



Utredning av FOI:s metod för bestämning av totaldeponering av radionuklider

Jonbytarkolonnernas effektivitet

PETRA LAGERKVIST, CATHARINA SÖDERSTRÖM, SOFIA JONSSON,
JOHAN KASTLANDER, PETER LUNDSTEN

Petra Lagerkvist, Catharina Söderström, Sofia
Jonsson, Johan Kastlander, Peter Lundsten

Uttredning av FOI:s metod för bestämning av totaldeponering av radionuklider

Jonbytarkolonnernas effektivitet

Titel	Utredning av FOI:s metod för bestämning av totaldeponering av radionuklider. Jonbytarkolonnernas effektivitet.
Title	Investigation of FOI's method for determination of total deposition of radionuclides
Rapportnr/Report no	FOI-R--4607--SE
Månad/Month	Juni/June
Utgivningsår/Year	2018
Sidor/Pages	32 p
Kund/Customer	SSM
Forskningsområde	2. CBRN-frågor och icke-spridning
FoT-område	Ej FoT
Projektnr/Project no	E4338
Godkänd av/Approved by	Mats Strömquist
Ansvarig avdelning	CBRN skydd och säkerhet
Exportkontroll	Ska inte märkas, berörs uppenbarligen inte av exportkontroll.

Detta verk är skyddat enligt lagen (1960:729) om upphovsrätt till litterära och konstnärliga verk, vilket bl.a. innebär att citering är tillåten i enlighet med vad som anges i 22 § i nämnd lag. För att använda verket på ett sätt som inte medges direkt av svensk lag krävs särskild överenskommelse.

This work is protected by the Swedish Act on Copyright in Literary and Artistic Works (1960:729). Citation is permitted in accordance with article 22 in said act. Any form of use that goes beyond what is permitted by Swedish copyright law, requires the written permission of FOI.

Sammanfattning

Insamling och mätning av deposition av radioaktiva ämnen ingår som en del av övervakningen av strålningsmiljön i Sverige. Insamling av deposition sker vid fyra av de sex nationella luftfilterstationerna. Nederbörden samlas in via en tratt monterad på stationens tak och får sedan passera en kolonn med jonbytarmassa av an- och katjontyp. Kolonninnehållet inaskas och mäts med gammaspektrometri och totalt deponerad aktivitet av gammastrålande radionuklider kan då bestämmas.

I den metod som används vid FOI idag separeras inte an- och katjonbytarmassan innan mätning och det skulle det vara av intresse att ersätta de separata an- och katjonmassorna med en jonbytarmassa av kombinationstyp.

Inför ett eventuellt byte av metod har effektiviteten hos två olika typer av jonbytarkolonner undersökts, dels för den typ av jonbytarkolonn som används idag samt för en kolonn med enbart en jonbytarmassa av kombinationstyp. Undersökningen har främst skett i nedskalade laboratorieförsök anpassade för att motsvara vanligt förekommande regnvattenvolymer vid de svenska stationerna, dessutom har båda typerna av kolonn använts parallellt vid stationen i Kista.

För att undersöka eventuella förluster av aktivitet vid inaskning av kolonnmaterial har mätningar skett före och efter inaskning. Dessutom har inaskning av kolonner märkta med endast radioaktivt jod har skett vid olika temperaturer för att undersöka eventuella förluster och dess temperaturberoende.

Denna rapport redovisar resultaten från dessa försök.

Resultaten visar att insamlingseffektiviteten för båda typerna av jonbytarkolonn har en hög insamlingseffektivitet, >85 % för an- katjonbytarmassan för de flesta testade radionukliderna, insamlingseffektiviteten är något sämre för jonbytarmassan av kombinationstyp, speciellt för rutenium och tellur. Nuklider i oxidform kan passera kolonnen, och för att sorbera dessa kan kolonnerna behöva kompletteras med ytterligare ett material.

Förlust av ^{131}I är >30 % vid inaskning i 240°C för båda kolonn typerna, redan vid inaskning vid 60°C ses tydliga förluster av aktivitet. Om noggrann kvantifiering av radioaktivt jod är av betydelse bör kolonnmaterialet mätas innan inaskning, och kalibrering för denna nya typ av mätningar är därmed nödvändig.

För en fullständig kartläggning av metodens effektivitet bör försök med större nederbörds mängder utföras. Kunskap om radioaktivitetens kemiska form i nederbörden saknas och kan behöva utredas.

I bilaga 1 redovisas den prototyp för ursköljning av nederbördstratten som tagits fram.

Nyckelord: Totaldeponering, radionuklider, jonbytarmassa, kolonn, nederbörd

Summary

Collection and measurement of deposition of radionuclides is a part of the Swedish surveillance system for radiation protection. Collection of deposition is performed at four of the six air filter stations. The deposition is collected via a funnel placed at the roof of the station, the precipitation is passed through an ion exchange column, containing both anion and cation exchange resins. The contents of the column are ashed followed by measurement with gamma spectrometry to determine the deposited radionuclide activity.

The current method used at FOI does not separate the anion and the cation resins before measurement and therefore a replacement consisting of a combined anion and cation exchange resin could be of interest.

The collection efficiency of two different types of ion exchange columns have been investigated, the first being the one currently used, and the second type a column with an ion exchange resin of combination type. Laboratory tests, adjusted to correspond to common precipitation volumes, have been performed and the two types of column have also been used in parallel at the station in Kista.

The column material have been measured before and after ashing to determine possible losses of collected activity during ashing. To investigate the temperature dependence of possible losses, column material spiked with only radioactive iodine have been ashed at different temperatures.

Results from the efficiency and temperature tests are presented in this report.

The results from the measurements show that both types of columns have a high collection efficiency for most of the tested radionuclides, >85 % for the anion/cation type and somewhat lower for the combination type, especially for ruthenium and tellurium. Nuclides present in an oxide form can pass through the column, and to collect these species another material might need to be added to the column.

More than 30 % of the absorbed iodine are lost during ashing at 240°C for both column types, already at 60°C significant losses are detected. To be able to quantify the amount of radioactive iodine in deposition, the column material should preferably be measured before ashing, and calibration for this new geometry is necessary.

For a complete investigation of the method the tests performed should be followed up with tests of the robustness, using larger amounts of precipitation. Expected species of the radionuclides in the precipitation need to be investigated.

A prototype for rinsing of the precipitation funnel is presented in Appendix 1.

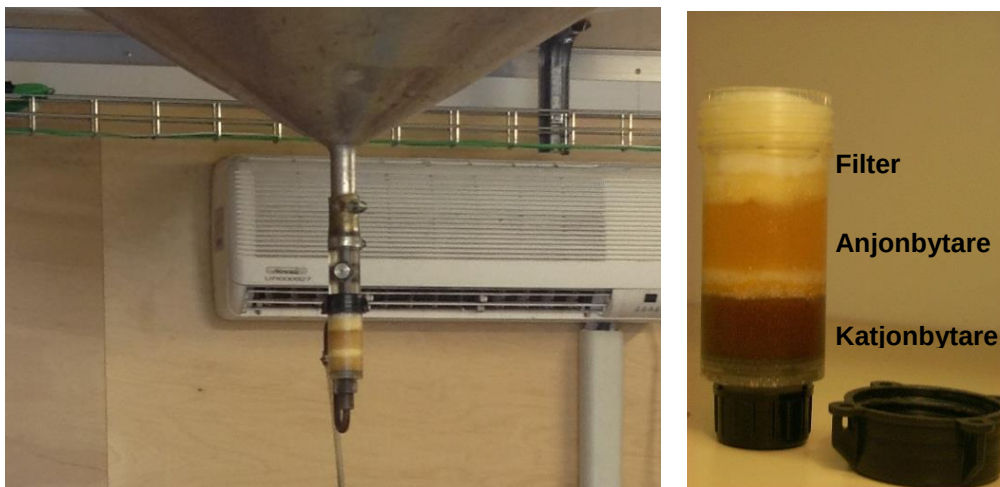
Keywords: Total deposition, radionuclides, ion exchange resin, column, precipitation

Innehållsförteckning

Inledning	1
Material och metod	3
Bakgrund	3
Nuklider	3
Syntetiskt regnvatten	4
Jonbytarkolonner	4
Försök 1: Kolonnernas effektivitet för ¹²⁵ Sb, ¹³¹ I, ¹³³ Ba, ¹³⁷ Cs och ¹⁵² Eu	5
Försök 2: Kolonnernas effektivitet för Be, Mn, Mo, Nb, Ru, Sr och Te	6
Försök 3: Effekt av torktemperatur	6
Fältförsök vid stationen i Kista	6
Resultat och diskussion	8
Försök 1: Kolonnernas effektivitet för ¹²⁵ Sb, ¹³¹ I, ¹³³ Ba, ¹³⁷ Cs och ¹⁵² Eu	8
Försök 2: Kolonnernas effektivitet för Be, Mn, Mo, Nb, Ru, Sr och Te	9
Försök 3: Effekt av torktemperatur	11
Fältförsök vid stationen i Kista	13
Slutsatser och rekommendationer för fortsatt metodutveckling	17
Slutsatser	17
Kvarstående frågor/Förslag på ytterligare försök	17
Referenser	19
Bilaga 1. Prototyp för ursköljning av nederbördstratten	21
Bakgrund	21
Begränsningar	21
Utformning och funktion	21
Tillverknings- och materialkostnad	23
Testkörning	23
Resultat av tester	23
Sammanfattning	25

Inledning

Insamling och mätning av deposition av radioaktiva ämnen ingår som en del av övervakningen av strålningsmiljön i Sverige. Insamling av deposition sker idag vid fyra av de sex nationella luftfilterstationer, vilka drivs av FOI på uppdrag av Strålsäkerhetsmyndigheten, där även insamling av radioaktiva ämnen i omgivningsluft utförs. Nederbörden samlas in via en tratt monterad på stationens tak och får sedan passera en kolonn med jonbytarmassa av an- och katjontyp, se Figur 1. Kolonninnehållet inaskas och mäts med gammaspektrometri och totalt deponerad aktivitet av gammastrålning kan då bestämmas. Insamling av nederbörd med denna metod har skett sedan slutet på 1950-talet [Aler 1956, Edvarson 1957], dock har en del förändringar skett under åren [Söderström 2013].



