2.4.1.3 Monsterintroductie

De meetmonsters worden aangemaakt in een ampul (5 ml) of in een scintillatieflesje (20 ml).

2.4.1.4 Analytische aspecten van de ^{129}I en ^{125}I bepaling met gammaspectrometrie

- Monsterintroductie

De meetmonsters (supernatant, wasfracties en elutiefractions) worden zowel aangemaakt in ampullen (5 ml) als in scintillatieflesjes (20 ml).

Voor de verwerking van de resultaten wordt voor ^{129}I de standaardoplossing gemeten en voor ^{125}I wordt per staal telkens gewerkt met een referentiestaal. (zie 3.2.6 Interpretatie van de resultaten met gammaspectrometrie).

- Detectoren

Er zijn HPGe-detectoren gebruikt. De energie en efficiëntie zijn gekalibreerd over een bereik van 60 tot 2000 keV, gebruik makend van een gammastraling standaardoplossing met een mengsel van 10 verschillende radionucliden.

- Jodium-129

Zoals eerder vermeld is de bepaling van een kleine hoeveelheid ^{129}I uit stalen afkomstig uit een kernreactor met gammaspectrometrie op het SCK•CEN moeilijk doordat de detectoren slechts gekalibreerd zijn vanaf 60 keV. ^{129}I is immers een β -straler die laag energetische γ 's uitstraalt (39,58 keV) (zie 2.4.1.1 Principe) waardoor deze zich in het niet accuraat geijkte deel van het γ -spectrum bevindt en onderhevig is aan zelfabsorptie in het monster. Ook zullen deze metingen onderhevig zijn aan energiespectrale interferenties van andere γ -stralers (vooral door de hoog energetische γ -emitters) in de matrix waardoor de detectielimiet hoog ligt. Deze metingen geven echter wel een indicatie aan van de efficiëntie van de procedure.

Er kan dus een semi-kwantitatieve analyse van jodium-129 uitgevoerd worden met gammaspectrometrie.

- Jodium-125

Zoals reeds eerder vermeld is er voor een aantal stalen ^{125}I gebruikt als standaardoplossing. Dit omdat er deze isotoop in grote hoeveelheden beschikbaar is op het SCK•CEN. Grote hoeveelheden aan ^{125}I ($T_{1/2} = 59,4$ dagen, $\gamma = 35,49$ keV) kunnen gammametrisch bepaald worden. Alhoewel ^{125}I ook een β -straler is die laag energetische γ -'s uitstraalt (35,49 keV) (zie 2.4.1.1 Principe) waardoor deze zich in het niet accuraat geijkte deel van het γ -spectrum bevindt.

Er kan dus een semi-kwantitatieve analyse van jodium-125 uitgevoerd worden met gammaspectrometrie.

2.4.2 ICP-MS

2.4.2.1 Meetinstrument



Figuur 2.12: ICP-MS toestel

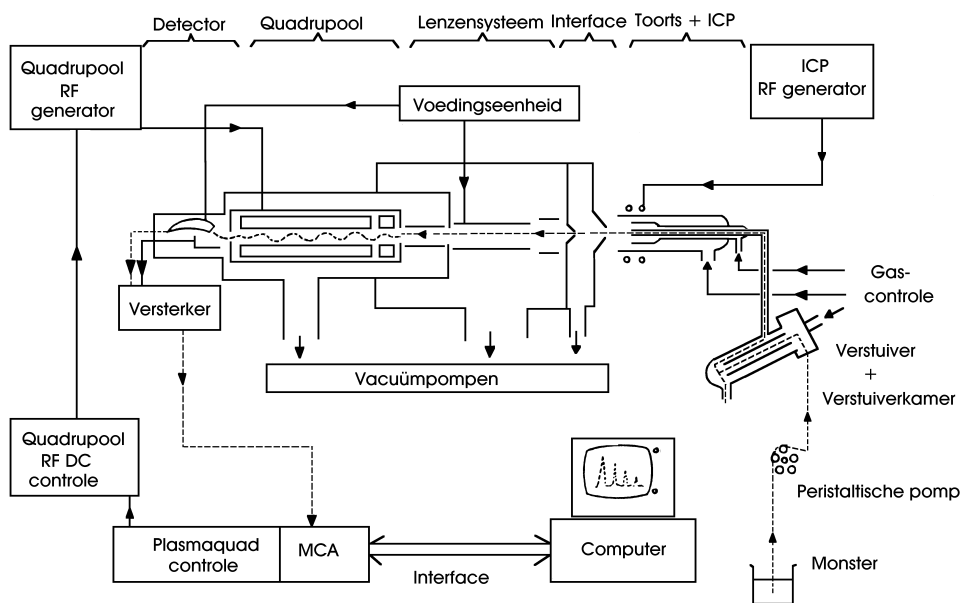
2.4.2.2 Algemeen

ICP-MS heeft sinds zijn introductie op de markt in 1983 een toenemend succes. Dit is hoofdzakelijk te wijten aan een aantal interessante kenmerken van deze techniek:

- het multi-element karakter
- de mogelijkheid tot het verkrijgen van isotopische informatie

- de snelheid van de analyse
- de uitstekende detectielimieten,
- het verkrijgen van vrij eenvoudige spectra

2.4.2.3 Principe⁽²⁰⁾⁽²³⁾⁽²⁶⁾⁽²⁸⁾



Figuur 2.13: Schematische voorstelling van een quadrupool ICP massaspectrometer⁽²²⁾

Principieel bestaat een ICP-massaspectrometer uit een argon plasma, fungerend als ionenbron, en een quadrupool, die optreedt als massafilter. Het (meestal waterig) monster wordt met behulp van een verstuiver omgezet in een aërosol, dat naar het plasma getransporteerd wordt door een dragergas. In het ICP treden achtereenvolgens desolvatatie, dissociatie, atomisatie en ionisatie van de aanwezige elementen op. Terwijl het plasma werkt bij atmosferische druk, vereist de quadrupool-massaspectrometer een hoog vacuüm. Om dit drukverschil te overbruggen is tussen het ICP en de massaspectrometer een “interface” voorzien, bestaande uit twee nikkel cones, een “sampling cone” en een “skimmer cone”. De druk tussen de twee cones wordt met een rotatiepomp op ongeveer 2 mbar gehouden.

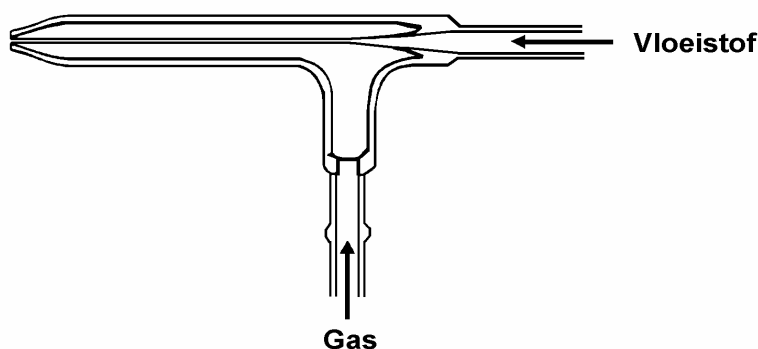


Figuur 2.14: sampling scone en skimmer scone⁽²³⁾

Door het drukverschil wordt een gedeelte van het plasma geëxtraheerd en bereiken een aantal ionen de tweede vacuümkamer waar een druk heerst van circa 10^{-4} mbar (10 mPa). Een extractielens, die na de “skimmer cone” geplaatst is en op een negatieve potentiaal staat, zorgt eveneens voor extractie van de positieve ionen. Vervolgens focussen een aantal elektrostatische lenzen de ionen in de richting van de quadrupoolmassaspectrometer die zich bevindt in een kamer waar de druk ongeveer 10^{-6} mbar (0,1 mPa) is. De quadrupool functioneert als een massafilter: afhankelijk van de aangelegde spanningen hebben enkel ionen met een bepaalde m/z -waarde een stabiele baan door de quadrupool. Een elektronenvermenigvuldiger detecteert de doorgelaten ionen. Per invallend ion wordt een puls verkregen, zodat in feite individuele ionen geteld worden. Door de spanningen op de quadrupool te variëren kunnen de ionen met de gewenste m/z -waarden achtereenvolgens naar de detector geleid en geteld worden. De telresultaten worden gestockeerd in een meerkanaalsanalysator (tellen vs. m/z) en verder verwerkt. Op deze manier is zowel identificatie van elementen aanwezig in het monster als kwantificering met behulp van een geschikte kalibratiemethode mogelijk. Bij gebruik van een argonplasma zijn meer dan veertig elementen voor meer dan 90% in het plasma geïoniseerd tot enkelvoudig positief geladen ionen. Bovendien worden een aantal niet-metalen, die een relatief hoge eerste ionisatie-energie hebben (P, S, As, Se), met een redelijke opbrengst (11-49%) geïoniseerd tot enkelvoudig positief geladen ionen. Met ICP-MS zijn in principe alle elementen te bepalen die een lagere eerste ionisatie-energie hebben dan het plasmagas (Ar, eerste ionisatie-energie 15,76 eV). Meestal worden oplossingen geanalyseerd, maar ook analyse van gassen, suspensies (slurries) en vaste stoffen is mogelijk.

2.4.2.4 Monsterinleiding

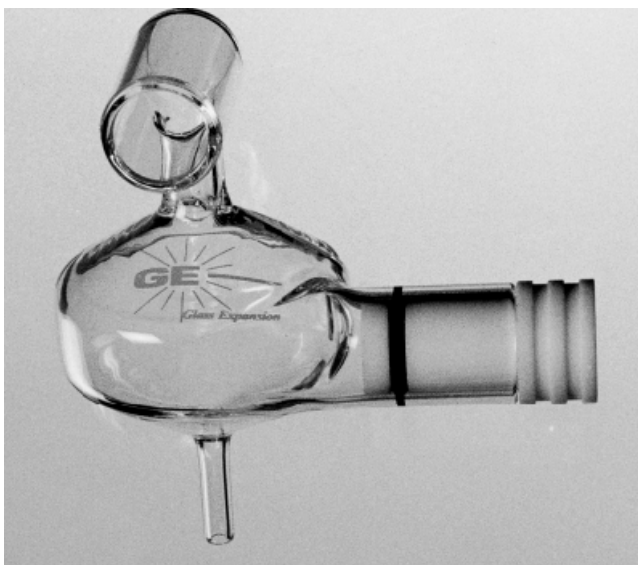
Het zwakke punt in ICP-MS vormt het traditioneel gebruikte monsterinleedsysteem. In de standaardconfiguratie betreft dit vaak een concentrische pneumatische verstuiver, soms ook Meinhard verstuiver genoemd (zie figuur 2.15). Deze bestaat uit twee concentrisch gemonteerde capillairen, één voor de vloeistof, de andere voor het argon dragergas.



Figuur 2.15: Schematische voorstelling van de concentrische verstuiver⁽²²⁾

De hoge snelheid van het dragergas, die ontstaat omdat het gas verplicht wordt door een kleine opening (15-35 μm) te stromen, zorgt ervoor dat de oplossing uiteenspat en omgezet wordt in kleine druppels. De vloeistof wordt aan de verstuiver toegevoerd met behulp van een peristaltische pomp, zodat de opgezogen hoeveelheid monster constant is (debiet in de orde van 1 ml/min). De diameter van de druppels van de aërosol, gegenereerd door deze verstuiver, vertonen een grote spreiding (variërend van enkele μm tot enkele tientallen μm). Deze verstuiver moet dus gevolgd worden door een verstuiverkamer, die ervoor zorgt dat enkel de kleinste druppels ($< 10 \mu\text{m}$) het plasma bereiken, zodat geen overlading en plotselinge temperatuursdaling van het plasma optreden. Deze constructie van Meinhard verstuiver en Scott double-pass verstuiverkamer heeft een zeer lage transportefficiëntie; maar 1 tot 2% van het monster bereikt het plasma.

Naast deze klassiek gebruikte combinatie van Meinhard verstuiver en Scott double-pass verstuiverkamer werd een groot aantal alternatieve monsterinroductiesystemen met hogere transportefficiëntie ontwikkeld zoals bvb de microconcentrische verstuiver MCN-100 (Cetac), de MicroMist (Glass expansion), de Hydraulic High Pressure Nebuliser (HHPN), Direct Injection Nebuliser (DIN), High Efficiëntie Nebuliser (HEN), ... Deze verstuivers werken meestal bij een lager debiet (enkele $\mu\text{l}/\text{min}$ tot enkele 100 $\mu\text{l}/\text{min}$) en/of vormen een veel fijner aerosol waardoor een groter gedeelte van het monster het plasma bereikt en een hogere gevoeligheid bereikt wordt.



Figuur 2.16: MicroMist (verstuiver)⁽²⁴⁾

Eens het monster in het plasma terechtkomt, zal het achtereenvolgens worden gedsolvateerd, geatomiseerd en geïoniseerd. Geëxciteerde atomen zijn niet stabiel en zullen na een tijdje terugvallen naar hun grondtoestand, waarbij ze licht van een karakteristieke golflengte (smal lijnenspectrum) uitzenden, dat overeenkomt met het energieverval tussen de aangeslagen- en de grondtoestand. Elk element zendt licht uit van een specifieke golflengte die verband houdt met zijn elektronenstructuur.

2.4.2.5 Interferenties

- Massaspectrale interferenties

Een massaspectrale interferentie treedt op wanneer signalen van verschillende ionensoorten aanleiding geven tot een piek op dezelfde plaats in het massaspectrum. Dit komt doordat deze ionen dezelfde massa/ladingsverhouding hebben als het te bepalen analiet. Er bestaan 3 soorten massaspectrale interferenties:

- isobare interferenties
- interferenties door moleculaire ionen
- interferenties door meervoudig geladen atomen.

- Isobare interferenties:

Isobare interferenties komen voor wanneer twee of meer isotopen van verschillende elementen aanleiding geven tot een piek bij dezelfde m/z in het massaspectrum. Deze interferenties ontstaan doordat de resolutie van het apparaat veruit onvoldoende is om ionen met een zeer gering massaverschil te onderscheiden. Behalve indium bezitten alle elementen tenminste één isotoop dat vrij is van isobare interferenties. Desondanks kunnen de analytische mogelijkheden sterk ingeperkt worden door isobare interferenties daar deze dikwijls optreden op de massa van de hoofdisotoop. Vooral in complexe matrices kunnen deze interferenties voor problemen zorgen.

Tabel 2.1: Enkele voorbeelden van isobare massaspectrale interferenties

Te meten nuclide	Mogelijke Interferentie
$^{232}\text{Th}^+$	$^{232}\text{U}^+$
$^{238}\text{U}^+$	$^{238}\text{Pu}^+$
$^{241}\text{Pu}^+$	$^{242}\text{Cm}^+$

- Interferenties door moleculaire ionen:

Uit het plasmagas argon, uit bestanddelen van de omgevingslucht, het oplosmiddel en de monstermatrix kan een hele rij moleculaire ionen ontstaan die ook aanleiding kunnen geven tot massaspectrale interferenties. Typisch argon bevattende moleculaire of clusterionen zijn onder meer: ArO^+ , ArOH^+ , ArN^+ , ArCl^+ en ArC^+ . Bij sommige matrices, b.v. water met een hoog zoutgehalte, ontstaan ook argide-ionen. Deze zijn van de algemene vorm ArM^+ , waarbij M een metaal, b.v. Na in het voorbeeld van het zoutrijke water, voorstelt. Naast deze ionen die afkomstig zijn van het plasmagas, komen ook oxide- en hydroxide-ionen, respectievelijk MO^+ en MOH^+ , voor. De vorming van deze ionen is afhankelijk van de M-O bindingssterkte. Bij een geschikte keuze van dragergasdebiet en rf-vermogen kan de verhouding MO^+/M^+ doorgaans onder de 5% gehouden worden. De verhouding MOH^+/M^+ is in bijna alle gevallen

kleiner dan 0,2%. Wanneer echter M een matrixelement is, kan ondanks de lage verhouding MO^+/M^+ toch een beduidende spectrale interferentie optreden. Moleculaire hydride-ionen, zoals NH^+ , komen maar in zeer beperkte mate voor.

Om massaspectrale interferenties door moleculaire ionen te vermijden, dient in het bijzonder opgelet te worden welk zuur aangewend wordt bij de monstervoorbereiding. De kleinste storingen treden op bij het gebruik van HNO_3 , daar dit geen nieuwe elementen in het plasma brengt. O, N, en H zijn nagenoeg mono-isotopisch en zijn reeds aanwezig in het water en in de omgevingslucht. Bovendien vertoont N een hoge ionisatiepotentiaal. Enkel indien het noodzakelijk is, wordt gebruik gemaakt van HCl . H_2SO_4 en H_3PO_4 dienen te vermeden te worden daar ze tot talrijke spectrale interferenties aanleiding geven.

Tabel 2.2: : Enkele voorbeelden van massaspectrale interferenties door moleculaire ionen

Nuclide	Interfererende moleculaire verbindingen
$^{239}Pu^+$	$^{238}U^1H^+$, $^{207}Pb^{16}O_2^+$
$^{240}Pu^+$	$^{194}Pt^{14}N^{16}O_2^+$, $^{208}Pb^{16}O_2^+$, $^{208}Pb^{16}O_2^+$

– Interferenties door meervoudig geladen ionen:

Een laatste soort spectrale interferenties vormen de meervoudig geladen ionen. Eigenlijk dient men enkel met de dubbel geladen ionen rekening te houden. Deze komen ook in het plasma voor bij elementen met een relatief lage tweede ionisatiepotentiaal. Deze ionen veroorzaken een spectrale interferentie op het element waarvan de massa de helft is van die van de dubbel geladen ionen. Doorgaans is de verhouding M^{2+}/M^+ kleiner dan 5%. Deze verhouding kan worden beïnvloed door het vermogen van de rf-generator en de gasdebieten. Spectrale interferenties door dubbel geladen ionen storen enkel de analyse van elementen in de onderste helft van het massabereik. Als het dubbel geladen ion een oneven massa heeft, is er geen probleem. De resolutie van een gewoon quadrupoolinstrument is voldoende groot om de niet-gehele massa tot lading verhouding van het dubbel geladen ion te scheiden van de dichtst bij gelegen signalen van enkelvoudig geladen ionen.

De mate waarin al deze spectrale interferenties voorkomen is afhankelijk van de matrix. Daardoor is de keuze van het te gebruiken zuur, zowel bij de analyse zelf als bij de monstervoorbereiding, belangrijk. Men kan door b.v. chromatografie proberen zoveel mogelijk de spectrale interferenties veroorzakende matrixelementen te scheiden van de analietelementen. Door het optreden van spectrale interferenties, is het belangrijk de isotopen voor de analyse zorgvuldig uit te kiezen. Of men al dan niet met spectrale interferenties te doen heeft, kan men nagaan door twee isotopen van hetzelfde element te meten (gesteld dat het element meerdere isotopen heeft) en de signaalverhouding te vergelijken met het isotopisch voorkomen. Als spectrale interferenties worden vastgesteld, kan men in de eenvoudige gevallen hiervoor corrigeren met een mathematische correctie. Bij gebruik van een aërosoldesolvatatiesysteem kunnen de spectrale interferenties veroorzaakt door Cl- en

door de oxide- en hydroxide-ionen sterk gereduceerd worden. Door de blanco-correctie wordt niet enkel voor contaminatie gecorrigeerd, maar ook voor enkele spectrale interferenties. Wanneer matrix matching wordt toegepast, wordt in nog grotere mate voor spectrale interferenties gecorrigeerd dan door de gewone blanco-correctie. Matrix matching is het nabootsen van de matrix van de monsteroplossingen in de blanco en de standaardoplossingen door gebruik te maken van hoogzuivere chemische producten. Hiervoor dient echter de samenstelling van de matrix nauwkeurig gekend te zijn. Bij deze methode is contaminatie van de blanco niet denkbeeldig. Spectrale interferenties door moleculaire ionen kunnen ook vermeden worden door gebruik te maken van een ICPMS uitgerust met "collision cell" of "dynamic reaction cell". In deze cel zullen de moleculaire ionen botsen met een reactiegas (bvb. NH_3 , H_2). De meest elegante, maar ook duurste manier om massaspectrale interferenties (behalve isobare interferenties) te vermijden, is het gebruik van een hoge resolutie ICP-massaspectrometer.

2.4.2.6 Analytische aspecten van de ^{129}I bepaling met ICP-MS

- Type

VG Plasma quad 3 (is niet uitgerust met "collision cell")

- Algemeen

Om contaminatie en enkele spectrale interferenties te corrigeren wordt er gewerkt met blanco-correctie en niet met matrix-matching omdat NaOCl (hoofdbestanddeel van matrix) te belastend is voor de ICP-MS.