Figur 1. FOI:s nuvarande system för insamling av deposition. I bilden till vänster ses nederdelen av tratten, den insamlade nederbörden passerar genom en kolonn innehållande filter och jonbytarmassa. I bilden till höger syns kolonnen och dess uppbyggnad av filtermassa, an- och katjonbytare, de olika lagren är separerade med skumgummirondeller.

Internationellt sker insamling och mätning av deponerad aktivitet på flera olika sätt, antingen genom mätning direkt på den insamlade nederbörden, mätning av den avdunstade nederbörden eller genom insamling på jonbytare och mätning av denna, direkt eller torkad. Typen av jonbytarmassa som används varierar, i vissa fall används enbart katjonbytarmassa, andra en kombinerad anjon- och katjonbytarmassa och i Sverige används en separat anjon- och katjonbytarmassa [Söderström 2013]. Av praktiska skäl är jonbytar metoden att föredra i det svenska övervakningssystemet framför metoder som tar tillvara hela nederbördsmängden, då proven skickas per post från stationerna till FOI:s laboratorium i Kista för analys.

I den metod som används vid FOI idag separeras inte an- och katjonbytarmassan innan mätning, då det inte ansetts av intresse att kategorisera radionukliderna beroende på om de förekommer som an- eller katjon. För att underlätta tillverkningen av kolonnerna skulle det vara av intresse att ersätta de separata an- och katjonmassorna med en jonbytarmassa av kombinationstyp¹.

Innan ett eventuellt byte av metod har effektiviteten hos två olika typer av jonbytar kolonner undersökts, dels för den typ av jonbytar kolonn som används idag samt för en kolonn med enbart en jonbytarmassa av kombinationstyp. Undersökningen har skett i nedskalade laboratieförsök anpassade för att motsvara vanligt förekommande

¹ Enligt tillverkaren (Purolite Ltd, Wales, Storbritannien) av de jonbytarmassor som används i det nuvarande systemet ska en sådan kombinerad jonbytarmassa dessutom ha bättre lagringsegenskaper än de två separata an- och katjonbytarmassorna.

regnvattenvolymer vid de svenska stationerna, dessutom har båda typerna av kolonn använts parallellt under en begränsad period vid stationen i Kista. Kolonnmaterialiet har mätts med gammaspektrometri och det vatten som passerat kolonnen har mätts med gammaspektrometri eller med induktivt kopplad plasma optisk emissionsspektrometri (ICP-OES) för laboratorieförsöken, för fältförsöken vid stationen i Kista har mätning av kolonnmaterialiet skett med gammaspektrometri.

De nuklider som valts för försöken inkluderar viktiga aktiverings- och fissionsprodukter som kan förväntas vid utsläpp från en olycka eller annat utsläpp från en kärnkraftsanläggning [Bäverstam 1995, SSM 2018], samt naturligt förekommande ^7Be . Vissa av de önskade nukliderna gick inte att få tag på som radioaktiva nuklider och för dessa har istället försök med grundämnen med naturlig nuklidsammansättning genomförts.

I nuvarande metod inaskas kolonnmaterialiet vid 240°C innan mätning. Inaskning kan innebära förlust av insamlad aktivitet, speciellt gäller detta för lättflyktiga nuklider såsom exempelvis jod. För att undersöka eventuella förluster vid inaskningen har jonbytarmassorna mätts före och efter inaskning, både vid laboratorieförsöken och vid fältförsöket i Kista. Då radioaktivt jod är en speciellt viktig nuklid ur strålskyddssynpunkt, och även lättflyktig, har inaskning av kolonner märkta med endast radioaktivt jod skett vid olika temperaturer för att undersöka eventuella förluster och dess temperaturberoende.

Resultat från samtliga försök redovisas i denna rapport.

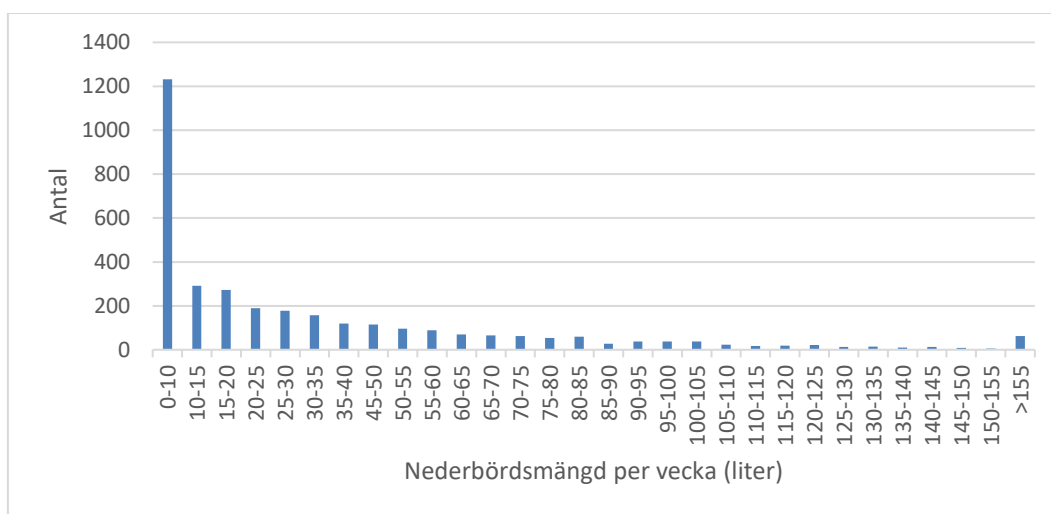
För att få en väldefinierad insamlingsperiod för nederbördsproven krävs att all deposition som skett under den önskade perioden fångas upp i jonbytarkolonnen. I nuvarande metod kan den torrdeposition som skett sedan den senaste nederbördsperioden ligga kvar i tratten tills nästa nederbördstillfälle. Om byte av jonbytare sker däremellan kommer torrdepositionen att delvis kopplas till fel insamlingsperiod. För att även få med den torrdeposition som skett under en tidsperiod behöver tratten sköljas ur innan byte av jonbytarkolonn sker så att även torrdepositionen i samlas upp. En prototyp på ursköljningsutrustning har tagits fram, denna presenteras i bilaga 1.

Material och metod

Bakgrund

FOI:s nuvarande system för insamling av totaldeposition består av en tratt (radie 1 m) i rostfri plåt monterad på stationens tak, vattnet leds från denna genom en jonbytarkolonn, det filtrerade vattnet samlas upp i en tunna. Jonbytarkolonnen är uppbyggd av: en skumgummirondell, ca 3 mm filtermassa, en skumgummirondell, ca 20 ml anjonbytarmassa, skumgummirondell och sedan ca 20 ml katjonbytarmassa, se Figur 1. Jonbytarkolonnen byts varje vecka och fyra veckoprover slås ihop till ett prov som inaskas i 48 h vid 240°C och provet mäts sedan med gammaspektrometri.

Nederbörds mängden varierar betydligt vid stationerna, se Figur 2 som visar fördelningen av uppmätt nederbörds mängd per vecka för de svenska stationerna under åren 2000-2017.



Figur 2. Fördelning av veckovis nederbörds mängd vid de svenska stationerna under åren 2000-2017.

För att underlätta laboratorieförsöken minskades kolonnerna till ungefär en sjättedel av kolonnens ursprungsstorlek. De vattenvolymer som använts vid försöken motsvarar en nederbörds mängd på ca 12 liter. För att efterlikna de naturliga förutsättningarna vid nederbördsinsamling användes ett syntetiskt preparerat regnvatten förstärkt med önskade radionuklider alternativt önskade grundämnen med naturlig nuklidsammansättning (hädanefter grundämnen). Mätning av radionuklider skedde med gammaspektrometri och de stabila grundämnena mättes med induktivt kopplad plasma optisk emissionsspektrometri (ICP-OES).

Nuklider

I idéstadiet av det här projektet diskuterades möjligheten att studera naturligt förekommande ^7Be samt ett flertal aktiverings- och fissionsprodukter som är relevanta ur strålskyddssynpunkt vid utsläpp från en olycka vid ett kärnkraftverk eller liknande. De önskade nukliderna var: ^{54}Mn , ^{90}Sr , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{99}Mo , ^{103}Ru , ^{125}Sb , ^{131}I , ^{132}Te , ^{133}Ce , ^{137}Cs och ^{140}Ba . Det visade sig dock att endast ett fåtal av dessa radionuklider fanns tillgängliga som certifierade referensmaterial, till ett rimligt pris. För att undersöka de ämnen som inte fanns tillgängliga som radionuklider genomfördes det istället försök med grundämnen för motsvarande önskad radionuklid.