- Monsterintroductie

Er wordt gebruik gemaakt van HNO_3 om de meetmonsters aan te maken en zodoende massaspectrale interferenties te vermijden.

- Massaspectrale interferentie

Isobare interferentie:

De isobare interferentie die ontstaat door ^{129}Xe die zich als onzuiverheid in het argongas bevindt wordt in rekening gebracht door de ^{131}Xe te meten. Via de abundantie ($^{129}\text{Xe} = 26,4\%$ en $^{131}\text{Xe} = 21,2\%$) weet men de precieze hoeveelheid xenon die men terugvindt op massapijk 129. Deze hoeveelheid dient dan in vermindering te worden gebracht van het totaal om de hoeveelheid ^{129}I te kennen.

Interferenties door moleculaire ionen:

Er treden geen interferenties door moleculaire ionen op.

Interferenties door meervoudig geladen ionen:

Er treden geen interferenties door meervoudig geladen ionen op.

- Niet spectrale interferenties

- Matrixeffect:

De zware matrix (NaOCl) van de meetmonsters veroorzaken matrixeffecten (onderdrukking) en kan een verstopping van de verstuiver tot gevolg hebben door zijn hoge zoutbelasting. Dit matrixeffect kunnen worden verminderd door de meetmonsters te verdunnen. Hierdoor zal de detectielimiet echter stijgen, wat ongewenst is voor de bepaling van ^{129}I .

De matrixeffecten die een onderdrukking tot gevolg hebben worden in rekening gebracht met de interne standaard en via spiking van de meetmonsters.

- Geheugeneffect:

Het geheugeneffect dat wordt veroorzaakt doordat jodium reduceert tot elementair jodium (I_2). Het gasvormige jodium blijft lang hangen en kan moeilijk verwijderd worden door spoelen, waardoor het geheugeneffect optreedt. Dit geheugeneffect kan verholpen worden door TMAH (tetramethylammoniumhydroxide) toe te voegen aan de meetmonsters. TMAH zorgt ervoor dat alle verschillende vormen van jodium in de jodaat (IO_3^-) vorm wordt omgezet. Dit wordt gedaan omdat jodaat een vrij stabiele vorm van jodium is en dus niet snel zal vervluchtigen.

Al het jodium aanwezig in de meetmonsters is echter al geconverteerd naar jodaat door NaOCl (zie H3 Procedure). Het jodium aanwezig in de interne standaard kan echter reduceren en het geheugeneffect veroorzaken; het toevoegen van TMAH is dan ook nodig.

2.5 IONUITWISSELINGSHARSEN

2.5.1 Bereiding van ionuitwisselingsharsen⁽²⁵⁾

De matrix van de meeste ionuitwisselingsharsen die gebruikt worden in de analytische chemie is een vernette copolymeer bestaande uit styreen en divinylbenzeen dewelke is aangemaakt met perlopolymerisatie. De deeltjesgrootte en de spreiding van de deeltjesgrootte van de sferische kralen zijn daarbij afhankelijk van de mechanische agitatie en reactiecondities tijdens de polymerisatie.

De sulfonatie van dit copolymeer kan bereikt worden door gebruik te maken van verschillende sulfonatie agentia, zoals b.v geconcentreerd zwavelzuur. In het algemeen zal één sulfonzuurgroep per benzeen ring aanwezig zijn in commerciële producten van dit type. Dit komt overeen met een uitwisselingscapaciteit van ongeveer 5 meq/droog hars in de H vorm.

2.5.2 Functionele groepen ionuitwisselingsharsen

Door de aard van ionogene groepen kunnen ionuitwisselingsharsen op de volgende wijzen worden geclassificeerd.

- Kationuitwisselaars bevatten zure ionogene groepen zoals $-\text{SO}_3\text{H}$ en $-\text{COOH}$.
- Anionuitwisselaars bevatten basische ionogene groepen zoals $-\text{NR}_3 \text{OH}^-$, $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}_2$, etc
- Amphotere uitwisselaars bevatten zowel zure als basische ionogene groepen
- Chelerende (selectieve) uitwisselaars reageren slechts met een beperkt aantal ionen

Verder kunnen ze worden onderverdeeld in monofunctionele en polyfunctionele uitwisselaars naargelang ze meer types uitwisselbare groepen bevatten. Voor analytische doeleinden wordt steeds de voorkeur gegeven aan monofunctionele groepen.

Het “fixed ion” is dat deel van de ionogene groep die stevig gebonden is aan het hars, een macroion, met een covalente binding. Het “counter ion” is het ion met tegengestelde lading dat aan het ion wordt gebonden met elektrostatische krachten. Deze kunnen worden uitgewisseld voor een equivalent aantal ionen van hetzelfde type en lading uit de oplossing. Samen met de “counter ions” kunnen ionen met tegengestelde lading mee diffunderen uit de oplossing in het hars, “co-ionen”. Deze vormen geen deel van het hars.

2.5.3 Uitwisselingscapaciteiten

Ieder ionuitwisselingshars bevat een zekere hoeveelheid uitwisselbare ionogene groepen. De theoretische gewichtuitwisselingscapaciteit (Q_0) is uitgedrukt als het totale aantal millimol van ionogene groepen op 1 gram droog hars in H^+ of Cl^- vorm. De theoretische volumeuitwisselingscapaciteit (Q_V) is gelijkaardig, maar op 1 ml gezwollen, vochtig hars. De analytische uitwisselingscapaciteit (Q_A) wordt uitgedrukt als het totale aantal ionen in millimol dat kan worden uitgewisseld per 1 gram droog hars onder specifieke omstandigheden, die moeten worden vermeld.

2.5.4 Chemische, thermische en stralingsstabiliteit.

De chemische, thermische en stralingscapaciteit van ionuitwisselingsharsen hangt af van het type hars, het aantal en de kracht van de kruisverbindingen, het type ionogene groep en het counter ion. De zuiverheid van het materiaal en de methode van voorbereiding is ook belangrijk.

- **Chemische stabiliteit**

Chemische corrosie kan de macromoleculaire ketens degraderen zonder de functionele groepen te raken, de functionele groepen degraderen of vervangen of nieuwe functionele groepen vormen. De belangrijkste eigenschap is de weerstand tegen oxidatie.

- **Thermische stabiliteit**

De thermische stabiliteit hangt af van het type hars en de bereikte temperaturen. Drogen aan de lucht toont dehydratie over een breed bereik van temperaturen, desulfonatie (of verlies van CO₂) en oxidatieve degeneratie van het hars. Bij desulfonatie vormen de zwavelgroepen eerst zwavelzuur gevormd, later zwaveldioxide. De destructieve veranderingen beginnen altijd in de ionogene groepen, omdat deze zwakker gebonden zijn dan deze in de polymeerketens. De meeste harsen zijn vrij resistent tegen verhitting in water of andere solventen. De uitwisselingscapaciteit daalt met de duur en de hoogte van de temperatuur.

- **Stralingsstabiliteit**

Stralingsschade ontstaat primair door radioactieve beschadiging van de harsen en secundair, in solventen, door reacties van de radiolytische producten met het hars. Door degradatie van de functionele groepen verlaagt de uitwisselingscapaciteit. Nieuwe functionele groepen worden gevormd. De harsmatrix kan degraderen, en al deze drie effecten kunnen het opzwellen van het hars veranderen. Er kunnen zich ook gassen vormen door de radiolytische degradatie van de harsen. Samen met secundaire radiolytische schade kunnen mechanische en physicochemische eigenschappen veranderen, selectiviteit, uitwisselingskinetieken, enzovoort.

Voor de eigenschappen van de gebruikte harsen Dowex 1X8 en Dowex MR-72 LC NG wordt er verwezen naar bijlage 3.

2.5.5 Ionuitwisselingsscheidingen

Het hars moet in contact worden gebracht met de vloeistof die de ionen bevat en deze kunnen afvangen en behouden. Ionuitwisselingsscheidingen bestaan in twee methoden: de batchmethode en de kolommethode. De batchmethode is nooit volledig, maar is soms praktisch aanvaardbaar als nagenoeg kwantitatief. De meeste uitwisselaars worden gebruikt in een kolom. Naarmate de oplossing verder door de kolom daalt, ontmoet ze steeds nieuwe uitwisselaar.

- **Batchmethode**

Het ionuitwisselingshars wordt in evenwicht gebracht met de oplossing door roeren of schudden. Nadat een evenwicht is bereikt, wordt de uitwisselaar gescheiden van de oplossing (door filtratie, centrifugatie of sedimentatie). Kwantitatieve uitwisseling kan worden

uitgevoerd door een grote overmaat van uitwisselaar (single-batch) of door geleidelijk kleinere porties hars toe te voegen (multi-stage of cascade batch). Deze laatste methode is echter zeer arbeidsintensief en foutgevoelig. De batchmethode is handig en eenvoudig indien geen kwantitatieve resultaten zijn vereist. Wegens zijn operationele eenvoud, worden batch processen veelgebruikt in het verzamelen van gegevens over het te verwachten evenwicht in de kolomscheiding.

- **Kolommethode**

De oplossing wordt in een ionuitwisselingskolom gebracht, door zwaartekracht of door een gecontroleerde lage drukpomp. De effluenten worden vervolgens analytisch behandeld met standaardmethoden. Het materiaal waaruit de kolom gemaakt is, moet uiteraard bestand zijn tegen de te analyseren oplossingen.

In de door mij uitgevoerde experimenten zijn zowel de batch- als de kolommethode toegepast, zodat een vergelijkende studie kon worden opgemaakt. Hieruit blijkt dat beide methoden de gewenste resultaten geven. De kolommethode wordt echter verkozen omwille van zijn snelle en eenvoudige methode.

2.5.6 Gebruikte termen

Het kolomvolume V_L is het volume van dat deel van de kolom dat het hars bevat. Het interstitieel volume V_0 is het volume van de vloeistof in het harsbed, en wordt soms ook “leeg” of “dood” volume genoemd. V_0 is V_L zonder het gezwollen hars. De interstitiële fractie is het interstitieel volume per eenheid totaal volume van de gevulde kolom. ($\varepsilon_i = V_0/V_L$).

In de door mij uitgevoerde experimenten bedraagt V_L 1,63 cc. V_0 is niet bepaald.

2.5.7 Het scheidingsproces

De kolommethode van ionuitwisselingsprocessen maakt kwantitatieve ionuitwisseling van oplossingen en scheiding van ionische mengsels met maximale efficiëntie mogelijk.

De volgende algemene procedure wordt gebruikt voor ionuitwisselingskolomscheiding.

- Conditionering van het hars
- Adsorptie
- Wassen van het hars met een geschikte oplossing of solvent
- Elutie van de weerhouden ionen

2.5.8 Voorkomen in een kernreactor

De uitwisselingsharsen worden gebruikt in een kernreactor om de activerings-, splijtings-, uranium- en transmutatieproducten uit het primaire koelwater te verwijderen. Dit is nodig om

het primaire water zuiver te houden want onzuiverheden verstoren de kettingreactie. De gebruikte harsen zijn anion-kationuitwisselingsharsen.

2.5.9 Bespreking van de gebruikte harsen

- **Anionuitwisselingshars Dowex1X8**

Eigenschappen van Dowex 1X8: zie bijlage 3.

- **Anion-kationuitwisselingshars Dowex MR-72 LC NG**

Eigenschappen van Dowex MR-72 LC NG: zie bijlage 3.

2.6 EVAPORATORCONCENTRATEN

Evaporatorconcentraten behoren tot de primaire afvalstroom van een kernreactor. De concentraten zijn de condens die achterblijft in de condensor die gebruikt wordt om het primaire koelwater af te koelen alvorens het water wordt teruggestuurd in het gesloten koelcircuit.

Deze achterblijvende condens wordt opgevangen en ingedampt. De evaporatorconcentraten bevatten splijtings-, uranium-, activerings- en transmutatieproducten.

3 PROCEDURE.

3.1 BESTAANDE PROCEDURES

De bestaande procedures zijn gebaseerd op:

- vloeistof-vloeistof extractie in een organisch solvent
- precipitatie van het ^{129}I meestal onder de vorm van AgI
- selectieve oxidatie en destillatie.

Deze scheidingsmethoden halen echter te lage scheidingsrendementen, wat ze minder geschikt maakt voor de scheiding en bepaling van kleine hoeveelheden ^{129}I .

Deze procedures vereisen een extra zuiveringsstap. De contaminanten moeten verwijderd worden uit de matrix d.m.v. ionuitwisselingsprocedures. Anders zouden de contaminanten interferenties veroorzaken tijdens de meting bij verschillende meettechnieken.

Alle scheidingsmethoden van jodium vereisen allemaal voorafgaande oxidatie-reductiestappen, zodat het jodium zich steeds in de optimale vorm bevindt.

De meettechnieken die worden gebruikt om de concentratie aan jodium in de stalen na scheiding te meten zijn:

- NAA (Neutronen Activatie Analyse)
- AMS (Versnelde Massa-spectrometrie)
- LSC (β -spectrometrie)
- gammaspectrometrie
- ICP-MS (Inductief gekoppelde plasma massa-spectrometrie).

Zoals reeds eerder vermeld zijn β , gammaspectrometrie, AMS en NAA minder geschikt voor het meten van de concentratie van ^{129}I , vermits deze meettechnieken een zuivering van de matrix vereisen. Kleine hoeveelheden ^{129}I kunnen echter wel accuraat analytisch bepaald worden met ICP-MS.

3.2 ONTWIKKELDE PROCEDURE

3.2.1 Inleiding

De twee procedures zijn gebaseerd op ionuitwisselingsscheidingsprocedures.

- Voor uitwisselingsharsen uit een kerncentrale: elutie van jodium met NaOCl zonder aanpassingen van de matrix.
- Voor evaporatorconcentraten: het concentraat wordt gespiked met voorbehandelde ^{125}I en ^{127}I . Het jodium in het concentraat wordt dan aangebracht op een nieuw uitwisselingshars. Na het wegwassen van de onzuiverheden wordt

het jodium geëluëerd met NaOCl.

Voor een reeks van experimenten is er gekozen om te werken met ^{125}I als tracer ipv ^{129}I . ^{125}I is algemeen gebruikte radionuclide met een halfwaardetijd van 60 dagen. ^{125}I vervalft door middel van elektronenvangst waarbij het γ -straling van maximaal 0,035 MeV uitzendt. ^{125}I heeft als grote voordeel dat deze in grote hoeveelheden beschikbaar is in het labo, waardoor de activiteit van een bepaald gehalte aan ^{125}I gammametrisch kan bepaald worden met een NaI of Ge detector. Nochtans zendt ^{125}I ook laagenergetische γ 's uit (0,035 MeV). Maar door de aanwezigheid van grote hoeveelheden in het meetmonster is de meetfout klein en is ^{125}I minder onderhevig aan interferenties dan kleine hoeveelheden ^{129}I . Er is gekozen voor ^{125}I om sneller tot resultaten te komen dan meting met ICP-MS. Alle jodiumisotopen vertonen hetzelfde chemisch gedrag zodat de resultaten van de tracer gebruikt kunnen worden voor de evaluatie van de procedure voor de bepaling van ^{129}I in stalen afkomstig van de primaire afvalstroom van een kernreactor.

3.2.2 Procedure voor harsen uit een kerncentrale

Om de procedure voor harsen uit een kerncentrale te onderzoeken wordt er voor elk experiment een synthetisch hars aangemaakt om het reële hars te simuleren. Dit wordt gedaan uit veiligheids- en procedureoverwegingen. Een hars uit een kerncentrale heeft een zeer grote activiteit en intensiteit van straling. Hierdoor zou de procedure complex en moeilijk worden om voldoende stralingsbescherming te bieden voor de laborant.

De eigenschappen van de simulatieharsen moeten zoveel mogelijk voldoen aan de eigenschappen van de harsen uit een kerncentrale.

De procedure wordt dan in een later experiment getest op een reëel hars

De procedure voor synthetische harsen wordt opgedeeld in 2 deelprocedures:

- Preparatie van simulatieharsen
- Elutie van jodium van de simulatieharsen.

• Preparatie van simulatieharsen

De preparatie van een simulatiehars houdt in dat er een hoeveelheid ^{129}I als tracer en ^{127}I als drager worden samengevoegd, waarna het jodium aan een bepaald harstype worden gebonden.

Opdat deze jodiumisotopen optimaal zouden binden op het hars moeten er voorafgaande oxidatie-reductiestappen ondernomen worden. Deze worden beschreven in punt 3.2.5.

Er wordt een massabalans opgesteld om te zien of al het jodium zich op het hars heeft gebonden. Om deze te kunnen opstellen worden de filtraten of supernatanten analytisch bepaald met ICP-MS.

Gamma-spectrometrie wordt gebruikt voor een snelle semi-kwantitatieve bepaling van de filtraten of supernatanten.

Voor het aanmaken van een synthetisch hars zijn er 2 belangrijke keuzes die men moet maken:

- Keuze van het harstype
- Keuze in methode (batch of kolom)

– Keuze van het harstype

Volgende harsen zijn gekozen na literatuuronderzoek, waarna ze experimenteel zijn onderzocht en vergeleken:

- Het anionuitwisselingshars Dowex 1X8
- Het anion-kationuitwisselingshars Dowex MR-72 LC NG

Uit de vergelijkende experimenten blijkt dat zowel Dowex 1X8 als Dowex MR-72 LC NG grote rendementen behaalde voor het aanbrengen van jodium op deze harsen. De rendementen bedragen ongeveer 97% voor Dowex 1X8 en 95% voor Dowex MR-72 LC NG.

De reële harsen gebruikt in een kernreactor van een kerncentrale zijn echter anion-kationuitwisselingsharsen. Om zoveel mogelijk de werkelijke situatie te simuleren worden de andere synthetische harsen geprepareerd uitgaande van Dowex MR-72 LC NG.

– Keuze in methode

- Batchmethode
- Kolommethode

Beide methode geven na experimenten vergelijkbare resultaten. Omdat de kolommethode een eenvoudigere en snellere methode is, wordt deze daarom verkozen.

De volgende procedureparameters zijn experimenteel onderzocht:

- Schudtijd (contacttijd) van de batch (bij gebruik van batchmethode)
- Invloed van de voorbehandeling (voorafgaande oxidatie-reductiestappen) van de stalen.
- Keuze van het harstype
- Harscapaciteit t.o.v. jodium, wanneer is het hars verzadigd?

• **Elutie van jodium van de simulatieharsen**

Om de onzuiverheden op het hars te verwijderen wordt het hars gewassen met demi-water en indien nodig met 2 M NaCl. Alle jodium wordt daarna rechtstreeks geëluëerd van het simulatiehars met NaOCl, die het jodide zal oxideren volgens de kolommethode.

De elutiefractionen worden analytisch bepaald met ICP-MS of semi-kwantitatief bepaald met gammaspectrometrie (kwantitatieve bepaling als de tracer ¹²⁵I is).

De volgende procedureparameters zijn experimenteel onderzocht:

- Invloed van de voorbehandeling (voorafgaande oxidatie-reductiestappen) van de

stalen.

- Keuze van het harstype
- Dimensie van de wasfracties met demi-water en NaCl
- Dimensie van de elutiefracties met NaOCl: aantal fracties en volume per elutiefractie om al het jodium te elueren

3.2.3 De uitgewerkte procedure voor simulatieharsen

3.2.3.1 Benodigdheden en reagentia:

Benodigdheden

4 scintilatieflesjes van 20 ml
schudmachine
glazen kolom (ID = ± 4 mm, hoogte = 13 cm, $V_L = 1,63$ cc)
4 erlenmeyers van 100 ml
Millipore-filtratie opstelling
Bekers van 50 ml
Micropipetten van 100 μ l, 500 μ l, 1ml en 5ml
Analytische weegbalans
Indicatorpapier
Gammaspectrometer
ICP-MS
15 ml plastic flesjes met schroefdeksel
Millipore filter 8,0 μ m(diameter = 47 mm)
Glaswol

Reagentia:

- 1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$
- 1 M NaHSO_3
- 2 M NaCl
- 10° NaOCl
- ± 1 M NaOH
- ± 1 M HCl
- Dowex1X8 (anionuitwisselingshars)
- Dowex MR-72 LC NG (anion-kationuitwisselingshars)
- T4 (anion-kationuitwisselingshars afkomstig uit kernreactor van Tihange)
- NaI-oplossing (10 ppm I-oplossing)
- ^{129}I -standaardoplossing
- Gedemineraliseerd water

Aanmaak reagentia zie bijlage 4.

3.2.3.2 Proefopstelling



Figuur 3.1: Proefopstelling

3.2.3.3 Procedure voor de preparatie van een simulatiehars volgens de batchmethode en elutie van jodium (^{129}I als tracer en ^{127}I als drager) volgens de kolommethode.