De radionuklider som studerades var antimon (^{125}Sb), jod (^{131}I), barium (^{133}Ba), cesium (^{137}Cs) samt europium (^{152}Eu). ^{152}Eu användes som en analog till ^{133}Ce då både europium

(Eu) och cerium (Ce) är lantanider, och har liknande kemiska egenskaper. De grundämnen som valdes var beryllium (Be), mangan (Mn), molybden (Mo), niob (Nb), rutenium (Ru), strontium (Sr) och tellur (Te). Användning av grundämnen istället för radionuklider innebär att högre koncentrationer av ämnena behövs än för motsvarande mätning med radioaktiva nuklider då detektionsgränsen för ICP-EOS generellt är högre än detektionsgränsen för gammaspektrometri. De högre koncentrationerna och aktivitetsnivåerna i försöken leder till att de naturliga förutsättningarna inte kommer att avspeglas korrekt [OECD 2001], dock kan det med ett kemiskt resonemang dras liknelser från laboratorieförsöken till verkliga totaldepositionsinsamlingar.

Syntetiskt regnvatten

För att efterlikna naturliga förhållanden vid insamling av totaldeponering användes i laboratorieförsöken syntetiskt regnvatten, förstärkt med antingen radionuklider (^{125}Sb , ^{131}I , ^{133}Ba , ^{137}Cs samt ^{152}Eu , till en aktivitet av 150 Bq/l per nuklid), eller lösningar innehållande grundämnen (Be, Mn, Mo, Nb, Ru, Sr och Te, samtliga ämnen 0,5 mg/l). Det syntetiska regnvattnet tillverkades med kemikalier av analysgrad (Merck Millipore, Darmstadt, Tyskland) och innehållet av Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- och SO_4^{2-} baserades på IVL:s rapportering av nederbörds kemi [IVL 2001]. Ingen justering av pH gjordes då pH-värdet efter tillblandning var 5, vilket är inom det normala pH-intervallet för regnvatten [IVL 2001, Das et al 2010]. Be, Mn, Mo, Nb, Ru, Sr och Te härstammade från ICP OES-referensmaterial (Inorganic Ventures, Christiansburg, Virginia, USA), medan ^{125}Sb , ^{133}Ba , ^{137}Cs och ^{152}Eu härrörde från certifierade referensmaterial (Eckert&Ziegler, Valencia, California, USA) och ^{131}I från injektionsvätska (GE Healthcare, Braunschweig, Tyskland).

En total vattenmängd på ca 2 liter per kolonn användes vid försöken, vilket motsvarar detta en nederbördsmängd på ca 12 liter.

Jonbytarkolonner

Två olika typer av jonbytarkolonner har testats i försöken. Den ena innehåller både en katjon- och en anjonbytarmassa och den andra innehåller en jonbytarmassa av kombinationstyp.

För tillverkningen av den kombinerade kat- och anjonbytarkolonnen (*KATAN*) användes en 25 ml kolonn i polyeten med en 20 μm fritt i botten (ISOLUTE, Biotage, Sverige) i vilken först en skumgummirondell (3 mm hög, polyeterskum T23 (23kg/m²), Skumplastfabriken, Sverige) sattes. Därefter tillsattes 3 ml katjonbytare (C100H, Purolite Ltd, Wales, Storbritannien) med slurrimetod², följt av en skumgummirondell. Sedan tillsattes 3 ml anjonbytare (A400OH, Purolite Ltd, Wales, Storbritannien) med slurrimetod följt av ytterligare en skumgummirondell. Längst upp i kolonnen sattes fyra lager pappersfilter (Whatman™ 1703-050, Fisher Scientific, Sverige). För tillverkningen av den mixade jonbytarkolonnen (*MIX*) fylldes en 25 ml kolonn i polyeten med en 20 μm fritt i botten med en skumgummirondell följt av 6 ml mixad jonbytarmassa (MB400, Purolite Ltd, Wales, Storbritannien), en skumgummirondell och slutligen fyra lager pappersfilter. Den totala mängden jonbytarmassa i de två olika kolonn typerna är densamma.

För att underlätta laddning av syntetiskt regnvattenprov på kolonnen användes en 70 ml kolonn (ISOLUTE, Biotage, Sverige) som tratt, se Figur 3.

² Slurrimetoden innebär att vald mängd jonbytarmassa slammas upp i en lämplig vätskelösning, vilken sedan överförs till den kolonn som skall användas. Därefter får vätskelösningen droppa igenom och en jämn jonbytarbädd bildas. Med slurrimetoden erhålls en likvärdig mängd jonbytarmassa i varje kolonn som produceras och förfarandet minimerar förekomsten av luftbubblor i kolonnen.

Försök 1: Kolonnernas effektivitet för ^{125}Sb , ^{131}I , ^{133}Ba , ^{137}Cs och ^{152}Eu

Två liter syntetiskt regnvatten, förstärkt med radionukliderna ^{125}Sb , ^{131}I , ^{133}Ba , ^{137}Cs och ^{152}Eu , fick passera de två ovan beskrivna kolonn typerna (*KATAN* och *MIX*). Vattnet som passerat kolonnerna samlades upp i två fraktioner om en liter vardera. Jonbytarmassorna (före och efter inaskning vid 240°C i 24 h) samt vattenproven mättes med högupplöst gammaspektrometri.



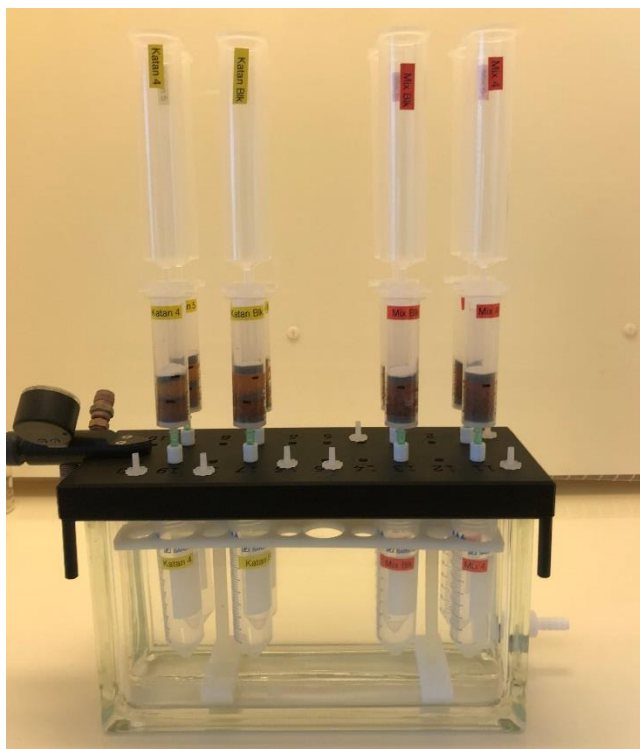
Figur 3. Försöksuppställning för försök 1, se text.

För mätning av kolonnmaterialen användes två HPGe-detektorer (High Purity Germanium), båda dessa detektorer är placerade i blyskydd. Detektorerna kalibrerades för både blöta och inaskade jonbytarmassor. Samtliga radionuklider som undersöktes i detta försök ingick i kalibreringarna. Detektorernas effektiviteter anpassades genom en så kallad interpolativ anpassning, vilket innebär att man inte behöver ta hänsyn till dess eventuella summationskoincidenser utan kalibreringen blir en form av punktkalibrering för respektive energilinje som ingår i kalibreringen. Effektivitetens beroende av provets placering på detektorn undersöktes också, osäkerhetsbidraget från denna uppgick till ca 3 %. Den sammanlagda mätosäkerheten vid kalibreringen uppgick till ca 8,2 % ($k=2$).

Vattenproven som mättes i en 1 liters flaska rymdes inte i ovanstående blyskydd och för dessa mätningar användes därför en tredje HPGe-detektor, placerad i blyskydd. För utvärdering av dessa mätningar användes en befintlig och validerad kalibrering [Jonsson 2017]. Geometrisk avvikelse mellan kalibreringsgeometrin och literflaskan korrigerades med beräkningsprogrammet EFFTRAN [Vidmar 2005]. EFFTRAN användes även för att beräkna summationskorrektioner för de energier som var påverkade av detta.

Försök 2: Kolonnernas effektivitet för Be, Mn, Mo, Nb, Ru, Sr och Te

Syntetiskt regnvatten (1,8-1,9 liter) förstärkt med beryllium (Be), mangan (Mn), molybden (Mo), niob (Nb), rutenium (Ru), strontium (Sr) och tellur (Te) fick passera de två kolonnerna *KATAN* och *MIX*. Vattnet som passerat kolonnerna samlades upp i elva fraktioner, och fraktionerna mättes sedan med ICP-OES spektrometri (ICAP 7400, Thermo Fischer Scientific, Sverige). Extern kalibrering gjordes och en intern standard sattes till alla prover för att minska betydelsen av eventuell signalfluktuation under mätningens gång. Det exponerade kolonnmaterial mättes inte i detta försök. Se Figur 4 för försökupställning för försök 2.



Figur 4. Försökupställning för försök 2.

Försök 3: Effekt av torktemperatur

Innehållet från kolonner av den kombinerade kat- och anjonkolonnen (*KATAN*), och den mixade jonbytarkolonnen (*MIX*), som beretts enligt tidigare beskrivning, överfördes till 100 ml bägare (VWR, Sverige) och förstärktes därefter med ^{131}I . För att minimera eventuell kontamination av ugnen med ^{131}I där proverna torkades valdes att enbart göra en bägare per kolonn typ och temperatur. Bägarna mättes före torkning med HPGe-detektor på samma sätt som beskrivits för försök 1. Därefter ställdes bägarna, med urglas på, i ugn under 24 h vid 20°C, 60°C, 105°C och 240°C, varefter proven mättes igen med gammaspektrometri. Detektorn kalibrerades för både blöta och torkade kolonnmaterial.

Fältförsök vid stationen i Kista

Vid stationen i Kista har parallell insamling av totaldeponerade radionuklider med de båda olika kolonnerna skett under drygt ett år. Nederbörden som samlats upp i tratten har delats i två flöden där det ena flödet får passera en kolonn med an- och katjonmassa (*KATAN*) och det andra en kolonn innehållande jonbytarmassa av kombinationstyp (*MIX*),

se Figur 5. Under testperioden detekterades ^{106}Ru i luftfilterprov och även i depositionsprov under en kortare period, vid månadsskiftet september-oktober 2017. Depositionsprov från denna period mättes som veckoprov, dvs. kolonnerna mättes separat³.

För att undersöka inaskningens effekt har jonbytarmassorna mätts först blöta och sedan efter inaskning under 48 h vid 240°C. Under perioden då ^{106}Ru detekterades i depositionsprov mättes även jonbytarkolonnerna från de övriga filterstationerna som veckoprov och jonbytarmassorna mättes både blött och efter inaskning, dessa kolonner är av typen kat- anjon (KATAN).

För att undersöka kolonnernas insamlingseffektivitet utfördes även ett försök där det vatten som passerat kolonnen fick passera ytterligare en kolonn.

Samtliga prov mättes med gammaspektrometri med HPGe-detektor, placerad i blyskydd. Effektivitetskalibrering för de inaskade proven har tagits fram med hjälp av kalibreringspreparat i samma geometri [Söderström 2017]. För de blöta proven har effektivitetskalibrering skett med hjälp av simuleringar med programmet VGSL baserat på empiriska kalibreringsdata [Plenteda 2002]. VGSL har också använts för att beräkna summationskorrektionsfaktorer för ^{106}Ru .



Figur 5. Försökupställning med parallell insamling på de två olika kolonn typerna, KATAN (höger) och MIX (vänster). MIX-kolonnen är uppbyggd av: en skumgummirondell, ca 3 mm filtermassa, en skumgummirondell och sedan ca 50 ml jonbytarmassa av kombinationstyp. KATAN- kolonnen är uppbyggd av: en skumgummirondell, ca 3 mm filtermassa, en skumgummirondell, ca 20 ml anjonbytarmassa, skumgummirondell och sedan ca 20 ml katjonbytarmassa.

³ I normalfallet exponeras varje jonbytarkolonn under en vecka, 4 kolonner slås sedan ihop till ett 4-veckorsprov.

Resultat och diskussion

Försök 1: Kolonnernas effektivitet för ^{125}Sb , ^{131}I , ^{133}Ba , ^{137}Cs och ^{152}Eu

I tabell 1 ses att båda kolonnerna fungerade tillfredsställande för radionukliderna ^{131}I , ^{133}Ba , ^{137}Cs och ^{152}Eu , insamlingseffektiviteten är 92 - 96 % för dessa radionuklider. För ^{125}Sb var det däremot endast en mindre del av den totala aktiviteten (12(4) % och 38(3) % för KATAN respektive MIX) som återfanns i de blöta jonbytarmassorna. För MIX-kolonnen syns en ökning av aktivitet som återfinns i den andra litem vatten vilket inte syns för KATAN-kolonnen förutom för ^{125}Sb .

Tabell 1. Fördelning av tillsatserna av ^{125}Sb , ^{131}I , ^{133}Ba , ^{137}Cs och ^{152}Eu för de två kolonnerna, i blött kolonnmaterial respektive det vatten som passerat kolonnen. För kolonn avses den andel av tillsatserna som sorberats i kolonnen (effektivitet), medan vatten avser den andel av tillsatserna som passerat kolonnen och detekterats i de två vattenfraktionerna (1 och 2 liter). Inom parentes ges sammanlagd standardosäkerhet ($k=1$) för de tre replikat som gjordes för vardera kolonn.

Fördelning av tillsatserna av ^{125}Sb , ^{131}I , ^{133}Ba , ^{137}Cs och ^{152}Eu				
Kolonn	Nuklid	Kolonn	Vatten (1 l)	Vatten (2 l)
KATAN	^{125}Sb	12(4)%	33(6)%	54(3)%
	^{131}I	94(4)%	2(1)%	4(1)%
	^{133}Ba	92(2)%	6(1)%	2(1)%
	^{137}Cs	93(2)%	3(1)%	4(1)%
	^{152}Eu	92(2)%	6(2)%	3(1)%
MIX	^{125}Sb	38(3)%	12(1)%	50(3)%
	^{131}I	95(1)%	0,9(0,2)%	4(1)%
	^{133}Ba	95(1)%	1,0(0,1)%	4(1)%
	^{137}Cs	96(1)%	0,5(0,1)%	4(1)%
	^{152}Eu	96(1)%	0,8(0,2)%	3(1)%

Resultaten stämmer väl med den effektivitet som redovisades för nuvarande metod för depositionsbestämning då den infördes i slutet på 1950-talet. Då undersöktes effektiviteten genom att mäta på regnvattnet före och efter passage genom jonbytarkolonnen och resultaten då visade på att < 5 % av aktiviteten återfanns i vattnet efter kolonnen, ingen skillnad mellan olika nuklider kunde påvisas [Welford 1958]. Resultaten som redovisas i tabell 1 överensstämmer också relativt väl med de resultat som erhållits av Lehto *et al.* [Lehto 2011] för ^{131}I , ^{133}Ba , ^{137}Cs och ^{152}Eu . Lehto *et al* visar på effektiviteter mellan 70 % och 99 % för de radionuklider som studerats, där ^{125}Sb är den radionuklid med lägst effektivitet och ^{137}Cs den med högst effektivitet. Dessa siffror gäller dock för en större kolonn än den som använts i denna studie.

I Pourbaix diagram [Wulfsberg 1991] kan det ses att cesium förekommer som envärd katjon, Cs^+ , barium som tvåvärd katjon, Ba^{2+} , europium som trevärd katjon, Eu^{3+} , medan jod och antimon främst förekommer som anjoner (I^- och $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$) vid de betingelser som kan förväntas i ett vatten vid pH runt 5 och i en oxiderande miljö. Av de ämnen som studeras under försök 1 är det jod och antimon som har flest möjliga oxidationstal och fler kemiska species kan förekomma, men de species som angivits är de mest troliga vid dessa betingelser.

En möjlig anledning till den låga andelen av antimon som sorberas i kolonnmaterialen kan vara att den kemiska formen huvudsakligen var av annat slag än anjon, vilket också kan konfirmeras genom att studera ett Pourbaix-diagram för antimon [Wulfsberg 1991]. Vid pH 5 och pe över 0 kan det ses att de dominerande species som kan förekomma är, utöver

oxoanjonen $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ som fångas upp av kolonnen, oxiderna Sb_2O_3 och Sb_2O_5 . Dessa antimonoxider kan passera kolonnen och återfinns därmed i det vatten som samlas efter kolonnen. Om det antas att det naturliga regnvattnet har liknande kemiska egenskaper som det syntetiska finns det en risk att en stor del av antimon, och andra ämnen med liknande kemi, inte skulle detekteras i insamlingen av totaldeposition med det nuvarande systemet då dessa species skulle passera kolonnen. För att undvika förluster av ämnen som kan förekomma som oxider skulle ytterligare ett material för insamling av dessa species kunna adderas till kolonnen. Möjligen skulle ett material baserat på ett metallorganiskt ramverk (*metal organic framework, MOF*) vara passande att använda för upptag av de oxider som passerar jonbytarna [Türker 2012, Sun 2018, Kobielska 2018].

Resultaten från inaskning av de två kolonn typerna i detta försök redovisas tillsammans med resultaten från försök 3.

Försök 2: Kolonnernas effektivitet för Be, Mn, Mo, Nb, Ru, Sr och Te

Resultaten visar att en vattenvolym upp till en liter ger en effektivitet på nära 95 %, för båda kolonn typerna, se Tabell 2 och Figur 6. För större vattenvolymer ses dock en skillnad mellan de två kolonn typerna och *MIX*-kolonnen ger generellt sämre effektivitet för alla grundämnena som studerats. Speciellt gäller detta för Ru och Te som avviker betydligt från övriga nuklider vid ökade volymer.