- I. Aanmaken van het batchmonster.
 - I.1 Bepaal het tarragewicht van het plastic flesje.
 - I.2 Pipetteer 1 ml 10 ppm ^{127}I oplossing in het 15 ml plastic flesje met schroefdeksel.
 - I.3 Weeg de massa 10 ppm ^{127}I af, door het nieuwe brutogewicht van het plastic flesje te bepalen.
 - I.4 Voeg 8 ml demi-water toe aan de oplossing in het plastic flesje.
 - I.5 Pipetteer 1 ml ^{129}I -standaardoplossing in het plastic flesje.
 - I.6 Bepaal het nieuwe brutogewicht van het plastic flesje.
 - I.7 Pipetteer in volgorde volgende reagentia in het flesje in intervallen van enkelen minuten. Na iedere additie goed schudden.
 - 1 ml 10° NaOCl
 - 0,5 ml 1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$
 - 0,5 ml 1 M NaHSO_3
 - I.8 Weeg 1 gram hars af en voeg dit aan het flesje toe.
 - I.9 Bepaal het nieuwe brutogewicht van het plastic flesje.
 - I.10 Pas de pH aan tot 6,5 met ca. 1 M NaOH of met ca. 1 M HCl
 - I.11 Bepaal het nieuwe brutogewicht van het plastic flesje.
 - I.12 Laat het plastic flesje ca. 1 à 2u schudden met een schudmachine.
- II. Bepaling van de ^{129}I activiteit en de totale I (^{129}I + ^{127}I)-concentratie van het supernatant in de batch.
 - II.1 Bepaal het tarragewicht van het scintillatieflesje.

- II.2 Decanteer een deel van de bovenstaande vloeistof d.m.v. pipet (zonder harsbolletjes over te pipetteren) in scintillatieflesje.
- II.3 Weeg deze fractie supernatant af door het nieuwe brutogewicht te bepalen van het scintillatieflesje.
- II.4 Leng aan tot 20 ml met gedemineraliseerd water.
- II.5 Bepaal het nieuwe brutogewicht van het scintillatieflesje.
- II.6 Bepaal eerst de ^{129}I activiteit in het supernatant in de scintillatieflesjes met meettechniek gammaspectrometrie.
- II.7 Bepaal de ^{127}I en ^{129}I concentratie van het supernatant in het scintillatieflesje met meettechniek ICP-MS.

IV. Bepaling van de ^{129}I activiteit en de totale I ($^{129}\text{I} + ^{127}\text{I}$) concentratie in de elutiefractionen.

- III.1 Breng een propje glaswol aan in de kolompunt.
- III.2 Breng het hars over in de kolom.
- III.3 Was het hars met 20 ml gedemineraliseerd water
- III.4 Was het hars indien er zich veel onzuiverheden bevinden op het hars met maximum 5 ml 2 M NaCl.
- III.5 Bepaal het tarragewicht van twee scintillatieflesjes.
- III.6 Elueer met 2 keer 20 ml 10°NaOCl met een elutiesnelheid van $\pm 1,5$ ml/min. Vang deze elutiefractionen van 20 ml apart op in twee scintillatieflesjes.
- III.7 Bepaal het brutogewicht van de twee scintillatieflesjes
- III.8 Bepaal eerst de ^{129}I activiteit van de elutiefractionen in de scintillatieflesjes met de meettechniek gammaspectrometrie.
- III.9 Bepaal de ^{127}I en ^{129}I concentratie van de elutiefractionen in de scintillatieflesjes met de meettechniek ICP-MS.

3.2.3.4 Procedure voor de preparatie van een simulatiehars en elutie van jodium (^{129}I als tracer en ^{127}I als drager) volgens de kolommethode.

I. Aanmaken van het monster.

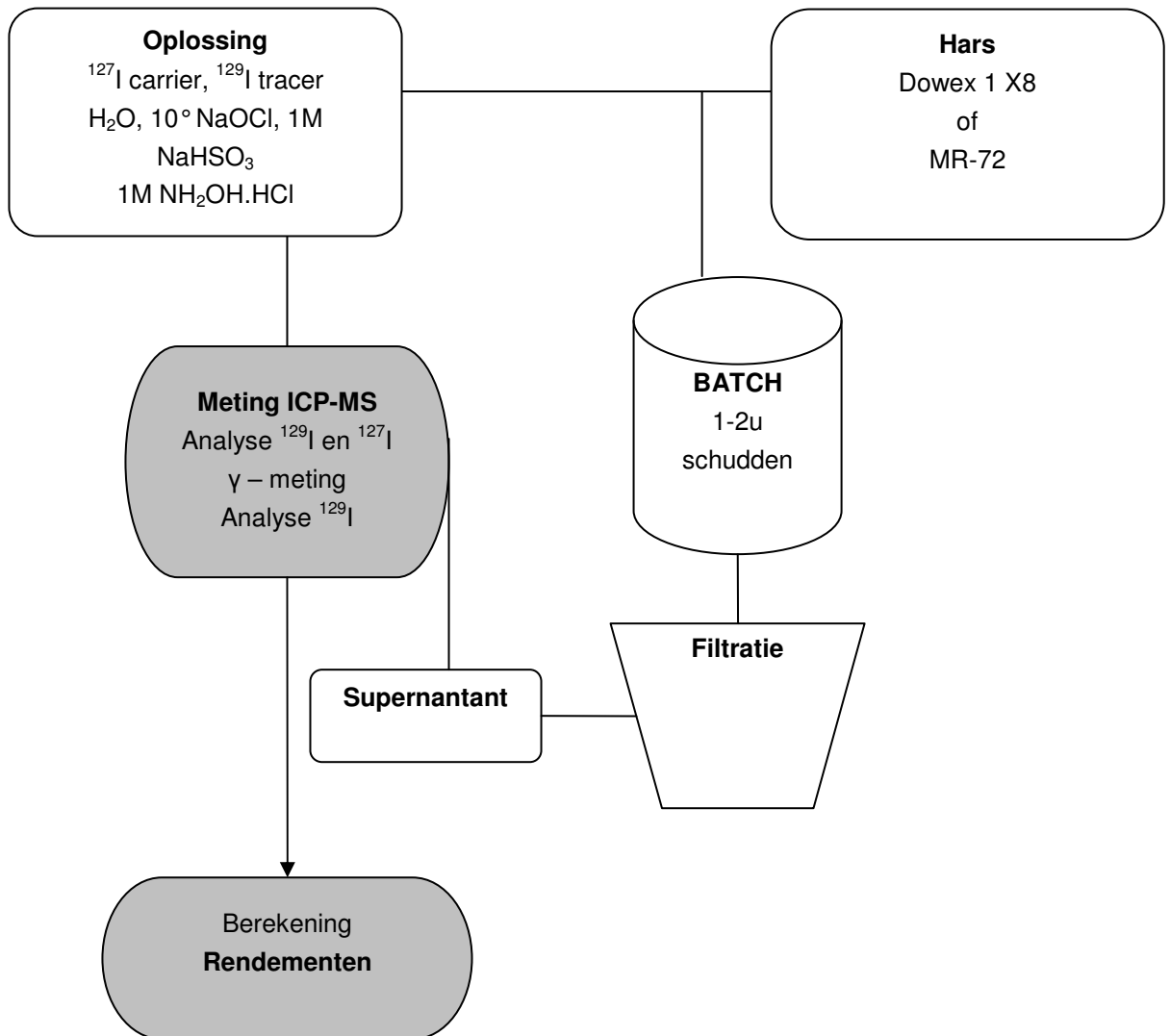
- I.1 Bepaal het tarragewicht van het plastic flesje.
- I.2 Pipetteer 1 ml 10 ppm ^{127}I oplossing in het 15 ml plastic flesje met schroefdeksel.
- I.3 Weeg de massa 10 ppm ^{127}I af. Door het nieuwe brutogewicht van het plastic flesje te bepalen.
- I.4 Voeg 8 ml gedemineraliseerd water toe aan de oplossing in het plastic flesje.
- I.5 Pipetteer 1 ml ^{129}I -standaardoplossing in het plastic flesje.
- I.6 Bepaal het nieuwe brutogewicht van het plastic flesje.
- I.7 Pipetteer in volgorde volgende reagentia in het flesje in intervallen van enkelen minuten. Na iedere additie goed schudden.
 - 1 ml 10°NaOCl
 - 0,5 ml 1 M $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$
 - 0,5 ml 1 M NaHSO_3
- I.8 Pas de pH aan tot 6,5 met ca. 1 M NaOH of met ca. 1 M HCl
- I.9 Bepaal het nieuwe brutogewicht van het plastic flesje.

II. ^{129}I en ^{127}I aanbrengen op het hars. Bepaling van de ^{129}I activiteit en de totale I ($^{129}\text{I} + ^{127}\text{I}$)-concentratie van het effluent.

- II.1 Bepaling van het tarragewicht van een beker (± 50 ml)

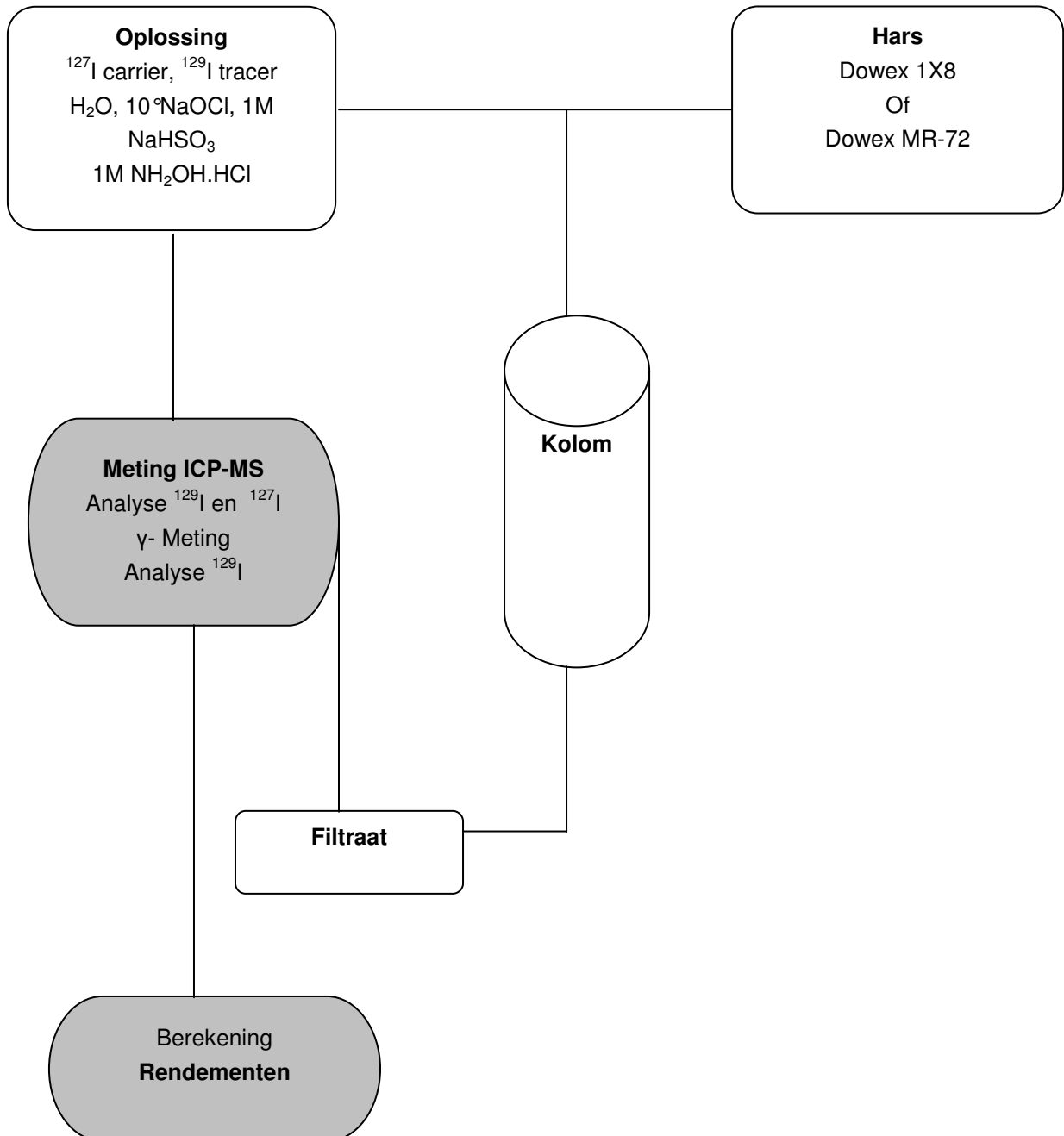
- II.2 Breng een propje glaswol aan in de kolompunt.
 - II.3 Breng 1 gram hars over in een kolom.
 - II.4 Was het hars met gedemineraliseerd water
 - II.5 Was het hars indien er zich veel onzuiverheden bevinden op het hars met maximum 5 ml 2 M NaCl.
 - II.6 Breng het monster op de kolom aan.
 - II.7 Vang het effluent op in een beker (\pm 50 ml).
 - II.8 Bepaal het brutogewicht van de beker.
 - II.9 Bepaal het tarragewicht van een scintillatieflesje.
 - II.10 Pipetteer 20 ml van het effluent in een scintillatieflesje
 - II.11 Bepaal het brutogewicht van het scintillatieflesje.
 - II.12 Bepaal de ^{129}I activiteit van het effluent in de scintillatieflesjes met de meettechniek gammaspectrometrie.
 - II.13 Bepaal de ^{127}I en ^{129}I concentratie van het effluent in het scintillatieflesje met de meettechniek ICP-MS.
- III. Bepaling van de ^{129}I of activiteit en de totale I ($^{129}\text{I} + ^{127}\text{I}$) concentratie in de elutiefractionen.
- III.1 Bepaal het tarragewicht van twee scintillatieflesjes
 - III.2 Elueer met 2 keer 20 ml 10% NaOCl. Vang deze elutiefractionen van 5 ml apart op in twee scintillatieflesjes
 - III.3 Bepaal het brutogewicht van de twee scintillatieflesjes
 - III.4 Bepaal de ^{129}I activiteit van de elutiefractionen in de scintillatieflesjes met de meettechniek gammaspectrometrie.
 - III.5 Bepaal de ^{127}I en ^{129}I concentratie van de elutiefractionen in de scintillatieflesjes met de meettechniek ICP-MS.

3.2.3.5 Procedureschema van de preparatie van een simulatiehars volgens de batchmethode



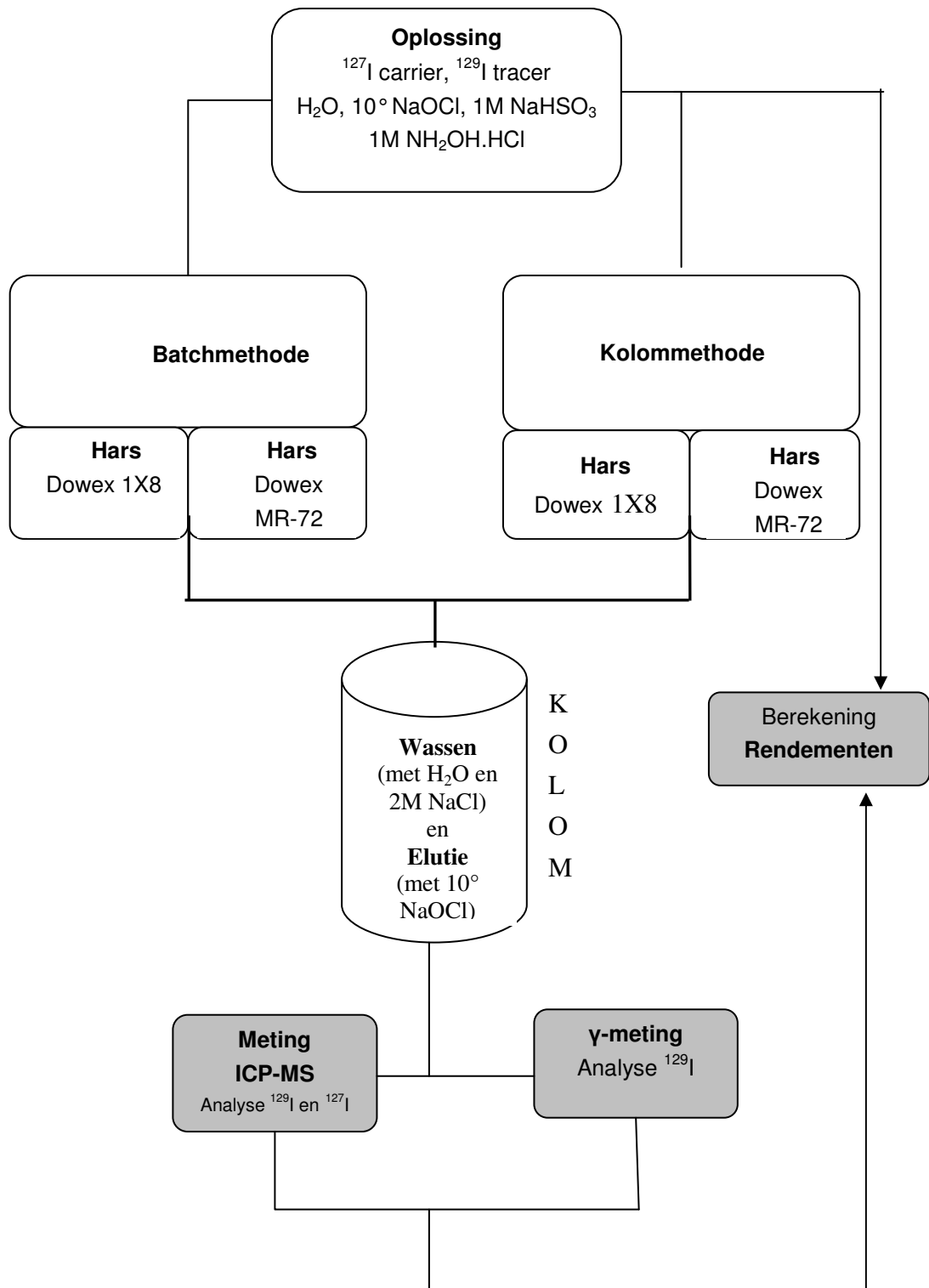
Figuur 3.2: Procedureschema van de preparatie van een simulatiehars volgens de batchmethode

3.2.3.6 Procedureschema van de preparatie van een simulatiehars volgens de kolommethode



Figuur 3.3: Procedureschema van de preparatie van een hars volgens de kolommethode

3.2.3.7 Procedureschema van de elutie van jodium van een simulatiehars volgens de kolommethode



Figuur 3.4: Procedureschema van de elutie van jodium van een simulatiehars

3.2.4 Procedure voor evaporatorconcentraten

Deze is identiek aan de procedure voor simulatieharsen. Er wordt enkel 4 ml evaporatorconcentraat extra toegevoegd aan de batch of de voorbereidende stap bij de kolommethode. Alle jodium aanwezig in het concentraat wordt dus ook via voorafgaande oxidatie-reductiestappen in dezelfde, optimale vorm geconverteerd en op een hars aangebracht. Daarna wordt het jodium geëluëerd van het hars met NaOCl volgens de kolommethode.

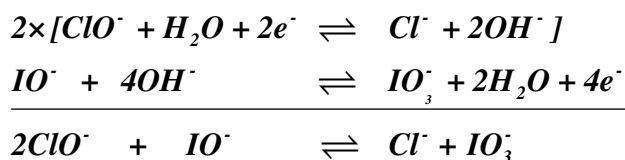
3.2.5 Principe van de procedure⁽¹⁹⁾

Eén van de basisprincipes van deze procedure is het principe dat alle jodiumisotopen (¹²⁷I, ¹²⁵I, ¹²⁹I) hetzelfde chemische gedrag vertonen.

Jodide wordt zeer sterk weerhouden door anionuitwisselingsharsen uit verdunde zure, alkalische en neutrale oplossing waarin deze jodiumsoorten distributiecoëfficiënten in de orde van 10³ vertonen. Jodide wordt volledig geadsorbeerd bij pH 6,5 van neutrale media, van alkalische systemen, bij pH 8,4 en 10,5 evenals van monsters van natuurlijk water, melk, bloed serum en urine.