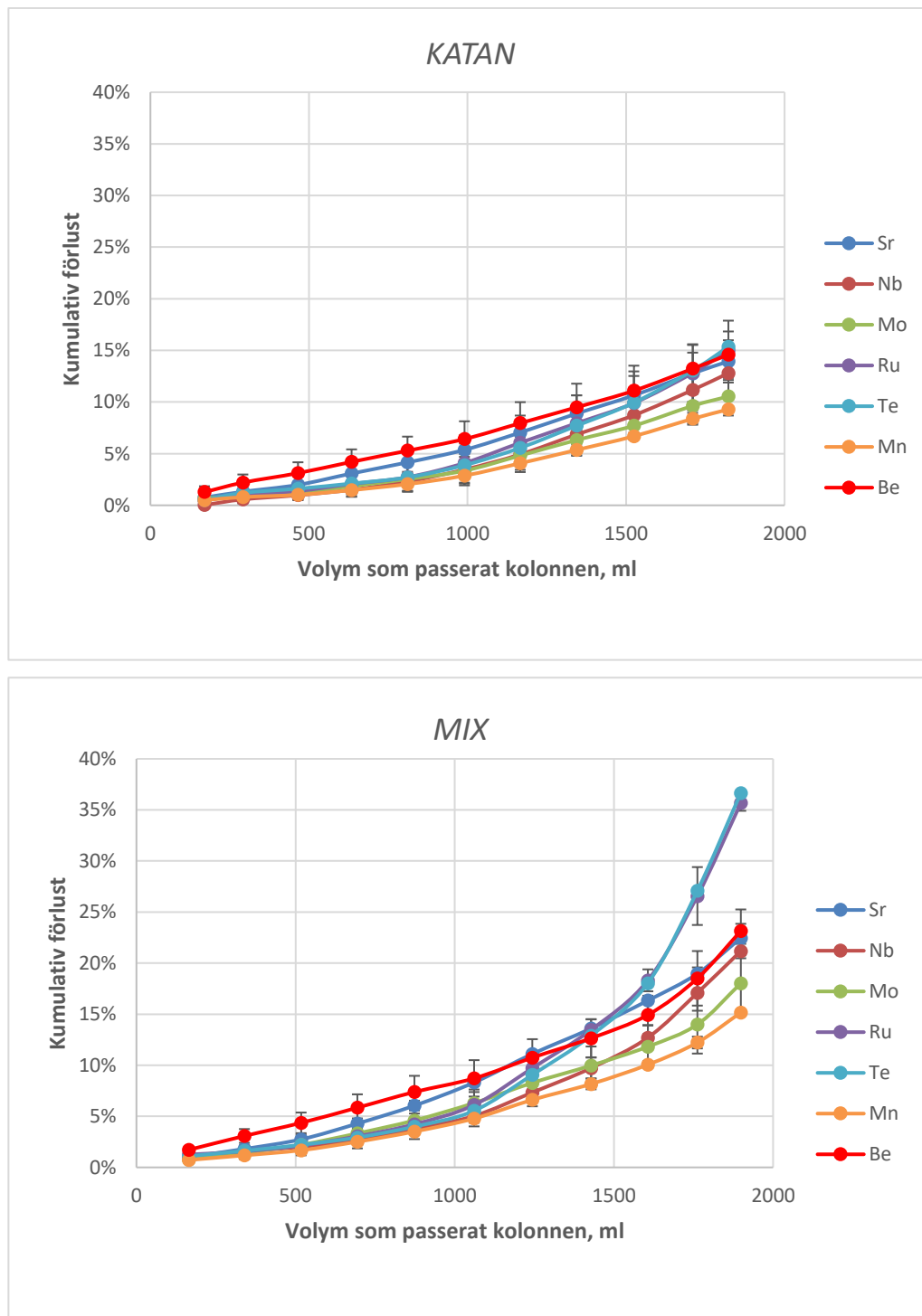
Tabell 2. Fördelning av tillsatserna av Be, Mn, Mo, Nb, Ru, Sr och Te för de två kolonn typerna. För kolonn avses den beräknade andel av tillsatserna som sorberats i kolonnen (beräknad effektivitet), medan vatten avser den andel av tillsatserna som passerat kolonnen och detekterats i vattnet (1 respektive 2 liter). Inom parentes ges sammanlagd standardosäkerhet ($k=1$) för de tre replikat som gjordes för vardera kolonn typ.

Fördelning av tillsatserna av Be, Mn, Mo, Nb, Ru, Sr och Te				
Kolonn typ	Nuklid	Kolonn	Vatten (1 l)	Vatten (2 l)
KATAN	Be	85(6)%	6(2)%	9(2)%
	Mn	91(5)%	3(1)%	6(1)%
	Mo	89(5)	3(1)%	8(2)%
	Nb	87(6)%	3(2)%	10(2)%
	Ru	85(6)%	4(2)%	11(3)%
	Sr	86(5)%	5(1)%	9(2)%
	Te	85(6)%	4(2)%	11(3)%
MIX	Be	77(6)%	7(2)%	16(2)%
	Mn	84(5)%	4(1)%	12(1)%
	Mo	82(6)%	5(1)%	13(3)%
	Nb	79(5)%	4(1)%	17(1)%
	Ru	65(5)%	4(1)%	31(1)%
	Sr	78(5)%	6(1)%	16(1)%
	Te	63(5)%	4(1)%	33(1)%

Då *MIX*-kolonnen har större kapacitet för anjoner än vad *KATAN*-kolonnen har (0,039 ekvivalenter⁴ jämfört med 0,026 ekvivalenter) är detta resultat något förvånande. En orsak skulle kunna vara att *MIX*-kolonnen har sämre specificitet för de studerade ämnena jämfört med regnvattensmatrisens huvudkomponenter Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} samt Cl^- , och att de studerade ämnena därmed kan konkurreras ut av matrisämnena, vilket ses genom ökade

⁴ En ekvivalent är antal mol av en jon i lösning multiplicerad med valenstalet av den jonen, dvs. om en mol NaCl och en mol CaCl_2 löses upp finns det 1 ekvivalent Na -joner, 2 ekvivalenter Ca -joner och 3 ekvivalenter Cl -joner i lösning.

koncentrationer av de studerade ämnena i vattnet som passerat kolonnen. Resonemanget skulle kunna konfirmeras med försök där syntetiskt regnvatten förstärkt med valda analyter får passera en kolonn, följt av ett syntetiskt regnvatten utan tillsatser. Därefter mäts de analyter som det syntetiska regnvattnet förstärkts med i vattnet som passerar kolonnen, förslagsvis i mindre fraktioner för att notera eventuella genombrott av analyter.



Figur 6. 3 Effektivitetstest för kolonntyperna KATAN och MIX med Be, Mn, Mo, Nb, Ru, Sr och Te i syntetiskt regnvatten. Felstaplarna representerar den sammanlagda standardosäkerheten baserad på tre replikat ($k=1$).

I Pourbaix diagram [Wulfsberg 1991] kan det ses att Be, Mn, och Sr förekommer som katjoner eller oxokatjoner, medan Mo, Nb, Ru och Te främst förekommer som oxoanjoner vid de betingelser som kan förväntas i ett vatten vid pH runt 5 och i en oxiderande miljö⁵. Det bör framhållas att Mo, Nb, Ru och Te även kan förekomma i oxidform, och därmed inte vara tillgängliga för upptag av kat- eller anjonbytare. Även i det här försöket kan det ses att den nuvarande kolonnen kan behöva kompletteras med ett tredje material för att tillse upptag av de ämnen som inte är i jonform, t.ex. med ett material baserat på ett metallorganiskt ramverk.

Det bör poängteras att koncentrationerna av de ämnen som studerats i det här försöket är miljontals gånger högre än i det försök som gjordes med radionuklider. Anledningar till att mycket högre koncentrationer användes är att ICP-OES har högre detektionsgränser än gammaspektrometri, samt att i detta försök mättes på elva fraktioner istället för enbart två som i försök 1. I och med att det finns ett koncentrationsberoende [OECD 2001] vid upptag av joner till t.ex. en jonbytare kan olika resultat på genombrottstester möjligtvis erhållas beroende på koncentrationerna av de ämnen som studeras. Det kemiska resonemanget kan dock appliceras på en verklig situation, men däremot kan effektiviteterna i en verklig situation skilja från laboratorietesterna som utförts med högre analytkoncentrationer. Det bör också poängteras att i ett nedfall kan den kemiska formen komma att variera, en del av depositionen kan mycket möjligt vara av partikulär form. De fältförsök som gjorts i Kista ger en viss uppfattning om eventuella skillnader i effektivitet mellan de olika jonbytarmassornas för beryllium då ⁷Be finns naturligt i nederbörden, se resultat från dessa försök, figur 7.

Av praktiska skäl har relativt små vattenmängder använts vid laboratorieförsöken. Nederbörds mängden varierar stort (se Figur 2) vid de svenska stationerna, men små nederbörds mängder dominerar. Metodens effektivitet och totala kapacitet vid större nederbörds mängder har inte studerats i denna studie. Ett robusthetstest för metoden skulle därför behöva göras då maximalt uppmätta nederbörds mängder används. Ett sådant försök skulle kunna ge svar på om jonbytarmassan blir mättad så att insamlingseffektiviteten minskar med ökande nederbörds mängd. Försöket skulle även ge svar på om det finns risk för genombrott, dvs. att tidigare sorberad aktivitet tvättas ur av efterföljande nederbörd. Ett laboratorieförsök med upp till 25 l syntetiskt vatten (ca 25 liter motsvarande 155 l nederbörd enligt figur 1) är laborativt omfattande och genererar hundratals prover till mätning.