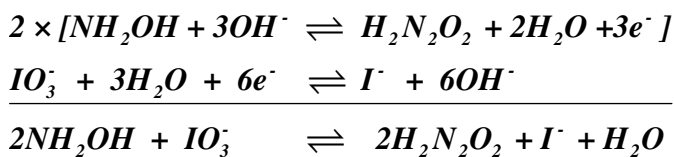
In monsters kan jodium zich in vele verschillende valentietoestanden bevinden (bv: I⁻, IO₃⁻, elementaire I) Om ervoor te zorgen dat alle jodium zich steeds in dezelfde en optimale vorm bevindt wordt daarom een eerste oxidatie-reductiestap ingevoerd. Deze eerste oxidatie-reductiestap oxideert alle voorkomende vormen van jodium tot jodaat (IO₃⁻). Dit wordt gedaan door natriumhypochloriet (NaOCl) toe te voegen aan het monster.

Oxidatie-reductiereactie:



De tweede oxidatie-reductiestap zorgt ervoor dat alle jodaat wordt geconverteerd tot het sterk adsorbeerbare jodide. Deze tweede stap wordt verkregen door hydroxylaminehydrochloride of natriumbisulfiet toe te voegen aan het monster.

Oxidatie-reductiestap:

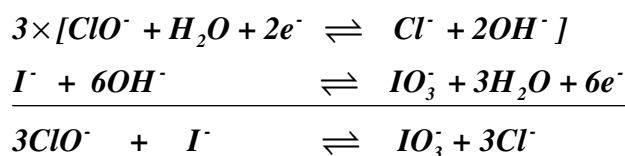


Door deze techniek toe te passen wordt jodide niet alleen gescheiden van de belangrijkste radionucliden, maar ook van al de andere kationische bestanddelen van de monsters waaronder alkalische metalen en alkalische aardelementen. Gecoadsorbeerd met het jodide zijn elementaire jodium, jodaat, perjodaat (IO_4^-) en sommige andere jodiumcomponenten evenals anionen van andere elementen zoals bv: fosfaat, sulfaat, nitraat, chloride, bromide en fluoride. Elementair jodium wordt sterk weerhouden door zwakke en sterke basische harsen. Een poli-jodide I_7^- is waarschijnlijk het belangrijkste ionische bestanddeel aanwezig in het hars. Deze adsorptie van jodium kan gebruikt worden voor zijn isolering uit oplossingen en uit gassen.

Om onzuiverheden te verwijderen wordt het hars gewassen met gedemineraliseerd water, zoals dit in de literatuur wordt aangewezen. Als er veel onzuiverheden aanwezig zijn op het hars kan men deze ook wassen met 2 M NaCl. Uit de experimenten is echter gebleken dat 2 M NaCl het jodide elueert als men grote volumes gebruikt. Het is dan ook aangewezen om maximaal 5 ml 2 M NaCl te gebruiken om het hars te spoelen. Gecoadsorbeerde chloride en bromide kunnen verwijderd worden door elutie met 0,1 M natriumnitrat, 0,2 M ammoniumnitrat, 0,4 M Natriumnitrat en 2M kaliumnitrat indien nodig. Het volgende eluent zal eerst bromide elueren en daarna jodide.

De meest effectieve eluent voor adsorbeerde jodide is natriumhypochloriet (NaOCl). Het wordt meestal gebruikt als 5 of 2% waterige oplossing die door hydrolyse van deze component basische en sterk oxiderende eigenschappen vertoont. Hypochloriet zal dus het geadsorbeerde jodide evenals enkele gecoadsorbeerde elementaire jodium oxideren tot jodaat die slechts verwaarloosbaar wordt weerhouden door basische harsen (bv Dowex) in deze omstandigheden. In deze derde oxidatie-reductiestap wordt jodide dus geoxideerd tot jodaat.

Oxidatie-reductiereactie:



Door deze oxidatie kunnen snelle en volledige eluties verkregen worden. Enige perjodaat die zou kunnen gevormd worden tijdens deze oxidatieve elutie wordt geoeëluëerd met het jodaat.

3.2.6 Interpretatie van de resultaten met ICP-MS

- **Massabalans van ^{127}I of ^{129}I voor elutie**

De massabalans voor elutie wordt opgesteld door de massa ^{127}I of ^{129}I in het supernatant of effluent te bepalen met ICP-MS. Als men deze massa jodium dan in vermindering brengt van de oorspronkelijke massa jodium die in het staal aanwezig was, dan verkrijgt men de massa jodide die zich effectief gebonden heeft op het hars. Als er zich geen ^{127}I of ^{129}I bevindt in het supernatant of effluent kan men stellen dat al het jodium zich als jodide op het hars bevindt.

Dit kan men bevestigen door een deel van het hars op te lossen met H₂O₂ en het jodiumgehalte te meten met ICP-MS.

De massabalans voor elutie wordt als een rendement ¹²⁷I of ¹²⁹I aanbrengen op hars weergegeven.

Formule rendement voor elutie:

$$\text{rendement } ^{129}\text{I of } ^{127}\text{I aanbrengen op hars} = \left(1 - \frac{\text{\#ng } (^{129}\text{I of } ^{127}\text{I}) \text{ in het supernatant}}{\text{\#ng } (^{129}\text{I of } ^{127}\text{I}) \text{ in oorspronkelijk staal}} \right) \times 100\%$$

- **Rendement van de elutie van ¹²⁷I of ¹²⁹I**

De massabalans na elutie wordt opgesteld door de massa ¹²⁷I of ¹²⁹I in de twee elutiefractionen te bepalen met ICP-MS en op te tellen. Deze som wordt dan vergeleken met de massa jodide die zich oorspronkelijk op het hars heeft gebonden. De massa jodium op het hars wordt berekend door de oorspronkelijke massa jodium in het staal in vermindering te brengen met de massa jodium in het effluent of supernatant en de massa jodium in de wasfracties. De wasfracties zijn echter niet voor elk staal geanalyseerd. In het geval dat de wasfracties wel geanalyseerd zijn, kan men de massabalans na elutie opstellen.

Formule elutierendement:

$$\text{rendement van de elutie van } ^{129}\text{I of } ^{127}\text{I} = \frac{\sum \text{\#ng } (^{129}\text{I of } ^{127}\text{I}) \text{ in de elutiefractionen}}{\text{\#ng } (^{129}\text{I of } ^{127}\text{I}) \text{ aanwezig op het hars}} \times 100\%$$

3.2.7 Interpretatie van de resultaten met gammaspectrometrie

- **Activiteitsbalans van ¹²⁹I of ¹²⁵I voor elutie**

De activiteitsbalans voor elutie wordt opgesteld door het aantal Becquerel (= tellingen op de detector veroorzaakt door γ -straling van ¹²⁹I of ¹²⁵I gedeeld door de teltijd) van ¹²⁹I of ¹²⁵I in het supernatant of effluent te bepalen. Deze activiteit brengt men dan in vermindering van de oorspronkelijke hoeveelheid activiteit in het staal aanwezig. Deze oorspronkelijke hoeveelheid activiteit wordt analytisch bepaald. Men kan ook gebruik maken van referentiestalen.

Als er zich geen ¹²⁹I of ¹²⁵I bevindt in het supernatant of effluent kan men stellen dat al het I zich op het hars bevindt. Dit kan men bevestigen door een deel van het hars op te lossen met 5% H₂O₂ en 85% HNO₃ waarna het jodiumgehalte te meten met gammaspectrometrie.

De activiteitsbalans voor elutie wordt als een rendement van ¹²⁹I of ¹²⁵I aanbrengen op het hars weergegeven.

Formule rendement voor elutie:

$$\text{rendement } ^{129}\text{I of } ^{125}\text{I aanbrengen op hars} = \left(1 - \frac{\text{\#counts per seconde } ^{129}\text{I of } ^{125}\text{I in het supernatant}}{\text{\#counts per seconde } ^{129}\text{I of } ^{125}\text{I in oorspronkelijk staal}} \right) \times 100\%$$

- **Rendement van de elutie van ^{129}I of ^{125}I**

De activiteitsbalans na elutie wordt opgesteld door de activiteit van ^{129}I of ^{125}I in de twee elutiefractionen te bepalen met gammaspectrometrie en op te tellen. Deze som wordt dan vergeleken met de activiteit van ^{129}I of ^{125}I die zich oorspronkelijk op het hars heeft gebonden. De activiteit van ^{129}I of ^{125}I op het hars wordt berekend door de oorspronkelijke activiteit van ^{129}I of ^{125}I in het staal in vermindering te brengen met de activiteit van ^{129}I of ^{125}I in het effluent of supernatant en de activiteit van ^{129}I of ^{125}I in de wasfracties. De wasfracties zijn echter niet voor elk staal geanalyseerd. In het geval dat de wasfracties wel geanalyseerd zijn, kan men de activiteitsbalans na elutie opstellen.

Formule elutierendement:

$$\text{rendement van de elutie van } ^{129}\text{I of } ^{125}\text{I} = \frac{\sum \text{\#counts per seconde } ^{129}\text{I of } ^{125}\text{I in de elutiefractionen}}{\text{\#counts per seconde } ^{129}\text{I of } ^{125}\text{I aanwezig op het hars}} \times 100\%$$

4 EVALUATIE VAN DE EXPERIMENTEN.

4.1 ELUTIE VAN JODIUM VAN HARSEN

4.1.1 Preparatie van simulatieharsen

Ruwe experimentele data en berekeningen: zie bijlagen 5 en 6.

Hieronder wordt een overzichtstabel gegeven van de verschillende stalen met de belangrijkste procedureparameters voor de experimenten van de preparatie van simulatieharsen.

Tabel 4.1: Overzicht van de belangrijkste procedureparameters van de stalen voor de preparatie van simulatieharsen

Staalnr.	Procedureparameters				
	Tracer	Voorbehandeling van jodium	Preparatiemethode	Harstype	Schudtijd
1	I-129	nee	batch	Dowex 1X8	1u
2	I-129	ja	batch	Dowex 1X8	1u
3	I-129	ja	batch	Dowex MR-72	1u
4	I-129	ja	batch	Dowex MR-72	1u
5	I-129	ja	batch	Dowex MR-72	1u
6	I-125	ja	batch	Dowex MR-72	2u
7	I-125	ja	batch	Dowex MR-72	2u
8	I-125	ja	kolom	Dowex MR-72	n.v.t
9	I-125	ja	batch	Dowex MR-72	2u
10	I-125	ja	batch	Dowex MR-72	2u

Experiment 1

- Doel van het experiment

Simulatie van het aanbrengen van een hoeveelheid jodium (^{129}I als tracer en ^{127}I als drager) op een hars vergelijkbaar met de reële situatie, waarbij onderzocht wordt of het rendement van het aanbrengen van jodium volgens de batchmethode op het anionuitwisselingshars Dowex 1X8 met voorbehandeling van jodium, verschilt met deze zonder voorbehandeling van jodium.

- Experimentele gegevens

Standaarden:

- Aangemaakte ^{129}I -standaardoplossing:

Concentratie $^{129}\text{I} = 16 \mu\text{g/g}$

Concentratie $^{127}\text{I} = 377 \mu\text{g/g}$

- De gebruikte ^{127}I -standaardoplossing bevat 10 ppm ^{127}I . (Bereiding oplossing zie bijlage 4)

Stalen:

Tabel 4.2: experimentele gegevens van experiment 1

Staalnr.	Voorbehandeling	harstype	Toegevoegde massa std ^{129}I -oplossing (g)	Toegevoegd volume 10 ppm ^{127}I -oplossing (ml)	massa droog hars (g)
1	Nee	Dowex 1X8	1,000	1	0,670
2	Ja	Dowex 1X8	1,001	1	0,664

- Resultaten

- Resultaten met gammaspectrometrie

Het meten van de γ -activiteit van ^{129}I in het supernatant geeft een indicatie van de hoeveelheid ^{129}I die zich niet op het hars bevindt. Hiermee wordt het rendement voor het aanbrengen van ^{129}I op het hars berekend.

De laag energetische γ -'s die ^{129}I uitstraalt, hebben als gevolg dat de fout op de meetresultaten relatief groot is.

Tabel 4.3: Resultaten van gammaspectrometrie voor experiment 1

Staalnr.	Voorbehandeling	rendement ^{129}I aanbrengen op hars
1	nee	100%
2	ja	100%

- Resultaten met ICP-MS

De massabalans van ^{129}I wordt opgesteld, waarmee het rendement voor het aanbrengen van ^{129}I en ^{127}I op het hars wordt berekend.

Tabel 4.4: Resultaten van ICP-MS voor experiment 1

Staalnr.	Voorbehandeling	rendement ^{129}I aanbrengen op hars	rendement ^{127}I aanbrengen op hars
1	nee	100%	100%
2	ja	97%	97%

- Conclusie

Het voorbehandelde jodium (^{129}I en ^{127}I) bindt zich goed op het anionuitwisselingshars Dowex 1X8.

Er kan gesteld worden dat de voorbehandeling van het jodium geen significante verliezen van jodium tot gevolg heeft voor de preparatie van simulatieharsen.

Het verschil op de rendementen van het aanbrengen van jodium op de harsen tussen de rendementen berekend met de meetresultaten van gammaspectrometrie en deze berekend met de meetresultaten van ICP-MS is mogelijk te wijten aan de afwijking op de meetresultaten.

Experiment 2

- Doel van het experiment

Mits de reële ionuitwisselingsharsen anion-kationuitwisselingsharsen zijn, wordt het rendement van het aanbrengen van een hoeveelheid voorbehandelde jodium (^{129}I of ^{125}I als tracer en ^{127}I als drager) volgens de batchmethode op het anion- kationuitwisselingshars Dowex MR-72 LC NG onderzocht en vergeleken met het rendement van het aan brengen van voorbehandeld jodium volgens de batchmethode op het anionuitwisselingshars Dowex 1X8.

- Experimentele gegevens

Standaarden:

- ^{129}I en ^{127}I -standaardoplossingen: zie experiment 1
- ^{125}I -standaardoplossing is niet analytisch bepaald, mits er steeds met referentiestalen is gewerkt.

Stalen:

Tabel 4.5.: Experimentele gegevens van experiment 2

Staal	Harstype	Toegevoegde massa std ^{129}I -oplossing (g)	Toegevoegd volume 10 ppm ^{127}I -oplossing (ml)	Toegevoegde massa std ^{125}I -oplossing (g)	massa droog hars (g)
2	Dowex 1X8	1,001	1	/	0,664
3	Dowex MR-72	0,999	1	/	0,840
4	Dowex MR-72	1,001	1	/	0,827
5	Dowex MR-72	2,011	1	/	0,876
6	Dowex MR-72	/	1	1,002	1,016
7	Dowex MR-72	/	0,250	1,000	1,011
9	Dowex MR-72	/	0,250	0,991	1,071
10	Dowex MR-72	/	0,250	0,868	1,132

- Resultaten

De resultaten zijn berekend zoals beschreven in de procedure.

Bij een aantal stalen wordt ^{125}I gebruikt als tracer in plaats van ^{129}I . Deze jodiumisotoop is in grotere hoeveelheden beschikbaar in het labo en de intensiteit van de straling is dus groter. Men kan dan sneller tot resultaten komen, doordat deze stalen accurater kunnen gemeten worden met gammaspectrometrie en zodoende het drukbezette ICP-MS toestel ontlasten.

Tabel 4.6: Resultaten van gammaspectrometrie en ICP-MS voor experiment 2

Staalnr.	Harstype	Meettechniek	rendement ^{129}I of ^{125}I aanbrengen op hars	rendement ^{127}I aanbrengen op hars
2	Dowex 1X8	γ -spectrometrie	100%	/
		ICP-MS	97%	97%
3	Dowex MR-72	γ -spectrometrie	100%	/
		ICP-MS	95%	95%
4	Dowex MR-72	γ -spectrometrie	94%	/
		ICP-MS	93%	93%
5	Dowex MR-72	γ -spectrometrie	96%	/
		ICP-MS	95%	96%
6	Dowex MR-72	γ -spectrometrie	97%	/
7	Dowex MR-72	γ -spectrometrie	95%	/
9	Dowex MR-72	γ -spectrometrie	96%	/
10	Dowex MR-72	γ -spectrometrie	96%	/

- Conclusie

Evenals het anionuitwisselingshars Dowex 1X8 weerhoudt het anion-kationuitwisselingshars Dowex MR-72 LC NG sterk het jodium (^{129}I of ^{125}I en ^{127}I).

Dowex MR-72 LC NG wordt geprefereerd tov Dowex 1X8, omdat deze grotere gelijkenissen vertoont met de reële harsen die gebruikt worden in een kerncentrale.

Rendementsverschil γ -meting/meting : zie experiment 1.

Experiment 3

- Doel van het experiment

Simulatie-experiment volgens de procedure van de batchmethode waarbij onderzocht wordt of een verdubbeling aan toegevoegde ^{129}I standaardoplossing een verzadiging van ongeveer 1 gram anion-kationuitwisselingshars Dowex MR-72 LC NG tot gevolg heeft

- Experimentele gegevens

Standaarden: zie experiment 2

Stalen:

Tabel 4.7: Experimentele gegevens voor experiment 3

Staalnr.	Toegevoegde massa std ^{129}I -oplossing (g)	Toegevoegd volume 10 ppm ^{127}I -oplossing (ml)	Toegevoegde massa std ^{125}I -oplossing (g)	massa droog hars (g)
3	0,999	1	/	0,840
4	1,001	1	/	0,827
5	2,011	1	/	0,876

- Resultaten

Tabel 4.8: Resultaten van ICP-MS en gammaspectrometrie voor experiment 3

Staalnr.	Toegevoegde massa std ^{129}I -oplossing (g)	Meettechniek	rendement ^{129}I aanbrengen op hars	rendement ^{127}I aanbrengen op hars
3	0,999	γ -spectrometrie	100%	/
		ICP-MS	95%	95%
4	1,001	γ -spectrometrie	94%	/
		ICP-MS	93%	93%
5	2,011	γ -spectrometrie	96%	/
		ICP-MS	95%	96%

- Conclusie

Een verdubbeling van de toegevoegde hoeveelheid ^{129}I -standaardoplossing heeft geen verzadiging van ongeveer 1 gram anion-kationuitwisselingshars Dowex MR-72 LC NG tot gevolg.

Rendementsverschil γ -meting/meting : zie experiment 1.

Experiment 4

- Doel van het experiment

Simulatie-experiment volgens de procedure, waarbij onderzocht wordt of de verdubbeling van de schudtijd van de batch een invloed heeft op het aanbrengen van een hoeveelheid jodium (^{129}I of ^{125}I als tracer en ^{127}I als drager) volgens de batchmethode op het anion-kationuitwisselingshars Dowex MR-72 LC NG.

- Experimentele gegevens

Standaarden: zie experiment 2

Stalen:

Tabel 4.9: Experimentele gegevens van experiment 4

Staalnr.	Schudtijd (u)	toegevoegde massa std ^{129}I -oplossing (g)	Toegevoegde massa std ^{125}I -oplossing (g)	Toegevoegd volume 10 ppm ^{127}I -oplossing (ml)	massa droog hars (g)
3	1	0,999	/	1	0,840
4	1	1,001	/	1	0,827
5	1	2,011	/	1	0,876
6	2	/	1,002	1	1,016
7	2	/	1,000	0,250	1,011
9	2	/	0,991	0,250	1,071
10	2	/	0,868	0,250	1,132

- Resultaten

De resultaten zijn berekend zoals beschreven in de procedure.

^{125}I wordt in plaats van ^{129}I gebruikt als tracer bij een aantal stalen.

Tabel 4.10: Resultaten van gammaspectrometrie en ICP-MS voor experiment 4

Staalnr.	Schudtijd (u)	Meettechniek	rendement ^{129}I of ^{125}I aanbrengen op hars	rendement ^{127}I aanbrengen op hars
3	1	γ -spectrometrie	100%	/
		ICP-MS	95%	95%
4	1	γ -spectrometrie	94%	/
		ICP-MS	93%	93%
5	1	γ -spectrometrie	96%	/
		ICP-MS	95%	96%
6	2	γ -spectrometrie	97%	/
7	2	γ -spectrometrie	95%	/
9	2	γ -spectrometrie	96%	/
10	2	γ -spectrometrie	96%	/

- Conclusie

De verdubbeling van de schudtijd van de batch heeft weinig invloed op het rendement van het aanbrengen van jodium (^{129}I of ^{125}I en ^{127}I) op het hars Dowex MR-72 LC NG voor de preparatie van de simulatieharsen volgens de procedure met de batchmethode.

Een schudtijd van 1 uur voor de batchmethode voldoet voor een optimale binding van het jodium op het hars.

Rendementsverschil γ -meting/ICP-MS: zie experiment 1.

Experiment 5

- Doel van het experiment

Simulatie-experiment volgens de procedure, waarbij de kolommethode vergeleken wordt met de batchmethode voor het aanbrengen van een hoeveelheid voorbehandelde jodium (^{129}I als

tracer en ^{127}I als drager) op het hars Dowex MR-72 LC NG.