Försök 3: Effekt av torktemperatur

I försök 1 utfördes inaskning vid 240°C på tre replikat av båda kolonn typerna och resultaten för dessa visar på 30-40% förlust av ¹³¹I för båda kolonn typerna. För de övriga radionukliderna, ¹²⁵Sb, ¹³³Ba, ¹³⁷Cs och ¹⁵²Eu, kan inga förluster ses för KATAN-kolonnen. För MIX-kolonnen däremot ses förluster på 10-15 % för dessa radionuklider. Orsaken till förlusterna är förmodligen i huvudsak kopplad till den kraftiga reaktion som skedde när kolonn materialet upphettades till 240°C, se Figur 7 som visar bägare med MIX och KATAN jonbytarkolonn material efter torkning vid 240°C i 24 h.

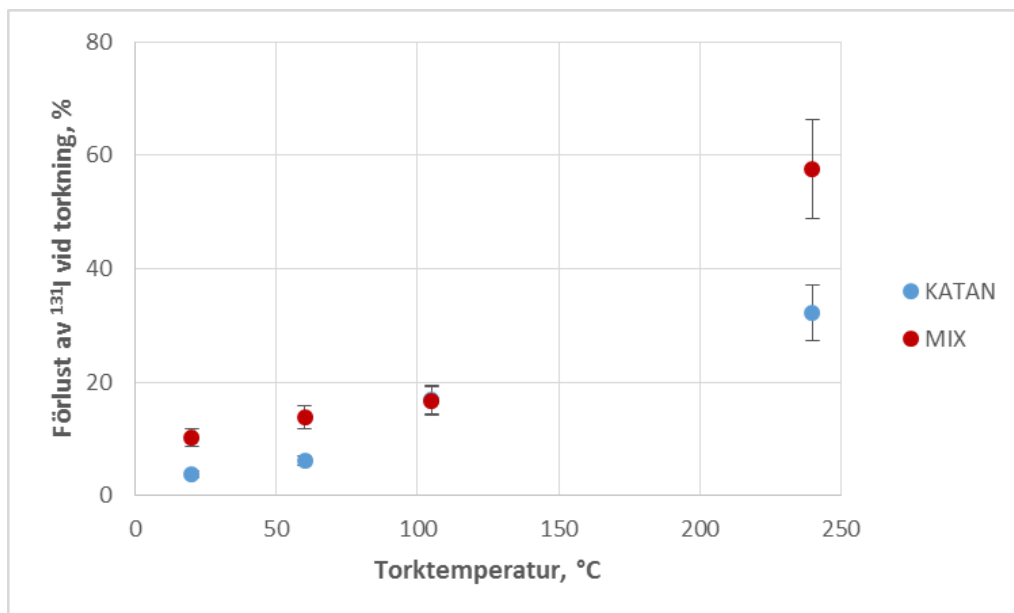
En del av materialet i bägaren med MIX kolonn materialet har satt sig på bägarens väggar, och en del av materialet hamnade dessutom utanför bägaren i ugnen, uppskattningsvis 10 % av allt jonbytarmaterial. Detta leder till förlust av material samt till ett saneringsproblem och risk för korskontamination mellan prover. Bägaren innehållande KATAN kolonn materialet visar att kolonninnehållet inaskats, men materialet har inte satt sig på bägarens väggar eller spridits i ugnen.

⁵ En oxokatjon är t.ex. UO_2^{2+} , uranyljon, en vanlig form för aktinider och beryllium i vattenlösning. En oxoanjon är t.ex. molybdat, MoO_4^- .



Figur 7. Bägare med MIX och KATAN jonbytarmassa efter torkning vid 240°C.

Då resultaten från försök 1 visade på betydande förluster av jod vid inaskning beslöts att undersöka detta noggrannare. Försök med inaskning av kolonnmaterial förstärkt med endast ^{131}I utfördes för fyra olika temperaturer. De fyra temperaturer som valdes var: rumstemperatur (20°C), bestämning av fukthet utan att riskera förbränning av organiskt material (60°C), förbränning av organiskt material (105°C), samt den temperatur som används i den nuvarande metoden för inaskning av jonbytarmassorna (240°C) [Söderström 2013]. Resultaten från försöken kan ses i Figur 8.



Figur 8. Temperaturens effekt på förluster av ^{131}I vid torkning av kolonnmaterial. De röda cirkelarna representerar resultaten för den mixade jonbytarmassan (MIX) medan de blå cirkelarna representerar resultaten från den kombinerade anjon- och katjonbytarmassan (KATAN). Felstaplarna visar utvidgad mätosäkerhet ($k=2$).

Upp till 20 % förlust av ^{131}I inträffade redan vid en inaskningstemperatur på 105°C och vid 240°C var förlusten för KATAN-massa 32(5) % och för MIX-massa 58(9) %. En del av skillnaden mellan jonbytarmassorna kan förklaras av den skillnad i reaktivitet som sågs när materialen torkades vid 240°C. Resultaten motsäger de resultat som erhöles av Luca *et*

al. [Luca 2017], vilka konstaterade att pyrolys vid temperaturer mellan 200°C och 300°C inte förorsakade nämnvärda förluster av jod från en anjonbytare. Skillnaden mellan Lucas metod och den som använts i detta arbete var att temperaturen stegvis ökades från 25°C till 600°C, medan i detta arbete tillsågs det att ugnen hade uppnått önskad temperatur innan bågarna placerades i ugnen.

I Figur 9 ses bågare med MIX och KATAN jonbytarmassa som torkats vid 105°C respektive 60°C. Torktiden för de två temperaturerna skiljer, för 60°C torkning krävdes 48 h för att materialet skulle bli torrt, medan 24 h räckte för torkning vid 105°C.



Figur 9. Bågare med MIX och KATAN jonbytarmassa efter torkning vid 105°C samt 60°C.

Vid varken 60°C eller 105°C erhöles samma reaktivitet för MIX-massan som vid 240°C och inga förluster av kolonnmaterial förekom. Dock måste det tilläggas att om lägre temperaturer än 105°C väljs bör torktiden förlängas för att försäkra att materialet har torkats till konstant vikt. Vid de lägre temperaturerna askas inte rondellerna in, se Figur 9, vilket gör att det är svårare att finfördela dessa och på så sätt få en homogen blandning av kolonnmaterial. Detta ger i sin tur en ökad osäkerhetsfaktor vid effektivitetskalibreringen för den gammaspektrometriska mätningen.

En alternativ mätstrategi för att undvika förluster av jod kan vara att mäta direkt på det blöta kolonninnehållet. Då kolonnen består av jonbytarmassor, skumgummirondeller och filter kan det dock även här vara svårt att få till en reproducerbar och kalibrerad geometri för mätning. Ett annat alternativ är att undersöka möjligheten att stegvis öka temperaturen upp till eftersökt sluttemperatur. Enligt Luca *et al.* [Luca 2017] kan jod bestämmas kvantitativt om temperaturen stegvis ökas till maximalt 300°C. Om ett program för stegvis ökning av temperaturen för inaskning av kolonnmaterial ska användas måste försök göras för att säkerställa att metoden ger ett reproducerbart resultat. Det bör poängteras att den metod för inaskning som används för prover från stationerna innefattar att bågaren med kolonninnehållet ställs in i kall ugn. Vid ett kommande test av metod för inaskning bör detta tas i beaktande.

Även för de ämnena i denna studie där radionuklider inte är tillgängliga, dvs. beryllium, mangan, molybden, niob, rutenium, strontium, tellur och zirkonium, bör effekten av torkning av kolonnmaterial undersökas. Om torkningsförsök med dessa ämnen ska genomföras måste en metod för att upplösning av kolonnmaterial utvecklas för att sedan kunna mäta med ICP-OES då den mättekniken kräver att prov förekommer i lösning.

Fältförsök vid stationen i Kista

Parallell insamling med de två kolonn typerna har skett under perioden januari 2017 till maj 2018. Proverna mättes till största del som 4-veckorsprover där 4 jonbytare av respektive typ slogs samman till ett prov, dessa mättes blöta och sedan efter inaskning i 240°C i 48 h. För några prov missades mätning av den blöta jonbytarmassan och dessa har inte inkluderats i jämförelsen, totalt blev det 10 fullständiga prov. I proverna detekteras naturligt förekommande ^7Be och i några få fall ^{137}Cs . Under några veckor i september/oktober, 2017, detekterades ^{106}Ru i luftfiltermätningar och depositionsprov vid flera av de svenska stationerna [Ramebäck 2018], dessa depositionsprov mättes som

veckoprov, först den blöta jonbytarmassan och sedan de inaskade proverna. Under denna period mättes också några veckoprov från stationerna i Gävle och Kiruna.

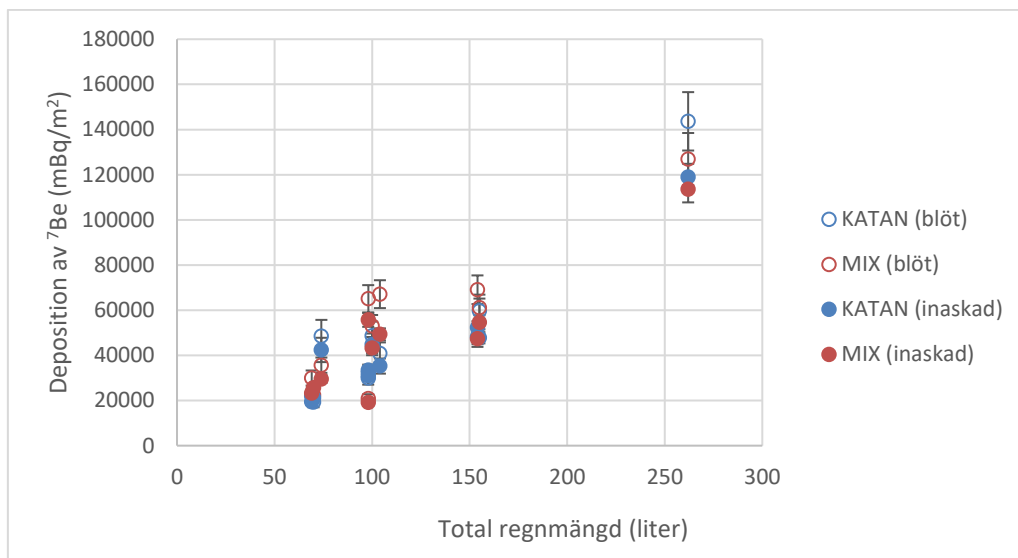
Fördelningen av nederbörds mängden mellan de två kolonnerna varierade betydligt för de olika proven. Variationen kan bero på att kolonnerna varit olika hårt packade så att flödesmotståndet i dem var olika, det kan också ha påverkats av monteringen av flödesdelaren. Den totala nederbörds mängden för inkluderade prov var mellan 70 och drygt 260 liter, se Tabell 3. Depositionen beräknas normalt per ytenhet, där trattens yta är 3,14 m² (radie 1 m). För de delade proven har effektiv yta skalats med nederbörds mängd för respektive kolonntyp i förhållande till total nederbörds mängd. Detta förfarande kan eventuellt bli missvisande, speciellt om det är stor skillnad mellan nederbörds mängden för de två olika kolonntyperna.

Tabell 3. Total nederbörds mängd samt dess fördelning mellan de två olika kolonntyperna.

Prov	Total nederbörds mängd (liter)	KATAN Nederbörds mängd %	MIX Nederbörds mängd %
1	98	53 %	47 %
2	70	43 %	57 %
3	74	22 %	78 %
4	154	48 %	52 %
5	69	64 %	36 %
6	262	61 %	39 %
7	155	62 %	38 %
8	100	20 %	80 %
9	104	22 %	78 %
10	98	29 %	71 %

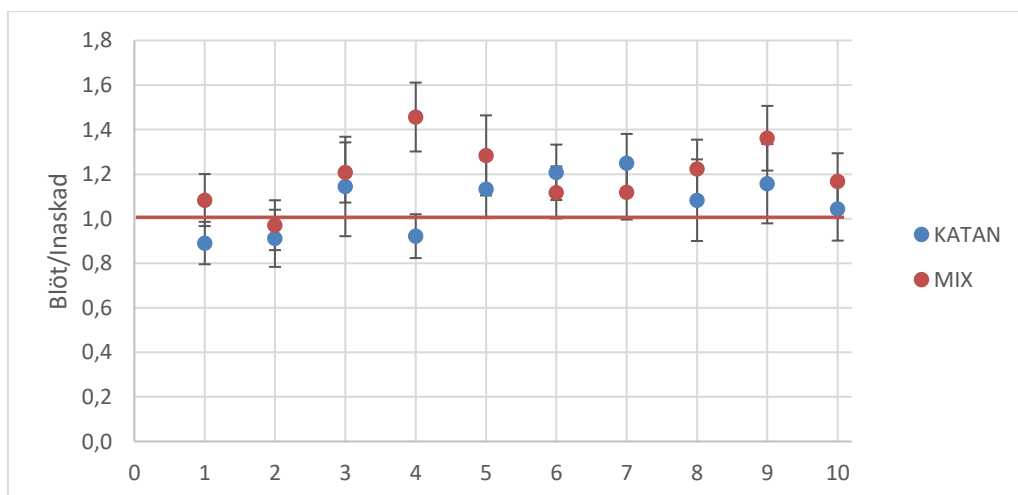
Uppmätt deposition av ⁷Be varierar under året och ökar med ökande nederbörds mängd, se Figur 10. En stor spridning av uppmätt deposition för kat- anjonbytarmassan (*KATAN*) samt för den kombinerade jonbytarmassan (*MIX*) kan ses, både för de blöta och de inaskade proverna. Förhållandet mellan de olika mätvärdena varierar stort och ingen systematisk avvikelse kan ses.

Under testperioden uppmättes deposition av ¹³⁷Cs över detektionsgräns vid endast ett fåtal tillfällen. Detektionsgränsen var typiskt ca 50 mBq/m² för mätning av det blöta kolonnmaterial och ca 10 mBq/m² för de inaskade proverna. ¹³⁷Cs detekteras signifikant fler gånger i *MIX*-kolonnen än i *KATAN*-kolonnen.



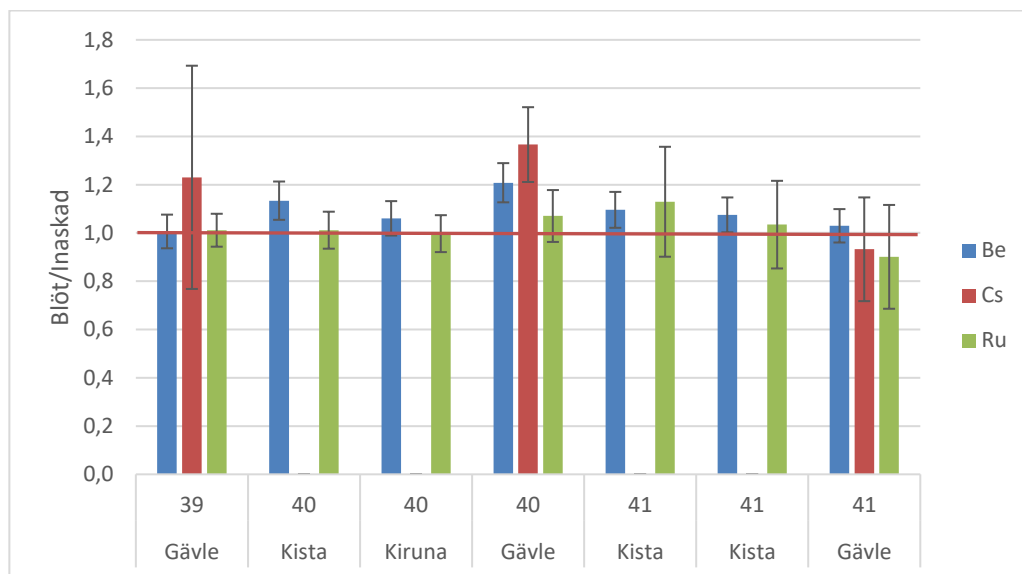
Figur 10. Uppmätt deposition av ^7Be för de två olika kolonntyperna KATAN och MIX före och efter inaskning (blöt respektive inaskad) som funktion av total nederbörds mängd under perioden. Felstaplarna visar sammanlagd standardosäkerhet ($k=1$) från den gammaspektrometriska bestämningen.

En förlust på ca 20 % av insamlad aktivitet av ^7Be erhöles vid inaskning av kolonnmaterialen, skillnaden mellan de olika jonbytarmassorna är inte signifikant, se Figur 11. För att undvika förlust av *MIX*-massan vid inaskning placerades för fältförsöken ett tungt lock direkt på jonbytarmassan i bägaren, ingen överkokning skedde då och endast en mycket liten mängd jonbytarmassa fastnade på locket. Förlust av ^7Be kan därför inte förklaras med förlust av kolonnmaterial vid inaskningen. Radioaktivt beryllium kunde inte erhållas som referensmaterial, vilket innebär att effekten av inaskning av kolonnmaterial för beryllium inte har studerats i laborieförsök. För de radionuklider som studerats i laborieförsök sågs dock inga större förluster för andra nuklider än ^{131}I och de förluster för *MIX*-massan som till största del kan förklaras av förlust av kolonnmaterial vid inaskningen.



Figur 11. Kvoten mellan uppmätt deposition av ^7Be i den blöta respektive den inaskade jonbytarmassan för de två kolonntyperna KATAN och MIX. Felstaplarna visar sammanlagd standardosäkerhet ($k=1$) från den gammaspektrometriska bestämningen.

Förlusterna av ^{106}Ru är i samma storleksordning som förlusterna av ^7Be , det statiska underlaget är dock för litet för att någon djupare analys ska kunna göras, se Figur 12. Inte heller för rutenium har inaskningseffekterna kunnat studeras i laborieförsök.



Figur 12. Kvoten mellan uppmätt deposition av ^7Be , ^{137}Cs och ^{106}Ru i den blöta respektive den inaskade jonbytarmassan (KATAN) för de veckoprov (vecka 39-41, 2017) där ^{106}Ru detekterats. Felstaplarna visar sammanlagd standardosäkerhet ($k=1$) från den gammaspektrometriska bestämningen.

Vid stationen i Kista utfördes även ett försök där nederbörden som passerat jonbytarkolonnen fick passera ytterligare en jonbytarkolonn. Mätning av den blöta jonbytarmassan visade att knappt 10 % av ^7Be -aktiviteten har passerat genom kolonnen, vilket är konsistent med resultaten från laborieförsöken, se Tabell 2.