- Experimentele gegevens

Standaarden: zie experiment 2

Stalen: Staal 8 is het simulatie-experiment volgens de kolommethode, dat vergeleken wordt met de andere simulatieharsen geprepareerd volgens de batchmethode.

Tabel 4.11: Experimentele gegevens van experiment 5

Staalnr.	Methode	Toegevoegde massa std ^{129}I -oplossing (g)	Toegevoegde massa std ^{125}I -oplossing (g)	Toegevoegd volume 10ppm ^{127}I -oplossing (ml)	massa droog hars (g)
3	Batch	0,999	/	1	0,840
4	Batch	1,001	/	1	0,827
5	Batch	2,011	/	1	0,876
6	Batch	/	1,002	1	1,016
7	Batch	/	1,000	0,250	1,011
8	Kolom	/	1,003	0,250	1,039
9	Batch	/	0,991	0,250	1,071
10	Batch	/	0,868	0,250	1,132

- Resultaten

De resultaten zijn berekend zoals beschreven in de procedure.

^{125}I wordt in plaats van ^{129}I gebruikt als tracer bij een aantal stalen.

Tabel 4.12: Resultaten van ICP-MS en gammaspectrometrie voor experiment 5

Staalnr.	Methode	Meettechniek	rendement ^{129}I of ^{125}I aanbrengen op hars	rendement ^{127}I aanbrengen op hars
8	Kolom	γ -spectrometrie	99%	/
3	Batch	γ -spectrometrie	100%	/
		ICP-MS	95%	95%
4	Batch	γ -spectrometrie	94%	/
		ICP-MS	93%	93%
5	Batch	γ -spectrometrie	96%	/
		ICP-MS	95%	96%
6	Batch	γ -spectrometrie	97%	/
7	Batch	γ -spectrometrie	95%	/
9	Batch	γ -spectrometrie	96%	/
10	Batch	γ -spectrometrie	96%	/

- Conclusie

Het harssimulatie-experiment volgens de kolommethode geeft een vergelijkbaar resultaat als de simulatie-experimenten volgens de batchmethode.

De kolommethode heeft een eenvoudigere en snellere procedure tov de batchmethode. Deze methode wordt dan ook verkozen.

Rendementsverschil γ -meting/meting ICP-MS: zie experiment 1.

Algemene conclusie van de harssimulaties

Het verschil op de rendementen van het aanbrengen van jodium op de twee harstypes is te verwaarlozen. Dowex MR-72 LC NG wordt verkozen als uitwisselingshars omdat deze grotere gelijkenissen vertoont met de reële anion-kationuitwisselingsharsen gebruikt in een kerncentrale.

Zowel de batch- als de kolommethode kan gebruikt worden als methode voor de preparatie van simulatieharsen. De kolommethode heeft echter als voordeel dat dit een snelle en eenvoudige methode is. Voor de batchmethode moet de schudtijd van ongeveer 1 uur worden gerespecteerd.

Men kan besluiten dat het aanbrengen van een hoeveelheid voorbehandelde (verschillende oxidatie-reductiestappen) jodium (^{129}I of ^{125}I als tracer en ^{127}I als drager) op het anion-kationuitwisselingshars Dowex MR-72 LC NG volgens de procedure van de batch- of kolommethode de gewenste resultaten geeft.

4.1.2 Elutie van jodium van simulatieharsen

Ruwe experimentele data en berekeningen: zie bijlagen 5 en 6.

Hieronder wordt een overzichtstabel gegeven van de belangrijkste procedureparameters voor de experimenten van de elutie van jodium van simulatieharsen.

Tabel 4.13: Overzicht van de belangrijkste procedureparameters van de stalen voor de elutie van jodium van simulatieharsen

Staalnr.	Procedureparameters					
	Tracer	Voorbehandeling van jodium	harstype	Wasfracties		Elutiefracties
				H ₂ O	2M NaCl	
1	I-129	nee	Dowex 1X8	± 3 ml	± 3 ml	2 x 5 ml
2	I-129	ja	Dowex 1X8	± 3 ml	± 3 ml	2 x 5 ml
3	I-129	ja	Dowex MR-72	± 3 ml	± 3 ml	2 x 5 ml
4	I-129	ja	Dowex MR-72	± 3 ml	± 3 ml	4 x 5 ml
5	I-129	ja	Dowex MR-72	± 3 ml	± 3 ml	4 x 5 ml
6	I-125	ja	Dowex MR-72	± 40 ml	± 40 ml	2 x 20 ml
7	I-125	ja	Dowex MR-72	± 60 ml	± 40 ml	2 x 20 ml
8	I-125	ja	Dowex MR-72	± 60 ml	± 40 ml	2 x 20 ml
9	I-125	ja	Dowex MR-72	± 44 ml	± 40 ml	2 x 20 ml
10	I-125	ja	Dowex MR-72	± 24 ml	± 5 ml	2 x 20 ml

Experiment 6

- Doel van het experiment

Het elueren van jodium (¹²⁹I als tracer en ¹²⁷I als drager) van simulatieharsen geprepareerd met het anionuitwisselingshars Dowex 1X8 volgens de procedure, waarbij onderzocht wordt wat de invloed is van de voorbehandeling van het jodium voor de preparatie van het simulatiehars op het rendement van de elutie van het jodium.

- Experimentele gegevens

Standaarden: zie experiment 2

Stalen:

Tabel 4.14: Experimentele gegevens van experiment 6

Staalnr.	Voorbehandeling	Harstype	Toegevoegde massa std ¹²⁹ I-oplossing (g)	Toegevoegd volume 10 ppm ¹²⁷ I-oplossing (ml)	massa droog hars (g)	Wasfracties		Elutiefracties met 10° NaOCl
						H ₂ O	2 M NaCl	
1	nee	Dowex 1X8	1,000	1	0,670	± 3 ml	± 3 ml	2 x 5 ml
2	ja	Dowex 1X8	1,001	1	0,664	± 3 ml	± 3 ml	2 x 5 ml

- Resultaten

De resultaten worden berekend zoals beschreven in de procedure.

Tabel 4.15: Resultaten van gammaspectrometrie en ICP-MS voor experiment 6

Staalnr.	Voorbehandeling	Elutierendement ^{129}I		Elutierendement ^{127}I
		γ -spectrometrie	ICP-MS	ICP-MS
1	nee	73%	81%	66%
2	ja	73%	98%	62%

- Conclusie

Het rendement van de elutie van ^{129}I is hoger dan deze van ^{127}I . Het resultaat van ^{127}I met ICP-MS heeft de voorkeur omdat de concentratie ^{127}I het grootste is en dus de meetfout het kleinst.

Jodium (^{129}I en ^{127}I) kan geëluëerd worden van het geprepareerde simulatiehars (anionuitwisselingshars) Dowex 1X8 met 10° NaOCl.

Het rendement ligt tussen 60-70%. Er is geen specifiek verschil bij de elutie tussen al dan niet voorbehandeld jodium.

De verliezen aan jodium kunnen te wijten zijn aan het gebruik van een te klein eluentvolume (elutiefraction = 2 * 5 ml), waardoor niet al het jodium van het hars is geëluëerd. Om dit te onderzoeken wordt het hars geanalyseerd door deze op te lossen in een microgolfoven met 10ml 35% H_2O_2 en 2ml 65% HNO_3 . Dit lukt echter niet doordat het hars niet volledig oplost. Het experiment levert geen meetresultaten op.

Rendementsverschil γ -meting/meting ICP-MS: zie experiment 1.

Experiment 7

- Doel van het experiment

Het elueren van jodium (^{129}I of ^{125}I als tracer en ^{127}I als drager) van simulatieharsen volgens de procedure, waarbij onderzocht wordt wat de invloed is van het gebruikte type hars (anionuitwisselingshars Dowex 1X8 of anion-kationuitwisselingshars Dowex MR-72 LC NG) op het rendement van de elutie van het jodium.

- Experimentele gegevens

Standaarden: zie experiment 2

Stalen:

Tabel 4.16.: Experimentele gegevens voor experiment 7

Staalnr.	Harstype	Toegevoegde massa std ^{129}I -oplossing (g)	Toegevoegd volume 10 ppm ^{127}I -oplossing (ml)	massa droog hars (g)	Wasfracties		Elutiefracties
					H ₂ O	2 M NaCl	
2	Dowex 1X8	1,001	1	0,664	± 3 ml	± 3 ml	2 x 5 ml
3	Dowex MR-72	0,999	1	0,840	± 3 ml	± 3 ml	2 x 5 ml

- Resultaten

De resultaten worden berekend zoals beschreven in de procedure.

Tabel 4.17: Resultaten van gammaspectrometrie en ICP-MS voor experiment 7

Staalnr.	Harstype	Elutierendement ^{129}I		Elutierendement ^{127}I
		gammaspectrometrie	ICP-MS	ICP-MS
2	Dowex 1X8	73%	98%	62%
3	Dowex MR-72	99%	88%	77%

- Conclusie

Jodium (^{129}I en ^{127}I) van een geprepareerd simulatiehars, is mogelijk met zowel het anionuitwisselinshars Dowex 1X8 als met het anion-kationuitwisselingshars Dowex MR-72 LC NG.

Rendementsverschil γ -meting/meting ICP-MS: zie experiment 1.

Rendementsverschil $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$: zie experiment 6.

Experiment 8

- Doel van het experiment

De elutie van jodium (^{129}I of ^{125}I als tracer en ^{127}I als drager) van geprepareerde Dowex MR-72 LC NG harsen volgens de procedure, waarbij de invloed van de wasvolumes met water en NaCl om het hars te zuiveren op het elutierendement van jodium van simulatieharsen wordt onderzocht. Enkel de wasfracties met water en NaCl van staal 9 en 10 worden apart geanalyseerd voor een dieper onderzoek.

- Experimentele gegevens

Standaarden: zie experiment 2

Stalen:

Het onderzoek omvat 3 dimensies wasfracties met gedemineraliseerd water en 2 M NaCl-

oplossing:

± 3 ml H₂O en ± 3 ml NaCl

± 50 ml H₂O en ± 40 ml NaCl

staal 10: ± 24 ml H₂O en ± 5 ml NaCl

Tabel 4.18: Experimentele gegevens voor experiment 8

Staalnr.	Toegevoegde massa std ¹²⁹ I-oplossing (g)	Toegevoegde massa std ¹²⁵ I-oplossing (g)	Toegevoegd volume 10ppm ¹²⁷ I-oplossing (ml)	massa droog hars (g)	Wasfracties	
					H ₂ O	2 M NaCl
3	0,999	/	1	0,840	± 3 ml	± 3 ml
4	1,001	/	1	0,827	± 3 ml	± 3 ml
5	2,011	/	1	0,876	± 3 ml	± 3 ml
6	/	1,002	1	1,016	± 40 ml	± 40 ml
7	/	1,000	0,250	1,011	± 60 ml	± 40 ml
8	/	1,003	0,250	1,039	± 60 ml	± 40 ml
9	/	0,991	0,250	1,071	± 44 ml	± 40 ml
10	/	0,868	0,250	1,132	± 24 ml	± 5 ml

- Resultaten

Analyse staal 9 en 10

De resultaten worden berekend zoals beschreven in de procedure.

Het rendement van de elutie van ¹²⁵I van het simulatiehars wordt berekend t.o.v. de hoeveelheid ¹²⁵I die zich effectief op het hars bevindt. De hoeveelheid ¹²⁵I gevonden in de wasfracties worden in mindering gebracht van de hoeveelheid ¹²⁵I die zich op het hars bevond na de preparatie van het simulatiehars.

STAAL 9

Tabel 4.19: Resultaten van gammaspectrometrie voor staal 9

Wasfracties	Procentuele hoeveelheid ¹²⁵ I in fractie tov hoeveelheid ¹²⁵ I effectief op het hars
Waterfractie 1 (20 ml)	0,9%
Waterfractie 2 (20 ml)	0%
Waterfractie 3 (4 ml)	0%
NaCl-fractie 1 (20 ml)	42%
NaCl-fractie 2 (20 ml)	24%
Elutiefractionen met 2 * 20 ml NaOCl	Rendement van de elutie van ¹²⁵ I van het simulatiehars
Elutiefraction 1	59%
Elutiefraction 2	3,6%

STAAL 10

Tabel 4.20: Resultaten van gammaspectrometrie voor staal 10

Wasfracties	Procentuele hoeveelheid ^{125}I in fractie tov oorspronkelijke hoeveelheid ^{125}I effectief op het hars
Waterfractie 1 (20 ml)	0,4%
Waterfractie 2 (4 ml)	0%
NaCl-fractie 1 (5 ml)	13%
Elutiefractionen met 2 * 20 ml NaOCl	Rendement van de elutie van ^{125}I van het simulatiehars
Elutiefraction 1	86%
Elutiefraction 2	5,9%

Rendementsresultaten alle stalen

De resultaten worden berekend zoals beschreven in de procedure.

Er wordt buiten de resultaten voor ^{125}I van gammaspectrometrie enkel rekening gehouden met de resultaten voor ^{127}I van ICP-MS omdat deze de kleinste afwijking hebben (zie experiment 6).

Tabel 4.21: Rendementsresultaten alle stalen

Staalnr.	Analiet	Wasfracties		I-gehalte in de wasfractie met water	I-gehalte in de wasfractie met 2 M NaCl	Rendement van de elutie van ^{125}I of ^{127}I
		H ₂ O	2 M NaCl			
3	I-127	± 3 ml	± 3 ml	/	/	77%
4	I-127	± 3 ml	± 3 ml	/	/	67%
5	I-127	± 3 ml	± 3 ml	/	/	72%
6	I-125	± 40 ml	± 40 ml	/	/	40%
7	I-125	± 60 ml	± 40 ml	/	/	12%
8	I-125	± 60 ml	± 40 ml	/	/	10%
9	I-125	± 44 ml	± 40 ml	0,9%	66%	63%
10	I-125	± 24 ml	± 5 ml	0,3%	13%	92%

- Conclusie

De lage elutierendementen van ^{125}I , waarbij de onzuiverheden worden weggewassen van het hars met ongeveer 50ml demi-water en 40 ml 2 M NaCl-oplossing wijzen erop dat de 2 M NaCl-oplossing een bepaalde hoeveelheid ^{125}I van het simulatiehars wast.

De kwantitatieve analyse van de wasfracties van staal 9 bevestigen dit. Er wordt slechts 1% ^{125}I door de waterfracties en 66% ^{125}I door de NaCl-fracties van het hars gewassen. Enkel de eerste waterfractie van 20 ml geeft dit meetresultaat de ander waterfracties wassen geen ^{125}I van het simulatiehars. De eerste zoutfractie bevat al 42% ^{125}I , de tweede 24% ^{125}I .

Als men naar de resultaten van de kwantitatieve analyse van de wasfracties van staal 10

bekijkt, stelt men vast dat er een ongewenste elutie optreedt bij de eerste 5 ml 2 M NaCl-oplossing. Er wordt 13% ^{125}I van het hars gewassen.

Hieruit volgt dat het aan te raden is het hars niet te wassen met 2 M NaCl, niettegenstaande dit in de literatuur wordt aangeraden⁽²⁷⁾. Indien er veel onzuiverheden aanwezig zijn op het hars, kan men het hars wassen met maximum 5ml 2 M NaCl. Het rendementverlies moet dan wel in rekening gebracht worden.

Rendementsverschil γ -meting/meting ICP-MS: zie experiment 1.

Rendementsverschil $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$: zie experiment 6.

Experiment 9

- Doel van het experiment

De elutie van jodium (^{129}I of ^{125}I als tracer en ^{127}I als drager) van simulatieharsen geprepareerd met het hars Dowex MR-72 LC NG volgens de procedure, waarbij de invloed van de dimensies van de elutiefractionen met NaOCl (aantal fracties en volume per elutiefraction) om al het jodium te elueren wordt onderzocht.

- Experimentele gegevens

Standaarden: zie experiment 2

Stalen:

Het onderzoek omvat 3 dimensies van elutiefractionen met 10° NaOCl-oplossing:

2 keer 5 ml

4 keer 5 ml

2 keer 20 ml

Tabel 4.22: Experimentele gegevens voor experiment 9

Staalnr.	Toegevoegde massa std ^{129}I -oplossing (g)	Toegevoegde massa std ^{125}I -oplossing (g)	Toegevoegd volume 10ppm ^{127}I -oplossing (ml)	massa droog hars (g)	Wasfracties		Elutiefracties
					H ₂ O	2 M NaCl	
3	0,999	/	1	0,840	± 3 ml	± 3 ml	2 x 5 ml
4	1,001	/	1	0,827	± 3 ml	± 3 ml	4 x 5 ml
5	2,011	/	1	0,876	± 3 ml	± 3 ml	4 x 5 ml
10	/	0,868	0,250	1,132	± 24 ml	± 5 ml	2 x 20 ml

- Resultaten

De resultaten worden berekend zoals beschreven in de procedure.

Er wordt buiten de resultaten voor ^{125}I van gammaspectrometrie enkel rekening gehouden met de resultaten voor ^{127}I van ICP-MS omdat deze de kleinste afwijking hebben (zie experiment

6).

Tabel 4.23: Resultaten van gammaspectrometrie en ICP-MS voor experiment 9

Staalnr.	Analiet	Elutiefractionen	Rendement van de elutie van ^{129}I of ^{125}I en/of ^{127}I				
			Elutiefractione 1	Elutiefractione 2	Elutiefractione 3	Elutiefractione 4	Totaal
3	I-127	2 x 5 ml	50%	27%	/	/	77%
4	I-127	4 x 5 ml	48,6%	13,5%	3,4%	1,6%	67%
5	I-127	4 x 5 ml	44,2%	16,3%	9,1%	2,1%	72%
10	I-125	2 x 20 ml	86%	5,9%	/	/	92%

- Conclusie

Het elutierendement van ^{127}I van de tweede elutiefractione (5 ml) bekomen uit staal 3 duidt aan dat er nog 27% van de hoeveelheid ^{127}I op het simulatiehars door 5 ml 10° NaOCl-oplossing wordt geëluëerd van het simulatiehars.

Er blijft nog $\pm 23\%$ van de oorspronkelijke hoeveelheid ^{127}I dat zich op het hars bevond mogelijk op het hars gebonden. Hieruit volgt dat een eluentvolume van $2 * 5$ ml 10° NaOCl-oplossing onvoldoende is.

De elutierendementen van ^{127}I van de vier elutiefractionen bekomen uit staal 4 en 5 wijzen erop dat er nog $\pm 2\%$ van de hoeveelheid ^{127}I op het simulatiehars door de vierde elutiefractione (5ml 10° NaOCl-oplossing) wordt geëluëerd van het hars.

$\pm 30\%$ van de hoeveelheid ^{127}I dat op het simulatiehars gebonden werd bevindt zich mogelijk nog op het hars. Er kan dus gesteld worden dat de dimensies van elutiefractionen te beperkt is. Het rendementverlies is ook te verklaren door de grote wasfractione met 2 M NaCl (40 ml) (zie experiment 8).

Om zeker te zijn dat al het jodium van het simulatiehars wordt geëluëerd wordt er geopteerd om elutiefractionen van $2 * 20$ ml 10° NaOCl-oplossing te gebruiken, zoals toegepast in staal 10. Het totale rendement van de elutie van ^{125}I geeft aan dat bijna al het jodium-125 (92%) van het simulatiehars wordt geëluëerd. Men kan dus stellen dat een derde elutiefractione niet nodig is.

Rendementsverschil γ -meting/meting ICP-MS: zie experiment 1.

Rendementsverschil $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$: zie experiment 6.

De afwijking op de meetresultaten kunnen een verklaring zijn voor de verliezen aan jodium. Hiervoor werd de foutberekening uitgewerkt voor staal 10 in tabel 4.24. De hoeveelheid ^{125}I die zich nog op het hars bevindt, wordt bepaald door het hars na de elutie in onopgeloste vorm γ -metrisch te meten. De afwijking op deze meting is echter relatief groot, maar ongekend mits er geen rekening wordt gehouden met de geometriefactor. Deze wordt arbitrair gekozen.

Tabel 4.24: Foutberekening voor staal 10

STAAL 10										
Meetstaal	Counts		Counts (*conversie)		Teltijd (sec)		cps		%	
	X	σ	X	σ	X	σ	X	σ	X	σ
Ref I-125	181050	448	156838	514,80	250000	500	0,627	0,002	100,0%	0,5%
St10/F	289,4	19,5	660,6	44,6	28500	169	0,023	0,002	3,7%	0,3%
rendement ^{125}I aanbrengen op het hars =									96,3%	0,6%
St10/WF1	116,72	10,80	486,72	45,05	225000	474	0,002	0,000	0,3%	0,03%
St10/WF2	0	0	0	0	75000	274	0	0	0%	0%
St10/WF3	1555,8	39,4	1622,1	41,1	20000	141	0,081	0,002	12,9%	0,3%
St10/E1	2686,7	55,2	11240	231	25000	158	0,450	0,010	71,7%	1,6%
St10/E2	367,03	22,38	1525,7	93,0	50000	224	0,031	0,002	4,9%	0,3%
St10/ onopgelost hars na elutie			414,89	20,37	50000	224	0,008	0,000	1,3%	0,1%
rendement van de elutie van ^{125}I in elutiefraction 1 (E1) =									86,3%	1,9%
rendement van de elutie van ^{125}I in elutiefraction 2 (E2) =									5,9%	0,4%
rendement van de elutie van ^{125}I =									92,2%	2,0%

Legende:

Ref I-125 = Referentiestaal

St10/F = Meetstaal van het supernatant of filtraat van de batch (zie procedure batchmethode voor de preparatie van simulatieharsen).

St10/WF1 – WF2 = Meetstaal van de wasfracties met (20 en 4 ml) gedemineraliseerd water.

St10/WF3 = Meetstaal van de wasfractie met 5 ml 2 M NaCl-oplossing.

St10/E1 = Meetstaal van de elutiefractionen met 2 * 20 ml 10° NaOCl-oplossing.

St10/onopgelost hars na elutie = Meetstaal van het hars na elutie.

- Conclusie van de foutberekening

(96,3 ± 0,6) % ^{125}I van de toegevoegde hoeveelheid ^{125}I uit de ^{125}I -standaardoplossing bindt zich op het hars.

Het rendement van de elutie van ^{125}I van het simulatiehars bedraagt (92,2 ± 2,0) %, waarbij de eerste elutiefraction (86,3 ± 1,9) % ^{125}I en de tweede elutiefraction (5,9 ± 0,4) % ^{125}I van het simulatiehars elueert.

Algemene conclusie van de elutie van jodium van simulatieharsen

Het verschil in elutierendementen tussen de simulatieharsen geprepareerd met het anionuitwisselingshars Dowex1X8 en het anion-kationuitwisselingshars Dowex MR-72 LC NG is te verwaarlozen. Het anion-kationuitwisselingshars wordt verkozen omdat deze gelijkaardig is met de uitwisselingsharsen gebruikt in een kerncentrale.

Het wassen van onzuiverheden met 2 M NaCl is nadelig voor het elutierendement van jodium. Om dit te beperken dient niet meer dan 5 ml te worden gebruikt of helemaal te worden vermeden als er geen probleem zijn voor de massapieak van de ICP-MS-meting.

Uit het dimensie-onderzoek van de elutiefractionen met 10° NaOCl-oplossing volgt dat twee elutiefractionen met 20 ml 10° NaOCl-oplossing voldoende is om al het jodium van het simulatiehars te elueren.

Men kan besluiten dat de procedure voor de elutie van jodium (^{129}I of ^{125}I en ^{127}I) van simulatieharsen geprepareerd met 1 gram hars Dowex MR-72 LC NG werkt mits de wasfractie NaCl kleiner als 5 ml wordt gehouden of vermeden wordt en de dimensies van de elutiefractionen 2 keer 20 ml bedragen.

4.1.3 Elutie van jodium van reële harsen

Ruwe experimentele data en berekening: zie bijlage 7

Experiment 10

- Doel van het experiment

De elutie van jodium (^{129}I en/of ^{125}I en ^{127}I) van een reëel uitwisselingshars afkomstig uit Tihange volgens de ontwikkelde procedure, waarbij de procedure wordt getest en de verzadigingsgraad van het hars wordt onderzocht door het al dan niet toevoegen van ^{129}I -standaardoplossing en/of ^{125}I -standaardoplossing als tracer volgens de batchmethode.

- Experimentele gegevens

Standaarden: zie experiment 2

Stalen:

Tabel 4.25: Procedureparameters van de stalen voor experiment 10

Staalnr.	Procedureparameters					Elutie- fracties
	Tracer	Voorbehandeling van jodium	oorsprong van het hars	Wasfracties		
				H ₂ O	2 M NaCl	
11	/	/	Tihange	± 3 ml	± 3 ml	2 x 20 ml
12	I-129	ja	Tihange	± 3 ml	± 3 ml	2 x 20 ml
13	I-125	ja	Tihange	± 40 ml	± 40 ml	2 x 20 ml
14	I-125	ja	Tihange	± 40 ml	± 40 ml	2 x 20 ml

Tabel 4.26: Experimentele gegevens voor experiment 10

Staalnr.	Toegevoegde massa std ¹²⁹ I- oplossing (g)	Toegevoegde massa std ¹²⁵ I- oplossing (g)	Toegevoegd volume 10ppm ¹²⁷ I-oplossing (ml)	massa hars (g)
11	/	/	0,5	1,066
12	0,504	/	0,5	1,038
13	/	1,005	0,5	0,941
14	/	1,001	0,5	1,055

- Resultaten

De rendementen worden berekend tov de toegevoegde ¹²⁹I of ¹²⁵I en/of ¹²⁷I standaardoplossingen. Maar we nemen aan dat er zich al een hoeveelheid ¹²⁹I op het reële hars bevindt, deze hoeveelheid wordt dan bepaald door de procedure toe te passen zonder ¹²⁹I-standaardoplossing toe te voegen. De juiste rendementen worden dan berekend door deze waarden in vermindering te brengen.

Tabel 4.27: Resultaten van gammaspectrometrie en ICP-MS voor experiment 10

Staalnr.	Analiet	Meettechniek	rendement ^{129}I of ^{125}I en/of ^{127}I aanbrengen op hars tov toegevoegde ^{129}I of ^{125}I en/of ^{127}I standaarden	Rendement van de elutie van ^{129}I of ^{125}I en/of ^{127}I tov toegevoegde ^{129}I of ^{125}I en/of ^{127}I standaarden
11	I-129	γ -spectrometrie	< detectielimiet	< detectielimiet
		ICP-MS	< detectielimiet	< detectielimiet
	I-127	ICP-MS	94%	64%
12	I-129	γ -spectrometrie	< detectielimiet	< detectielimiet
		ICP-MS	89%	53%
	I-127	ICP-MS	90%	41%
13	I-125	γ -spectrometrie	geen resultaat, interferentie	geen resultaat, interferentie
14	I-125	γ -spectrometrie	geen resultaat, interferentie	geen resultaat, interferentie

- Conclusie

De meetresultaten van gammaspectrometrie bevonden zich onder de detectielimiet of geven onrealistische resultaten door interferentie. Deze interferentie wordt veroorzaakt door de grote hoeveelheden aan andere radioactieve isotopen die eveneens aanwezig zijn op het hars. De interferenties door de radioactieve isotopen maakt het onmogelijk om de wasfracties en elutiefracties te analyseren met gammaspectrometrie.

De rendementen van het aanbrengen van ^{129}I en ^{127}I op het hars berekend tov de toegevoegde ^{129}I of ^{125}I en/of ^{127}I standaardoplossingen wijzen op het feit dat jodide nog wordt gebonden op het anion-kationuitwisselingshars uit Tihange en het hars dus niet oververzadigd is.

Het rendementsverlies aan jodium kan verklaard worden door het gebruik van een te grote hoeveelheid wasfractie met 2 M NaCl (zie experiment 8).

Rendementsverschil gammaspectrometrie /meting ICP-MS: zie experiment 1.

Rendementsverschil $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$: zie experiment 6.

4.2 EVAPORATORCONCENTRATEN

Ruwe experimentele data en berekeningen: zie bijlage 8

Experiment 11

- Doel van het experiment

Kolomelutie van ^{129}I uit evaporatorconcentraten d.m.v. een anion-kationuitwisselingshars Dowex MR-72 LC NG. De oplossing wordt vooraf gespiked met ^{125}I en ^{127}I . Aan de hand van de procedure volgens de kolom- of batchmethode, wordt nadien het jodium van het hars geëluëerd.

- Experimentele gegevens

Standaarden: zie experiment 2

Stalen:

Tabel 4.28: Procedureparameters van de stalen voor experiment 11

Staalnr.	Procedureparameters						Elutiefracties
	Tracer	Voorbehandeling van jodium	Preparatiemethode	oorsprong van het evaporatorconcentraat	Wasfracties		
					H ₂ O	2 M NaCl	
15	I-125	ja	batch	Tihange	± 40 ml	± 40 ml	2 x 20 ml
16	I-125	ja	batch	Tihange	± 40 ml	± 40 ml	2 x 20 ml
17	I-125	ja	kolom	Tihange	± 40 ml	± 40 ml	2 x 20 ml

Tabel 4.29: Experimentele gegevens voor experiment 11

Staalnr.	Toegevoegde massa std ¹²⁵ I-oplossing (g)	Toegevoegd volume 10ppm ¹²⁷ I-oplossing (ml)	Toegevoegde massa evaporatorconcentraat (g)	massa droog hars (g)
15	1,003	1	4,113	1,008
16	1,008	1	4,189	0,965
17	1,002	0,25	4,266	1,042

- Resultaten

De resultaten worden berekend door het gebruik van twee referentiestalen:

Referentiestaal met ¹²⁵I- en 10 ppm ¹²⁷I-standaardoplossingen

Referentiestaal met 4 ml evaporatorconcentraat en 10 ppm ¹²⁷I standaardoplossing

Tabel 4.30: Resultaten van gammaspectrometrie voor experiment 11

Staalnr.	Analiët	Meettechniek	rendement ¹²⁵ I aanbrengen op hars	Rendement van de elutie van ¹²⁵ I
15	I-125	γ-spectrometrie	88%	21%
16	I-125	γ-spectrometrie	90%	30%
17	I-125	γ-spectrometrie	92%	10%

- Conclusie

De rendementen van het aanbrengen van ¹²⁵I op het hars wijzen erop het jodium uit de evaporatorconcentraatoplossing zich goed bindt op het anion-kationuitwisselingshars Dowex MR-72 LC NG.

De slechte rendementen van de elutie van ¹²⁵I van het hars worden waarschijnlijk veroorzaakt door de grote wasfracties met 2 M NaCl-oplossing zoals voordien was aangetoond (zie experiment 8).

De ontwikkelde procedure voor de elutie van jodium (^{129}I of ^{125}I en ^{127}I) afkomstig van de standaardoplossingen en het evaporatorconcentraat van simulatieharsen geprepareerd met 1 gram hars Dowex MR-72 LC NG geeft waarschijnlijk de gewenste resultaten indien er rekening wordt gehouden met de meetfout en de wasfractie NaCl kleiner dan 5 ml wordt gehouden of geheel vermeden.

5 ALGEMEEN BESLUIT

Het doel van dit eindwerk was het ontwikkelen van een alternatieve eenvoudige procedure voor bepaling en scheiding van ^{129}I in stalen afkomstig van de primaire radioactieve afvalstromen van een kernreactor (anion-kationuitwisselingsharsen en evaporatorconcentraten uit een kerncentrale). De meest geschikte meettechniek hiervoor is ICP-MS (inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie). Beide procedures zijn gebaseerd op ionuitwisselingsscheidingsprocedures.

Het verschil in elutierendementen tussen de simulatieharsen geprepareerd met het anionuitwisselingshars Dowex 1X8 en het anion-kationuitwisselingshars Dowex MR-72 LC NG was te verwaarlozen. Het anion-kationuitwisselingshars werd verkozen omdat dit gelijkaardig is met de uitwisselingsharsen gebruikt in een kerncentrale. Een verdubbeling van de toegevoegde hoeveelheid ^{129}I -standaardoplossing of een verdubbeling van de schudtijd van de batch verbeterden de procedure niet. De kolommethode is eenvoudiger en sneller dan de batchmethode.

Men kan besluiten dat elutie van jodium-129 van het geprepareerde simulatiehars (het anion-kationuitwisselingshars Dowex MR-72 LC NG) eenvoudig kan worden uitgevoerd volgens de ontwikkelde procedure met 2 eluties van 20 ml 10° NaOCl voor 1 gram hars.

Extra wassen met 2 M NaCl is niet aangewezen. Het rendement zal dan snel dalen van 90% naar 70%, maar indien nodig (aanwezigheid van veel onzuiverheden) dient deze wasfractie kleiner als 5 ml gehouden te worden.

De meetresultaten van gammaspectrometrie op reële reactorharsen bevonden zich onder de detectielimiet of gaven onrealistische resultaten door interferentie van andere radioactieve isotopen. De meet resultaten met ICP-MS wezen erop dat jodium nog gebonden werd op het reële hars en dit dus niet overzadigd was. Dit rendementsverlies kan verklaard worden door het gebruik van een te grote hoeveelheid wasfractie met 2 M NaCl.

De procedure voor het elueren van jodium-129 met 10° NaOCl-oplossing van reële uitwisselingsharsen moet bijgevolg nog geoptimaliseerd worden.

De jodium-129 in evaporatorconcentraten kan men scheiden met het anion-kationuitwisselingshars Dowex MR-72 LC NG en elutie met 2 keer 20 ml 10° NaOCl volgens de procedure. Het wassen van het hars met 2 M 10° NaCl dient vermeden te worden. Indien nodig moet het volume van de wasfractie kleiner dan 5 ml gehouden te worden.

BIJLAGEN

BIJLAGE 1: CHEMISCHE EN FYSISCHE EIGENSCHAPPEN VAN JODIUM

Algemeen

Naam:	Jodium
Symbool:	I
Atoomnummer:	53
CAS nr.:	7553-56-2
Groep nr.:	17
Groep:	Halogenen
Blok:	P blok
Periode:	5
Kleur:	Violet

Chemische eigenschappen

Atoommassa (u):	126,90447
Elektronenconfiguratie:	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵
Oxidatietoestanden:	-1, +1, +5, +7
Elektronegativiteit (Pauling):	2,66
Atoomstraal (pm):	133
1 ^{ste} Ionisatiepotentiaal (kJ/mol):	1008,40
2 ^{de} Ionisatiepotentiaal (kJ/mol):	1845,90
3 ^{de} Ionisatiepotentiaal (kJ/mol):	3184,40

Fysische eigenschappen van I₂

Dichtheid (kg/m ³):	4930
Smeltpunt (K):	386,7
Kookpunt (K):	458,4
Aggregatietoestand:	vast bij 298 K
Smeltwarmte (kJ/mol):	7,824
Verdampingswarmte (kJ/mol):	20,752
Vanderwaalsstraal (pm):	198
Kristalstructuur:	Ortho
Molair volume (m ³ /mol):	25,74
Specifieke warmte (J/kg.K):	214

Elektrische weerstand ($\mu\Omega\text{cm}$): $1,3 \cdot 10^{15}$
Warmtegeleiding (W/m.K): 0,449

BIJLAGE 2: ICSC VAN JODIUM

International Chemical Safety Cards

JODIUM

ICSC: 0167



Jood
I₂
Molecuulmassa: 253,8

ICSC nr: 0167
CAS nr: 7553-56-2
RTECS nr: [NN1575000](#)
EG nr: 053-001-00-3
22.04.2004 Goedgekeurd in vergadering van experts

SOORTEN GEVAAR/ BLOOTSTELLING	ONMIDDELLIJK GEVAAR/ SYMPTOMEN	VOORKOMEN	EERSTE HULP/ BRANDBLUSSEN
BRAND	Niet brandbaar maar bevordert de verbranding van andere stoffen. Veel reacties kunnen brand of ontploffing veroorzaken. Er komen irriterende of giftige dampen (of gassen) vrij tijdens een brand.	GEEN contact met ontvlambare stoffen.	In geval van brand in de omgeving: gebruik geschikte blusmiddelen.
ONTPLOFFING			
BLOOTSTELLING		STRIKTE HYGIENE!	
• Inademing	Hoesten. Piepende ademhaling. Moeizame ademhaling. Symptomen kunnen met vertraging tot uiting komen (zie Nota's).	Verluchting (niet als het om poeder gaat), plaatselijke afzuiging, of ademhalingsbescherming	Frisse lucht, rust. Halfzittende houding. Kunstmatige ademhaling kan nodig zijn. Raadpleeg een arts.
• Huid	Roodheid. Pijn.	Beschermende handschoenen. Beschermende kledij	Spoel met veel water, verwijder dan besmette kledij en spoel opnieuw.
• Ogen	Veroorzaakt tranende ogen. Roodheid. Pijn.	Gelaatsscherm of oogbescherming in combinatie met ademhalingsbescherming.	Eerst gedurende verschillende minuten spoelen met veel water (indien mogelijk contactlenzen wegnemen), dan naar een (oog) arts brengen.
• Inslikken	Buikpijn. Diarree. Misselijkheid. Braken.	Niet eten, drinken of roken tijdens het werk.	Spoel de mond. Veel water laten drinken. Raadpleeg een arts.

OPRUIMEN VAN GEMORSTE STOF	OPSLAG	VERPAKKING & ETIKETTERING
Veeg de gemorste stof bij elkaar en scheid in afsluitbare vaten; indien nodig, eerst nat maken om stofvorming te voorkomen. Verzamel zorgvuldig de restanten en voer daarna naar een veilige plaats. NIET laten opsploren in zaagsel of in ander brandbaar materiaal. Deze stof NIET in het milieu laten terecht komen. Persoonlijke bescherming: filtermasker voor anorganische gassen, dampen en halogenen.	Gescheiden van niet bijeenpassende materialen. Zie Chemische Gevaren. Goed gesloten. Verluchting langs de vloer.	Symbolen Xn Symbool N R: 20/21-50 S: 2-23-25-61



LEES BELANGRIJKE INFORMATIE OP DE ACHTERZIJDE

ICSC: 0167

Gemaakt binnen het kader van de samenwerking tussen het Internationaal Programma over Chemische Veiligheid en de Commissie van de Europese Gemeenschappen (C) IPCV, CEG 2002

International Chemical Safety Cards

JODIUM

ICSC: 0167

B E L A N G R I J K E	FYSISCHE TOESTAND; VOORKOMEN: BLAUWACHTIGE ZWARTE OF DONKER FAARSE KRISTALLEN, MET SCHERPE GEUR.	WILZE VAN OPNAME: Het product kan in het lichaam worden opgenomen door inademing van de dampen, doorheen de huid en door inslikken.
	FYSISCHE GEVAREN: Jodium sublimeert onmiddellijk.	INADEMINGSRISICO: Een voor de gezondheid schadelijke verontreiniging van de lucht, zal eerder snel worden bereikt bij verdamping van deze stof bij 20°C.
G E V E N S	CHEMISCHE GEVAREN: Bij verhitting, worden giftige dampen gevormd. De stof is een sterk oxidatiemiddel en reageert met brandbare en reducerende stoffen. Reageert hevig met metaalpoeders, antimoon, ammoniak, acetaldehyde en acetyleen, met kans op brand en ontploffing.	EFFECTEN BIJ KORTSTONDISGE BLOOTSTELLING: Veroorzaakt tranende ogen. De stof is sterk iriterend voor de ogen en de luchtwegen en is iriterend voor de huid. Inademing van de damp kan op astma-lijken reacties (RADS) teweeg brengen. Inademing van de damp kan longoedeem veroorzaken (zie Nota's). De effecten kunnen met vertraging optreden. Medische observatie is aangewezen.
	BLOOTSTELLINGSGRENZEN: TLV: 0,1 ppm, (niet te overschrijden waarde); (ACGIH 2004). MAK: 0,1 ppm, 1,1 mg/m ³ , Categorie begrenzing hoogste waarde: I(0); (DFG 2003).	EFFECTEN BIJ LANGDURIGE OF HERHAALDE BLOOTSTELLING: Herhaald of langdurig contact kan de huid gevoelig maken in zeldzame gevallen. Herhaald of langdurige inademing kan astma-achtig syndroom (RADS) veroorzaken. De stof kan effecten hebben op de schildklier.
FYSISCHE EIGENSCHAPPEN	Kookpunt: 184°C Smeltpunt: 114°C Relatieve dichtheid (water = 1): 4,9 Oplosbaarheid in water, g/100 ml bij 20°C: 0,03	Dampspanning, kPa bij 25°C: 0,04 Relatieve dampdichtheid (lucht = 1): 8,8 Relatieve dampdichtheid van het damp/lucht-mengsel bij 20°C (lucht = 1): 1 Octanol/water verdeelingscoëfficiënt als log Pow: 2,49
MILIEUGEVEENS	Deze stof kan schadelijk zijn voor het milieu; speciale aandacht dient aan de vissen besteed te worden.	



NOTA'S

De toegestane blootstellingsgrenzen mogen tijdens het werk op geen enkel ogenblik overschreden worden. Spoel besmette kledij (brandgevaar) met veel water. De symptomen van longoedeem worden vaak pas na enkele uren merkbaar en zij worden verergerd door lichamelijke inspanning. Rust en geneeskundige observatie zijn daarom noodzakelijk. Onmiddellijke behandeling door een arts of een door deze laatste gemachtigd persoon, met gepaste geneesmiddelen voor inademing dient overwogen te worden. De symptomen van astma worden vaak pas na enkele uren merkbaar en zij worden verergerd door lichamelijke inspanning. Rust en geneeskundige observatie zijn daarom noodzakelijk.

BLIKKOMENDE INFORMATIE

[Grenswaarden voor beroepsmatige blootstelling die in België van toepassing zijn](#)

ICSC: 0167

(c) IPCV, CEG 2002

JODIUM

WETTELIJKE KENNISGEVING:

Noch de CEG, noch het IPCV, noch de vertalers, noch enige persoon die optreedt voor de CEG of het IPCV zijn verantwoordelijk voor het gebruik dat van deze informatie zou kunnen worden gemaakt. Deze kaart geeft de visie weer van de groep van experts die in het kader van het Internationaal Programma op Chemical Safety de kaarten samenstellen en evalueren en kan afwijken van de door nationale wetgeving gedane aanbevelingen of verplichtingen. De gebruiker wordt dus verzocht om de voorschriften in zijn land te raadplegen en op te volgen.
(c) IPCV, CEG 2002

BIJLAGE 3: TYPE VAN HARSEN⁽³²⁾⁽³³⁾**Dowex 1X8****DOWEX 1X8**

Fine mesh resin for fine chemical and pharmaceutical column

Product Name	Type	Matrix
DOWEX 1X8	Fine Mesh	Styrene-DVB, Gel

Fine Mesh Specifications	50-100	100-200	200-400
Ionic Form	Cl-	Cl-	Cl-
Water Retention Capacity (%)	43 - 48	39 - 45	39 - 45
Total Exchange Capacity (meq/ml)	1.2	1.2	1.2
Lbs/ft3	44	44	44
Lbs/ 5 ft3 drum	220	220	220

Dowex MR -72 LC NG

DOWEX MR-72 LC NG

A mixed ion exchange resin for use in non-regenerable demineralization systems in nuclear water applications.

Product Name	Type	Matrix	Functional Group
DOWEX MR-72 LC NG	1:1 by equivalents cation:anion	Styrene-DVB, macroporous and Styrene-DVB, gel	Sulfonic Acid and Quaternary Amine

Guaranteed Sales Specification	Units	OH ⁻ Form	H ⁺ Form
Total Exchange Capacity, min.	eq/l	1.2	1.7
Total Exchange Capacity, min.	kg/ft ³ as CaCO ₃	26.2	37.1
Water Retention Capacity	%	60 max.	50 - 56
Particle Size Distribution			
>1200 µm, max. (16 mesh)	%	2	3
<420 µm, max. (40 mesh)	%	1	---
<300 µm, max. (50 mesh)	%	0.2	0.2
Whole Uncracked Beads, min.	%	95	95
Crush Strength			
Average, min.	g/bead	350	---
>200 g/bead, min.	%	95	---

Trace metals, ppm dry resin, max.	Na	Fe	Cu	Al	Mg	Ca	Co	Pb	Hg	Heavy Metals (as Pb)
	Cation	60	100	30	50	---	---	30	30	20
Anion	40	50	10	50	50	50	30	10	10	10

Ionic conversion, min.	OH ⁻	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺
	Cation				
Anion	95% min.	0.1% max.	5% max.	0.1% max.	

Typical Physical and Chemical Properties	Units	OH ⁻ Form	H ⁺ Form
Particle Density, approx.	g/ml	1.08	1.20
Shipping Weight, approx.	g/l	700	700
Shipping Weight, approx.	lbs/ft ³	44	44

BIJLAGE 4: BEREIDING OPLOSSINGEN

- 100ml 1M NH₂OH.HCl

Theoretische massa = MM * M * V

$$= 69,491 \frac{g}{mol} \times 1 \frac{mol}{l} \times 0,1l$$

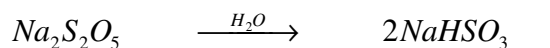
$$= 6,949g$$

Afgewogen massa = 6,943g

$$\text{Werkelijke molariteit} = \frac{6,943g}{0,1l \times 69,491 \frac{g}{mol}} = 0,9991 \frac{mol}{l}$$

- 100ml 1M NaHSO₃

Berekening theoretische massa



$$190,11 \frac{g}{mol} \qquad \qquad \qquad 104,06 \frac{g}{mol}$$

1M

100ml

0,05mol

0,1mol

$$m_{theoretisch} = 9,507g$$

$$m_{afgewogen} = 9,489g$$

$$\Rightarrow 0,04991mol$$

$$\Rightarrow 0,09983mol$$

$$\text{werkelijke molariteit} = 0,9983 \frac{mol}{l}$$

- 100ml 2M NaCl

Theoretische massa = MM * M * V

$$= 58,4428 \frac{g}{mol} \times 2 \frac{mol}{l} \times 0,1l$$

$$= 11,6886g$$

Afgewogen massa = 11,690g

$$\text{Werkelijke molariteit} = \frac{11,690g}{0,1l \times 58,4428 \frac{g}{mol}} = 2,0003 \frac{mol}{l}$$

- 10ppm I-oplossing

We maken deze oplossing aan met behulp van NaI

$$V_0 = 23750 \text{ ppm NaI-oplossing (arbitrair gekozen)}$$

$$MM_{NaI} = 149,8943$$

$$MM_I = 126,9 \rightarrow 84,66 \% \text{ van NaI}$$

=> 20106,75 ppm I-oplossing

=>Berekening theoretisch af te wegen massa

20106,75 mg I in 1 l

23750 mg NaI in 1 l

23,750 g NaI in in 1 l

0,475 g NaI in 20 ml

=> $m_{\text{afgewogen}} = 0,474 \text{ g}$

=> werkelijke concentratie = $\frac{474 \text{ mg} \times 1000 \text{ ml}}{20 \text{ ml}} = 23700 \text{ ppm NaI-oplossing}$
 $= 20064,42 \text{ ppm I-oplossing}$

V_1

1ml V_0 -oplossing wordt aangelengd tot 20 ml

Verdunningsfactor = 1/20

Concentratie = $\frac{20064,42 \text{ ppm I-oplossing}}{20}$
 $= 1003,221 \text{ ppm I-oplossing}$

V_2

1ml V_1 -oplossing wordt aangelengd tot 100 ml

Verdunningsfactor = 1/100

Concentratie = $\frac{1003,221 \text{ ppm I-oplossing}}{100}$
 $= 10,032 \text{ ppm I-oplossing}$

BIJLAGE 5: EXPERIMENTELE DATA VAN GAMMASPECTROMETRIE VOOR DE PREPARATIE VAN SIMULATIEHARSEN EN DE ELUTIE VAN JODIUM VAN SIMULATIEHARSEN.

I-129 standaardoplossing

Bepaling van de activiteitsconcentratie (Bq/g):

Er zijn hiervoor twee meetmonsters aangemaakt.

Meetmonster	1	2
Toegevoegde massa ^{129}I -standaardoplossing (g)	1,004	1,002
Gemeten activiteit (Bq)	$94,916 \pm 12,643$	$92,228 \pm 12,148$
Gemiddelde activiteitsconcentratie van de ^{129}I standaardoplossing (Bq/g)	$93,291 \pm 8,741$	

Staalnr.	1	2	3
Toegevoegde massa ¹²⁹ I-stdopl (g)	1,000	1,001	0,999
Toegevoegd volume ¹²⁷ I-stdopl (ml)	1	1	1
Massa staal zonder hars (g)	11,571	11,874	11,987
Totale massa (+ hars) (g)	12,578	12,872	12,876
Massa droog hars (g)	0,670	0,664	0,840
Berekende activiteit van het staal (Bq)	93,198	93,384	93,291
PREPARATIE			
Massa gemeten supernatant (g)	8,783	8,807	9,162
Teltijd gammameting supernatant (sec)	55000	9000	9000
Gemeten activiteit van supernatant (Bq)	< detectielimiet	< detectielimiet	< detectielimiet
Totale activiteit van supernatant (Bq)	< detectielimiet	< detectielimiet	< detectielimiet
Activiteit op het hars (Bq)	93,198	93,384	93,291
Rendement van het aanbrengen van ¹²⁹I op het hars	100%	100%	100%
ELUTIE			
Activiteit op het hars (Bq)	93,198	93,384	93,291
Massa toegevoegd hars (g)	1,007	0,998	1,033
Massa van het hars gebruikt om op te lossen in microgolfoven (g)	0,660	0,460	0,588
Massa van het hars voor elutie (g)	0,347	0,538	0,445
<i>Elutiefraction 1</i>			
Massa (g)	5,465	5,531	5,605
Massa meetstaal (+ H ₂ O) (g)	20,017	20,147	20,063
Teltijd gammameting elutiefraction (sec)	55000	3000	3000
Gemeten activiteit (Bq)	23,312	36,768	27,657
Activiteit van elutiefraction 1 (Bq)	67,652	68,205	64,202
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁹ I	73%	73%	69%
<i>Elutiefraction 2</i>			
Massa (g)	5,203	5,083	5,173
Massa meetstaal (+ H ₂ O) (g)	20,093	20,083	20,088
Teltijd gammameting elutiefraction (sec)	5000	5000	5000
Gemeten activiteit (Bq)	< detectielimiet	< detectielimiet	12,017
Activiteit van elutiefraction 1 (Bq)	< detectielimiet	< detectielimiet	27,896
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁹ I	0%	0%	30%
som (activiteiten van elutiefraction) (Bq)	67,652	68,205	92,098
Rendement van de elutie van ¹²⁹I	73%	73%	99%

Staalnr.	4	5
Toegevoegde massa ¹²⁹ I-stdopl (g)	1,001	2,011
Toegevoegd volume ¹²⁷ I-stdopl (ml)	1	1
Massa staal zonder hars (g)	13,141	12,534
Totale massa (+ hars) (g)	14,158	13,611
Massa droog hars (g)	0,827	0,876
Berekende activiteit van het staal (Bq)	93,384	187,608
PREPARATIE		
Massa gemeten supernatant (g)	10,996	10,333
Teltijd γ -meting supernatant (sec)	50000	50000
Gemeten activiteit van supernatant (Bq)	4,8557	6,1402
Totale activiteit van supernatant (Bq)	5,8029	7,4481
Activiteit op het hars (Bq)	87,581	180,160
Rendement van het aanbrengen van ¹²⁹I op het hars	94%	96%
ELUTIE		
Activiteit op het hars (Bq)	87,581	180,160
<i>Elutiefraction 1</i>		
Massa (g)	5,913	6,140
Massa meetstaal (+ H ₂ O) (g)	20,031	19,992
Teltijd gammameting elutiefraction (sec)	3000	3000
Gemeten activiteit (Bq)	53,465	93,325
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁹ I	61%	52%
<i>Elutiefraction 2</i>		
Massa (g)	5,833	5,269
Massa meetstaal (+ H ₂ O) (g)	19,981	20,442
Teltijd gammameting elutiefraction (sec)	3000	3000
Gemeten activiteit (Bq)	17,819	36,591
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁹ I	20%	20%
<i>Elutiefraction 3</i>		
Massa (g)	6,279	5,367
Massa meetstaal (+ H ₂ O) (g)	20,114	20,54
Teltijd gammameting elutiefraction (sec)	15000	3000
Gemeten activiteit (Bq)	11,8	23,303
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁹ I	13%	13%
<i>Elutiefraction 4</i>		
Massa (g)	3,85	4,726
Massa meetstaal (+ H ₂ O) (g)	20,113	20,079
Teltijd gammameting elutiefraction (sec)	12000	50000
Gemeten activiteit (Bq)	6,01	9,07
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁹ I	7%	5%
? (activiteiten van elutiefractionen) (Bq)	89,094	162,289
Rendement van de elutie van ¹²⁹I	102%	90%

#Becquerel/staal = counts per second/(efficiency * opbrengst)	
Efficiency ¹²⁵ I	0,00168
opbrengst ¹²⁵ I	6,67%

Referentiestaal			
Toegevoegde massa ¹²⁵ I-stdopl (g)	1,002	1,009	1,009
Toegevoegd volume ¹²⁷ I-stdopl (ml)	1	/	/
Teltijd gammameting supernatant (sec)	5000	18000	18000
Gemeten counts per seconde (s ⁻¹)	8,23	1,14	1,14
Staalnr.	6	7	8
Toegevoegde massa ¹²⁵ I-stdopl (g)	1,002	1,000	1,023
Toegevoegd volume ¹²⁷ I-stdopl (ml)	1	0,25	0,25
Massa staal zonder hars (g)	11,443	11,604	11,554
Totale massa (+ hars) (g)	12,470	12,629	/
Massa droog hars (g)	1,016	1,011	1,039
Berekende counts per seconde (s ⁻¹)	8,23	1,13	1,15
PREPARATIE			
Totale massa filtraat (g)	/	/	40,06
Massa meetstaal	9,371	4,943	4,996
Teltijd gammameting supernatant (sec)	50000	50000	80000
Gemeten counts per seconde (s ⁻¹)	0,23	0,03	0,002
Totale counts per seconde (s ⁻¹)	0,28	0,06	0,017
Rendement van het aanbrengen van ¹²⁵I op het hars	97%	95%	98%
ELUTIE			
Aantal counts per seconde op het hars (s ⁻¹)	7,95	1,07	1,137
Elutiefraction 1			
Massa (g)	21,519	20,916	21,672
Massa meetstaal (g)	21,519	5,154	5,165
Teltijd gammameting elutiefraction (sec)	28000	80000	80000
Gemeten counts per seconde (s ⁻¹)	2,74	0,03	0,02
Totale counts/seconde elutiefraction 1 (s ⁻¹)	2,74	0,12	0,09
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁵ I	34%	11%	8%
Elutiefraction 2			
Massa (g)	20,801	20,411	20,775
Massa meetstaal (g)	20,801	5,197	5,182
Teltijd gammameting elutiefraction (sec)	50000	250000	80000
Gemeten counts per seconde (s ⁻¹)	0,47	0,004	0,006
Totale counts/seconde elutiefraction 2 (s ⁻¹)	0,47	0,017	0,02
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁵ I	6%	1%	2%
som (cps van elutiefractionen) (s ⁻¹)	3,21	0,133	0,116
Rendement van de elutie van ¹²⁵I	40%	12%	10%

#Becquerel = counts per second/(piekefficiency * opbrengst)	
Piekefficiency ¹²⁵ I	0,0135
opbrengst ¹²⁵ I	6,67%

Referentiestaal		
Toegevoegde massa ¹²⁵ I-stdopl (g)	1,002	
Toegevoegd volume ¹²⁷ I-stdopl (ml)	0,25	
Teltijd gammameting supernatant (sec)	250000	
Gemeten counts per seconde (s ⁻¹)	0,72	
Staalnr.	9	10
Toegevoegde massa ¹²⁵ I-stdopl (g)	0,991	0,868
Toegevoegd volume ¹²⁷ I-stdopl (ml)	0,25	0,25
Massa staal zonder hars (g)	11,651	11,447
Totale massa (+ hars) (g)	12,735	12,593
Massa droog hars (g)	1,071	1,132
Berekende counts per seconde (s ⁻¹)	0,72	0,63
PREPARATIE		
Massa (g)	11,651	11,447
Massa gemeten supernatant (g)	5,023	5,015
Teltijd gammameting supernatant (sec)	50000	28500
Gemeten counts per seconde (s ⁻¹)	0,01	0,01
Totale counts per seconde (s ⁻¹)	0,03	0,02
Rendement van het aanbrengen van ¹²⁹I op het hars	96%	96%
Aantal counts per seconde op het hars (s ⁻¹)	0,69	0,60
Wassen van het hars		
Water-wasfractie 1		
Massa (g)	21,159	20,825
Massa gemeten supernatant (g)	4,988	4,994
Teltijd gammameting supernatant (sec)	300000	225000
Gemeten counts per seconde (s ⁻¹)	0,002	0,0009
Totale counts per seconde (s ⁻¹)	0,01	0,002
% ¹²⁵ I in fractie tov hoeveelheid ¹²⁵ I op hars	0,9%	0,4%
Water-wasfractie 2		
Massa (g)	21,887	3,738
Massa gemeten supernatant (g)	4,957	3,68
Teltijd gammameting supernatant (sec)	80000	75000
Gemeten counts per seconde (s ⁻¹)	0	0
Totale counts per seconde (s ⁻¹)	0	0
% ¹²⁵ I in fractie tov hoeveelheid ¹²⁵ I op hars	0%	0%
Water-wasfractie 3		
Massa (g)	3,826	/
Massa gemeten supernatant (g)	3,780	/
Teltijd gammameting supernatant (sec)	50000	/
Gemeten counts per seconde (s ⁻¹)	0	/
Totale counts per seconde (s ⁻¹)	0	/
% ¹²⁵ I in fractie tov hoeveelheid ¹²⁵ I op hars	0%	/
NaCl-wasfractie 1		
Massa (g)	22,014	5,017
Massa gemeten supernatant (g)	5,298	4,812
Teltijd gammameting supernatant (sec)	28000	20000
Gemeten counts per seconde (s ⁻¹)	0,07	0,96
Totale counts per seconde (s ⁻¹)	0,29	0,081
% ¹²⁵ I in fractie tov hoeveelheid ¹²⁵ I op hars	42%	13%
NaCl-wasfractie 2		
Massa (g)	22,071	/
Massa gemeten supernatant (g)	5,326	/
Teltijd gammameting supernatant (sec)	50000	/
Gemeten counts per seconde (s ⁻¹)	0,039	/
Totale counts per seconde (s ⁻¹)	0,16	/
% ¹²⁵ I in fractie tov hoeveelheid ¹²⁵ I op hars	24%	/
ELUTIE		
Aantal counts per seconde op het hars (s ⁻¹)	0,230	0,521
Elutiefraction 1		
Massa (g)	21,465	21,767
Massa meetstaal (g)	5,212	5,203
Teltijd gammameting elutiefraction (sec)	80000	25000
Gemeten counts per seconde (s ⁻¹)	0,03	0,11
Totale counts/seconde elutiefraction 1 (s ⁻¹)	0,14	0,45
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁵ I	59%	86%
Elutiefraction 2		
Massa (g)	21,283	21,541
Massa meetstaal (g)	5,211	5,182
Teltijd gammameting elutiefraction (sec)	28000	50000
Gemeten counts per seconde (s ⁻¹)	0,002	0,01
Totale counts/seconde elutiefraction 2 (s ⁻¹)	0,01	0,03
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁵ I	3,6%	6%
? (cps van elutiefractionen) (s ⁻¹)	0,14	0,480
Rendement van de elutie van ¹²⁵I	63%	92%

**BIJLAGE 6: EXPERIMENTELE DATA VAN ICP-MS VOOR DE PREPARATIE VAN
SIMULATIEHARSEN EN DE ELUTIE VAN JODIUM VAN SIMULATIEHARSEN**

Bepaling van de concentraties I-129 en I-127 van de gebruikte I-129 standaardoplossing met ICP/MS.

Er is hiervoor 1 meetmonsters aangemaakt.

Meetmonster	1
Toegevoegde massa ¹²⁹ I-standaardoplossing (g)	1,002
Totale massa (g)	19,984
Gemeten concentratie ¹²⁹ I (ng/g)	815
Gemeten concentratie ¹²⁷ I (ng/g)	18917
Concentratie ¹²⁹ I van de ¹²⁹ I-standaardoplossing (ng/g)	16249
Concentratie ¹²⁷ I van de ¹²⁹ I-standaardoplossing (ng/g)	377275

Staalnr.	1	2	3
Toegevoegde massa ¹²⁹ I-stdopl (g)	1,000	1,001	0,999
Toegevoegd volume ¹²⁷ I-stdopl (g)	1	1	1
Massa staal zonder hars (g)	11,571	11,874	11,987
Totale massa (+ hars) (g)	12,578	12,872	12,876
Massa droog hars (g)	0,670	0,664	0,840
Berekende hoeveelheid ¹²⁹ I (ng)	16249	16265	16233
Berekende hoeveelheid ¹²⁷ I (ng)	387275	387652	386898
PREPARATIE			
Massa gemeten supernatant (g)	8,783	8,807	9,162
Massa meetstaal (+ H ₂ O) (g)	19,995	19,967	19,935
Gemeten concentratie ¹²⁹ I (ng/g)	1,01	18	31,2
Gemeten concentratie ¹²⁷ I (ng/g)	25	404	671
Totale hoeveelheid ¹²⁹ I (ng)	27	481	813
Totale hoeveelheid ¹²⁷ I (ng)	650	10871	17514
Rendement van het aanbrengen van ¹²⁹I op het hars	100%	97%	95%
Rendement van het aanbrengen van ¹²⁷I op het hars	100%	97%	95%
ELUTIE			
Hoeveelheid ¹²⁹ I op het hars (ng)	16222	15784	15420
Hoeveelheid ¹²⁷ I op het hars (ng)	386625	376781	369384
Massa toegevoegd hars (g)	1,007	0,998	1,033
Massa van het hars gebruikt om op te lossen in microgolfoven (g)	0,660	0,460	0,588
Massa van het hars voor elutie (g)	0,347	0,538	0,445
<i>Elutiefraction 1</i>			
Massa (g)	5,465	5,531	5,605
Massa meetstaal (+ H ₂ O) (g)	20,017	20,147	20,063
Gemeten concentratie ¹²⁹ I (ng/g)	206	400	186
Gemeten concentratie ¹²⁷ I (ng/g)	4057	6044	3933
Totale hoeveelheid ¹²⁹ I (ng)	11966	14949	8663
Totale hoeveelheid ¹²⁷ I (ng)	235670	225883	183172
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁹ I	74%	95%	56%
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁷ I	61%	60%	50%
<i>Elutiefraction 2</i>			
Massa (g)	5,203	5,083	5,173
Massa meetstaal (+ H ₂ O) (g)	20,093	20,083	20,088
Gemeten concentratie ¹²⁹ I (ng/g)	20,2	12,3	106
Gemeten concentratie ¹²⁷ I (ng/g)	339	214	2135
Totale hoeveelheid ¹²⁹ I (ng)	1178	458	4943
Totale hoeveelheid ¹²⁷ I (ng)	19767	7972	99558
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁹ I	7,3%	2,9%	32%
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁷ I	5,1%	2,1%	27%
? (hoeveelheid ¹²⁹ I van elutiefractionen) (ng)	13144	15407	13606
? (hoeveelheid ¹²⁷ I van elutiefractionen) (ng)	255437	233855	282730
Rendement van de elutie van ¹²⁹I	81%	98%	88%
Rendement van de elutie van ¹²⁷I	66%	62%	77%

Staalnr.	4	5
Toegevoegde massa ¹²⁹ I-stdopl (g)	1,001	2,011
Toegevoegd volume ¹²⁷ I-stdopl (g)	1	1
Massa staal zonder hars (g)	13,141	12,534
Totale massa (+ hars) (g)	14,158	13,611
Massa droog hars (g)	0,827	0,876
Berekende hoeveelheid ¹²⁹ I (ng)	16265	32677
Berekende hoeveelheid ¹²⁷ I (ng)	387652	768700
PREPARATIE		
Massa gemeten supernatant (g)	10,996	10,333
Massa meetstaal (+ H ₂ O) (g)	19,962	20,206
Gemeten concentratie ¹²⁹ I (ng/g)	50,7	61
Gemeten concentratie ¹²⁷ I (ng/g)	1057	1270
Totale hoeveelheid ¹²⁹ I (ng)	1209	1499
Totale hoeveelheid ¹²⁷ I (ng)	25207	31120
Rendement van het aanbrengen van ¹²⁹I op het hars	93%	95%
Rendement van het aanbrengen van ¹²⁷I op het hars	93%	96%
ELUTIE		
Hoeveelheid ¹²⁹ I op het hars (ng)	15056	31178
Hoeveelheid ¹²⁷ I op het hars (ng)	362445	737580
<i>Elutiefraction 1</i>		
Massa (g)	5,913	6,140
Massa meetstaal (+ H ₂ O) (g)	20,031	19,992
Gemeten concentratie ¹²⁹ I (ng/g)	439	816
Gemeten concentratie ¹²⁷ I (ng/g)	8329	16046
Totale hoeveelheid ¹²⁹ I (ng)	8789	16315
Totale hoeveelheid ¹²⁷ I (ng)	176043	326179
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁹ I	58,4%	52,3%
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁷ I	48,6%	44,2%
<i>Elutiefraction 2</i>		
Massa (g)	5,833	5,269
Massa meetstaal (+ H ₂ O) (g)	19,981	20,442
Gemeten concentratie ¹²⁹ I (ng/g)	147	357
Gemeten concentratie ¹²⁷ I (ng/g)	2443	5884
Totale hoeveelheid ¹²⁹ I (ng)	2929	7289
Totale hoeveelheid ¹²⁷ I (ng)	48822	120283
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁹ I	19,5%	23,4%
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁷ I	13,5%	16,3%
<i>Elutiefraction 3</i>		
Massa (g)	6,279	5,367
Massa meetstaal (+ H ₂ O) (g)	20,114	20,54
Gemeten concentratie ¹²⁹ I (ng/g)	38,6	173
Gemeten concentratie ¹²⁷ I (ng/g)	620	3280
Totale hoeveelheid ¹²⁹ I (ng)	777	3558
Totale hoeveelheid ¹²⁷ I (ng)	12467	67380
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁹ I	5,2%	11,4%
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁷ I	3,4%	9,1%
<i>Elutiefraction 4</i>		
Massa (g)	3,85	4,726
Massa meetstaal (+ H ₂ O) (g)	20,113	20,079
Gemeten concentratie ¹²⁹ I (ng/g)	15,1	36,8
Gemeten concentratie ¹²⁷ I (ng/g)	293	780
Totale hoeveelheid ¹²⁹ I (ng)	303	740
Totale hoeveelheid ¹²⁷ I (ng)	5890	15670
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁹ I	2,0%	2,4%
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁷ I	1,6%	2,1%
? (hoeveelheid ¹²⁹ I van elutiefractionen) (ng)	12798	27902
? (hoeveelheid ¹²⁷ I van elutiefractionen) (ng)	243222	529513
Rendement van de elutie van ¹²⁹I	85%	89%
Rendement van de elutie van ¹²⁷I	67%	72%

BIJLAGE 7: EXPERIMENTELE DATA VAN GAMMASPECTROMETRIE EN ICP-MS
VOOR ELUTIE VAN JODIUM VAN REELE HARSEN

Staalnr.	11	12
Toegevoegde massa ¹²⁹ I-stdopl (g)	/	0,503
Toegevoegd volume ¹²⁷ I-stdopl (ml)	0,5	0,5
Massa staal zonder hars (g)	12,039	11,563
Totale massa (+ hars) (g)	13,105	12,601
Toegevoegde Berekende ¹²⁹ I-activiteit (Bq)	/	46,925
PREPARATIE		
Massa gemeten supernatant (g)	7,971	8,105
Teltijd gammameting supernatant (sec)	50000	50000
Gemeten activiteit van supernatant (Bq)	<detectielimiet	<detectielimiet
Rendement van het aanbrengen van ¹²⁹I op het hars	/	<detectielimiet
ELUTIE		
<i>Elutiefraction 1</i>		
Massa (g)	21,020	20,797
Teltijd gammameting elutiefraction (sec)	3000	3000
Gemeten activiteit (Bq)	<detectielimiet	<detectielimiet
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁹ I		
<i>Elutiefraction 2</i>		
Massa (g)	21,267	20,960
Teltijd gammameting elutiefraction (sec)	5000	5000
Gemeten activiteit (Bq)	<detectielimiet	<detectielimiet
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁹ I	<detectielimiet	<detectielimiet
som (activiteiten van elutiefraction) (Bq)	<detectielimiet	<detectielimiet
Rendement van de elutie van ¹²⁹I	<detectielimiet	<detectielimiet

#Becquerel = counts per second/(piekefficiency * opbrengst)	
Piekefficiency ¹²⁵ I	0,00168
opbrengst ¹²⁵ I	6,67%

Referentiestaal		
Toegevoegde massa ¹²⁵ I-stdopl (g)	0,999	
Toegevoegd volume ¹²⁷ I-stdopl (ml)	1,000	
Teltijd gammameting supernatant (sec)	5000	
Gemeten counts per seconde (s ⁻¹)	9,07	
Staalnr.	13	14
Toegevoegde massa ¹²⁵ I-stdopl (g)	1,005	1,001
Toegevoegd volume ¹²⁷ I-stdopl (ml)	0,5	0,5
Massa staal zonder hars (g)	11,128	11,110
Totale massa (+ hars) (g)	12,069	12,165
Berekende counts per seconde (s ⁻¹)	9,12	9,09
PREPARATIE		
Massa gemeten supernatant (g)	9,048	9,122
Teltijd gammameting supernatant (sec)	5000	5000
Gemeten counts per seconde (s ⁻¹)	geen resultaat, interferentie	geen resultaat, interferentie
Rendement van het aanbrengen van ¹²⁵I op het hars	geen resultaat, interferentie	geen resultaat, interferentie
ELUTIE		
<i>Elutiefraction 1</i>		
Massa (g)	20,338	21,000
Teltijd gammameting elutiefraction (sec)	231350	231300
Gemeten counts per seconde (s ⁻¹)	geen resultaat, interferentie	geen resultaat, interferentie
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁵ I	geen resultaat, interferentie	geen resultaat, interferentie
<i>Elutiefraction 2</i>		
Massa (g)	20,875	20,798
Teltijd gammameting elutiefraction (sec)	80000	75000
Gemeten counts per seconde (s ⁻¹)	geen resultaat, interferentie	geen resultaat, interferentie
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁵ I	geen resultaat, interferentie	geen resultaat, interferentie
som (cps van elutiefractionen) (s ⁻¹)	geen resultaat, interferentie	geen resultaat, interferentie
Rendement van de elutie van ¹²⁵I	geen resultaat, interferentie	geen resultaat, interferentie

Staalnr.	11	12
Toegevoegde massa ¹²⁹ I-stdopl (g)	/	0,503
Toegevoegd volume ¹²⁷ I-stdopl (g)	0,5	0,5
Massa staal zonder hars (g)	12,039	11,563
Totale massa (+ hars) (g)	13,105	12,601
Berekende hoeveelheid ¹²⁹ I (ng)	<detectielimiet	8173
Berekende hoeveelheid ¹²⁷ I (ng)	5012	194781
PREPARATIE		
Massa gemeten supernatant (g)	7,971	8,105
Massa meetstaal (+ H ₂ O) (g)	20,119	19,972
Gemeten concentratie ¹²⁹ I (ng/g)	<detectielimiet	43,4
Gemeten concentratie ¹²⁷ I (ng/g)	16	930
Totale hoeveelheid ¹²⁹ I (ng)	<20,119	967,246
Totale hoeveelheid ¹²⁷ I (ng)	323,855	18565,1
Rendement van het aanbrengen van ¹²⁹I op het hars	<detectielimiet	89%
Rendement van het aanbrengen van ¹²⁷I op het hars	94%	90%
ELUTIE		
Hoeveelheid ¹²⁹ I op het hars (ng)		7305,9
Hoeveelheid ¹²⁷ I op het hars (ng)	4688,64	176216,66
Massa toegevoegd hars (g)	1,066	1,038
<i>Elutiefraction 1</i>		
Massa (g)	21,02	20,797
Gemeten concentratie ¹²⁹ I (ng/g)	<detectielimiet	176
Gemeten concentratie ¹²⁷ I (ng/g)	129	3231
Totale hoeveelheid ¹²⁹ I (ng)	<105,1	3653,43
Totale hoeveelheid ¹²⁷ I (ng)	2705,518	67203,59
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁹ I	<detectielimiet	50%
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁷ I	58%	38%
<i>Elutiefraction 2</i>		
Massa (g)	21,267	20,96
Gemeten concentratie ¹²⁹ I (ng/g)	<detectielimiet	9,2
Gemeten concentratie ¹²⁷ I (ng/g)	14	205
Totale hoeveelheid ¹²⁹ I (ng)	<106,335	193,122
Totale hoeveelheid ¹²⁷ I (ng)	291,08	4288,062
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁹ I	<detectielimiet	2,6%
Rendement van de elutiefraction van ¹²⁷ I	6,2%	2,4%
som(hoeveelheid ¹²⁹ I van elutiefractionen) (ng)		3846,55
som(hoeveelheid ¹²⁷ I van elutiefractionen) (ng)	2996,6	71491,65
Rendement van de elutie van ¹²⁹I	/	53%
Rendement van de elutie van ¹²⁷I	634%	41%

BIJLAGE 8: CONCENTRATEN

#Becquerel/staal = counts per second/(efficiency * opbrengst)	
Efficiency ^{125}I	0,00168
opbrengst ^{125}I	6,67%

Referentiestaal evaporatorconcentraat			
Toegevoegde massa concentraat (g)	4,156		
Toegevoegd volume ^{127}I -stdopl (ml)	0,5		
Teltijd gammameting supernatant (sec)	75000		
Gemeten counts per seconde van ^{125}I (s^{-1})	0,003		
Referentiestaal ^{125}I			
Toegevoegde massa ^{125}I -stdopl (g)	1,002	1,002	1,009
Toegevoegd volume ^{127}I -stdopl (ml)	1	1	0,25
Teltijd gammameting supernatant (sec)	5000	5000	250000
Gemeten counts per seconde (s^{-1})	9,68	2,29	1,14
Staalnr.	15	16	17
Toegevoegde massa concentraat (g)	4,113	4,189	4,266
Toegevoegde massa ^{125}I -stdopl (g)	1,003	1,008	1,002
Toegevoegd volume ^{127}I -stdopl (ml)	1	1	0,25
Massa staal zonder hars (g)	12,647	12,357	12,867
Totale massa (+ hars) (g)	13,667	13,333	/
Massa droog hars (g)	1,008	0,965	1,042
Berekende counts per seconde (s^{-1})	9,69	2,31	1,14
PREPARATIE			
Totale massa filtraat (g)	/	/	151,89
Massa meetstaal	9,045	8,799	5,050
Teltijd gammameting supernatant (sec)	50000	50000	80000
Gemeten counts per seconde (s^{-1})	0,84	0,17	0,003
Totale counts per seconde (s^{-1})	1,18	0,23	0,093
Rendement van het aanbrengen van ^{125}I op het hars	88%	90%	92%
ELUTIE			
Aantal counts per seconde op het hars (s^{-1})	8,51	2,08	1,04
Elutiefraction 1			
Massa (g)	20,942	20,923	20,842
Massa meetstaal (g)	20,942	20,923	5,191
Teltijd gammameting elutiefraction (sec)	28000	26000	75000
Gemeten counts per seconde (s^{-1})	1,47	0,41	0,02
Totale counts/seconde elutiefraction 1 (s^{-1})	1,47	0,41	0,09
Rendement van de elutiefraction van ^{125}I	17%	20%	8%
Elutiefraction 2			
Massa (g)	20,916	20,68	20,411
Massa meetstaal (g)	20,916	20,68	5,21
Teltijd gammameting elutiefraction (sec)	50000	50000	250000
Gemeten counts per seconde (s^{-1})	0,44	0,21	0,003
Totale counts/seconde elutiefraction 2 (s^{-1})	0,44	0,21	0,01
Rendement van de elutiefraction van ^{125}I	5%	10%	2%
som (cps van elutiefractionen) (s^{-1})	1,90	0,62	0,116
Rendement van de elutie van ^{125}I	21%	30%	10%

REFERENTIES

1. Verwimp L. en Verledens A., *1952-2002 SCK-CEN, SCK-CEN*, 2002.
2. *Energie in de wereld*, FOD economie, K.M.O, Middenstand en Energie, [Webpagina], 24 februari 2007, <http://mineco.fgov.be/energy/balance_sheets/2001/evol2001_nl.htm>, [Geraadpleegd 24/02/2007].
3. *BELGIE – Informatieblad energiemix*, Europese commissie, [Webpagina], 9 januari 2007, <http://ec.europa.eu/energy/energy_policy/doc/factsheets/country/be/be_nl/mix_be_nl.pdf>, [Geraadpleegd 24/02/2007].
4. *Jodiumcampagne*, Het Federaal Agentschap voor Nucleaire Controle (FANC), [Webpagina], < http://www.fanc.fgov.be/nl/campagneiode_comprimes.htm>, [Geraadpleegd, 10 augustus 2007].
5. *Human Health Fact Sheet*, Argonne National Laboratory, EVS, [Webpagina], augustus 2005<<http://www.ead.anl.gov/pub/doc/Iodine.pdf>. >, [Geraadpleegd 24/07/2007].
6. Meskens G., Antoine P., Joppen F., *Grondbeginselen van de kernfysica*, cursus, SCK•CEN – isRP, 2001.
7. *Radioactiviteit, een inleiding*, NIRAS, [Webpagina], 22 februari 2002, <<http://www.nirond.be/nederlands/PDF/>>, [Geraadpleegd 02/08/2006].
8. *Radioactivity in Nature*, Idaho State University, [Webpagina], 3 januari 2007, <<http://www.physics.isu.edu/radinf/natural.htm>>, [Geraadpleegd 25/02/2007].
9. *The Uranium SA Website*, 2002 SA Chamber of Mines and Energy, [Webpagina], <http://www.uraniumsa.org/about/radiation.htm>, [Geraadpleegd 25/07/2007].
10. *Radioactief afval*, NIRAS, [Webpagina], 25 februari 2007, <http://www.nirond.be/nederlands/6_afval_nl.html>, [Geraadpleegd 28/03/2007].
11. *Chemiekaarten, Gegevens voor veilig werken met chemicaliën*, Nederlands Instituut voor Arbeidsomstandigheden NIA, Vereniging van de Nederlandse Chemische industrie/VNCI, Samson H.D., Tjeenk Willink, 1989, p519.

12. *Chemistry: WebElements Periodic Table: Professional Edition: Iodine: key information*, The Sheffield Chemdex: the directory of chemistry on the WWW since 1993. (NIST) [Webpagina], <<http://www.webelements.com/webelements/elements/text/I/key.html>>, [Geraadpleegd 28/03/2007].
13. *International Chemical Safety Cards*, NIOSH, Wetenschappelijk Instituut volksgezondheid, [Webpagina] 02 februari 2006, <<http://www.cdc.gov/niosh/ipcsndut/ndut0167.html>> [Geraadpleegd 02/03/2007].
14. *Radioactiviteit, Straling en Stralingsbescherming*, BVS, [Webpagina], 25 februari 2007, <<http://www.bvsabr.be/P2nl.htm>>, [Geraadpleegd 02/03/2007].
15. *Toxicological profile for iodine*, U.S. Department of health and human services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004..
16. Buraglio N., *Accelerator Mass Spectrometry of ^{129}I and Its Application in Natural Water Systems*, Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 570, Acta Universitatis Upsaliensis, 2000.
17. Whitehead D. C., The distributions and transformations of iodine in the environment, *Environment International*, 10, 1984, p. 321-339.
18. Fuge R, Johnson CC., The geochemistry of iodine, *Environ Geochem Health*, 1986 (8) p. 31-54.
19. Rao U. & Fehn U., Sources and reservoirs of anthropogenic iodine-129 in western New York, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 63, 13/14, 1999, p. 1927-1938.
20. Baetsle L. H., *Impact of fission product partitioning and transmutation of ^{237}Np , ^{129}I and ^{99}Tc on waste disposal strategies*, Belgian Nuclear Research Centre, Proceedings of the First International Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Separation and Transmutation, Mito, Japan, 1990.
21. Becker J.S., ICP-MS : determination of long-lived radionuclides, *Spectroscopy Europe*, 14/6, 2002, p ; 8-16
22. Vanhecke K., *Analysemethoden voor actiniden, lanthaniden en andere transitie-metalen*, SCK•CEN, 2005.

23. Jarvis, K. E.; Gray, A. L. and Houk, R. S., *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie and Son, New York, 1992.
24. Haldimann M., Zimmerli B., Eastgate A., Improved measurement of iodine in food samples using inductively coupled plasma isotope dilution mass spectrometry *Analyst*, 125, 2000, p.1977 – 1982.
25. Korkisch J., *Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry, Volume 1*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1989.
26. Williams R., Ramon E., Moran J.E., Rose T.P., *Iodine-129 Analysis of NTS Near-Field Groundwater Samples on the Multi-Collector ICP-MS*, Lawrence Livermore National Laboratory, 2005.
27. Korkisch J., *Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry, Volume VI*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1989
28. Settle F., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall, 1997.
29. Gilmore G., Hemingway J., *Practical Γ -ray Spectrometry*, John Wiley & Sons LTD, 1995.
30. Takayanagi K. & Wong G. T. F., The oxidation of iodide to iodate for the polarographic determination of total iodine in natural waters, *Talanta*, 33, 5, 451, 1986.
31. Kleinberg J., Cowan G.A., *The Radiochemistry of Fluorine, Chlorine, Bromine and iodine*, University of California, Los Alamos, New Mexico, 1960.
32. *Dow Ion Exchange Resins*, The Dow Chemical Company (1995-2007), [Webpagina], 06, <<http://www.dow.com/liquidseps/>>, [Geraadpleegd 09/08/2006].
33. *Product Specifications*, Acros Organics, [Webpagina], 9 augustus 2006, <<http://www.acros.be/>>, [Geraadpleegd 09/08/2006].