Dessa fältförsök visar på en stor spridning av resultaten för KATAN-kolonnen och MIX-kolonnen, speciellt med avseende på beräknad deposition. Effekterna av inaskningen för de båda massorna skiljer sig dock inte signifikant, skillnaden mellan olika prov är större än skillnaden mellan jonbytarmassorna. Förklaringen till de stora skillnader som ses kan vara i vilken form ^7Be återfinns i nederbörden, partikelstorlek och även i vilken form nederbörden fallit. Systemet som nu använts där flödet från tratten delas i två strömmar är inte heller optimal, två helt parallella system hade gett färre osäkerhetsfaktorer, vilket tyvärr inte var genomförbart med tillgänglig utrustning. Andra faktorer som kan påverka mätningarna är flödes hastigheten genom jonbytarmassan och effekter av eventuella luftbubblor i jonbytarmassan. Dessa parametrar har inte heller kunnat undersökas inom ramen för denna studie.

Slutsatser och kvarstående frågor

Slutsatser

- Insamlingseffektiviteten för ^{131}I , ^{133}Ba , ^{137}Cs och ^{152}Eu är god, mellan 92-96 % effektivitet erhålls för båda kolonntyperna.
- Effektiviteten för Be, Mn, Mo, Nb, Ru, Sr och Te är för kolonnen med separat ankatjonbytarmassor (*KATAN*) 85-91 %, medan effektiviteten för kolonnen med jonbytarmassa av blandtyp (*MIX*) är något sämre, 63-84 % för undersökta ämnen. Speciellt avviker effektiviteten för Ru och Te.
- Vid fältförsöken i Kista ses en stor spridning av uppmätta depositionsvärden för de två olika kolonntyperna.
- Nuklider som inte återfinns i jonform kan passera kolonnen. För att säkerställa att all deponerad radioaktivitet mäts, främst i ett beredskapsläge, kan vattnet som passerat kolonnen omhändertas och mätas.
- Jod påverkas kraftigt av inaskning vid 240°C, upp till 40 % förluster erhålls för båda kolonntyperna. Viss förlust av jod fås redan vid inaskning vid 60°C. För övriga nuklider påvisar laboratorieförsöken inga större förluster vid inaskning.
- För att säkerställa en korrekt uppskattning av deponerat jod bör kolonnmaterialiet mätas blött, utan inaskning, eller endast torkas vid max 105°C innan mätning. Kalibreringar för denna geometri behöver tas fram. Då jonbytarmassorna behöver torkas eller inaskas för att de ska kunna långtidsförvaras ska det noteras att eventuellt innehåll av jod i den inaskade jonbytarmassan inte är representativ för totaldepositionen då en signifikant del av allt jod har förlorats vid inaskningen.
- Fältförsöken i Kista visar på en förlust av ^7Be vid inaskning enligt dagens metod upp till ca 20 %, ingen signifikant skillnad mellan de två olika kolonntyperna kan ses.
- För den jonbytarmassa av kombinationstyp (*MIX*) som undersökts fås kraftiga reaktioner vid inaskning vilket leder till överkokning och förlust av material samt risk för kontaminering av ugnen.

Kvarstående frågor

- Ett fullständigt robusthetstest behöver göras där större volymer nederbörd får passera kolonnerna. I detta arbete har försöken baserats på typisk nederbörd vid stationerna, och ingen vetskap finns om hur kolonnernas effektivitet påverkas av större volymer nederbörd. Detta kan genomföras genom att först låta ett regnvattenprov förstärkt med olika radionuklider och/eller grundämnen med naturlig sammansättning och därefter låta ett icke-förstärkt regnvatten passera kolonnen och ta reda på hur stor volym som kan passera utan att intressanta radionuklider konkurreras ut av matrisämnena som Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} och NO_3^- .
- Tester bör göras med nya alternativt ytterligare material i kolonnen för att omhänderta ämnen som passerar den nuvarande kolonnen, speciellt gäller detta ämne som ej förekommer i jonform.
- Andra jonbytarmassor av kombinationstyp kan undersökas, både med avseende på insamlingseffektivitet med även med avseende på reaktivitet vid inaskning.
- Det finns osäkerheter kring radioaktivitetens kemiska form i nederbörden jämfört med laboratorieförsöken med syntetiskt regnvatten förstärkt med relevanta

radionuklider och grundämnen med naturlig nuklidsammansättning. För att säkerställa att kunskap finns kring detta bör kemi gällande utsläpp i ett scenario vid en kärnvapendetonation samt vid en kärnkraftverksolycka studeras.

- Fullskaliga inaskningsförsök bör göras för att undersöka om en stegvis ökning av inaskningstemperaturen kan minska förlusterna av jod vid inaskningen.
- Ingen kunskap finns om hur mycket aktivitet som fastnar i tratten, se även bilaga 1. Alternativa material kan behöva utredas.

Referenser

- Aler 1956 Aler B., Björnstedt R., Edvarson K., Löw K., Radioactive fall-out from atomic weapon tests, Försvarets forskningsanstalt, Dnr 2582-2092.
- Bäverstam 1995 Bäverstam U., Stråldoser och markbeläggning i Sverige efter en stor kärnkraftolycka: en utredning utförd av SSI i samråd med SKI, SSI-rapport 95-32, ISSN 0282-4434.
- Borris 2016 Borris M., Österlund H., Marsalek J., Viklander M. 2016. Contribution of coarse particles from road surfaces to dissolved and particle-bound heavy metal loads in runoff: A laboratory leaching study with synthetic stormwater, *Science of the Total Environment*, 573 (2016) 212-221.
- Das 2010 Das N., Das R., Chaudhyry G.R., Das S.N. 2010. Chemical composition of precipitation at background level, *Atmospheric Research*, 95, 108-113.
- Edvarson 1957 A method for monthly collection of radioactive fallout, Försvarets forskningsanstalt, Dnr 2210-2097.
- IVL 2001 Nationell miljöövervakning av luft- och nederbördskemi 1997, 1998 och 1999, IVL Rapport B1420, 2001.
- Jonsson 2017 S. Jonsson och H. Ramebäck, *Validering av semi-empiriska kalibreringar för två HPGe-detektorer*, FOI-R 4574-SE
- Kobielska 2018 Kobielska P.A., Howarth A.J., Farha O. K., Nayak S. 2018. Metal-organic frameworks for heavy metal removal from water, *Coordination Chemistry Reviews*, 358, 92-107.
- Luca 2017 Luca V., Bianchi H.L., Allevatto F., Vaccaro J.O., Alvarado A., 2017. Low temperature pyrolysis of simulated spent anion exchange resins, *J. Environm. Chem. Engin.*, 5, 4165-4172.
- Lehto 2011 Jukka Lehto & Xiaolin Hou, *Chemistry and Analysis of Radionuclides – Laboratory Techniques and Methodology*, ISBN 978-3-527-32658-7, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011.
- OECD 2001 Using Thermodynamic sorption models for guiding radioelement distribution coefficient (Kd) investigations, a status report, OECD Nuclear Energy Agency, ISBN 92-64-18679-4 – No. 51883 2001
- Plenteda 2002 Plenteda R., 2002. A Monte Carlo Based Virtual Gamma Spectroscopy Laboratory. (Ph.D. Thesis) Universitätsbibliothek der Technischen Universität Wien, Austria.
- Ramebäck 2018 Ramebäck H., Söderström C., Granström M., Jonsson S., Kastlander J., Nylén T. and Ågren G., 2018. Measurements of ¹⁰⁶Ru in Sweden during the autumn 2017: gamma-ray spectrometric measurements of air filters, precipitation and soil samples, and *in situ* gamma-ray spectrometry measurement, submitted to *Applied Radiation and Isotopes*.
- SSM 2017 Översyn av beredskapszoner, SSM 2017:27

Sun 2018	Sun M.-Y., Chen D.-M. 2018. A porous Zn(II)-based metal-organic framework for highly selective and sensitive Fe ³⁺ ion detection in water, Polyhedron, 147, 80-85.
Söderström 2013	Söderström C., Meister M., Deposition av radionuklider, en utredning av metod för insamling av torr- och våtdeposition, FOI-R--3827--SE, ISSN 1650-1942
Söderström 2017	Söderström C., Kastlander J., Effektivitetskalibreringar av HPGe-detektorer vid FOI Kista, FOI-D--0796--SE
Türker 2012	Türker A. R. 2012. Separation, preconcentration and speciation of metal ions by solid phase extraction, Separation & Purification Reviews, 41:3, 169-206.
Vidmar 2005	Vidmar T. 2005. A Monte Carlo efficiency transfer code for gamma ray spectrometry, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res A., 550, 603-608
Welford 1958	Welford G. and Harley J., "A New Method for Collection of Fallout Material From Nuclear Detonations", HASL-42, pp 355-359, 1958
Wulfsberg 1991	Wulfsberg G., Principles of descriptive inorganic chemistry, 1991, University Science Books, USA, ISBN 0-935702-66-0

Bilaga 1. Prototyp för ursköljning av nederbördstratten

Bakgrund

I dag sker ingen rengöring av tratten innan byte av jonbytarkolonn varför insamlingsintervallet inte är entydigt bestämt. Torrdeponering, eller deponering i samband med små regnmängder kommer kunna ligga kvar i tratten till nästa nederbördsperiod och således associeras med en senare insamlingsperiod. För att få ett mer väl bestämt insamlingsintervall har en utrustning för ursköljning av tratten tagits fram. Den prototyp som tagits fram motsvarar en rengöringsgrad av tratten som vid ett lättare regnfall. Prototypen har monterats och testkörts vid filterstationen i Kista under perioden december 2017 - maj 2018.

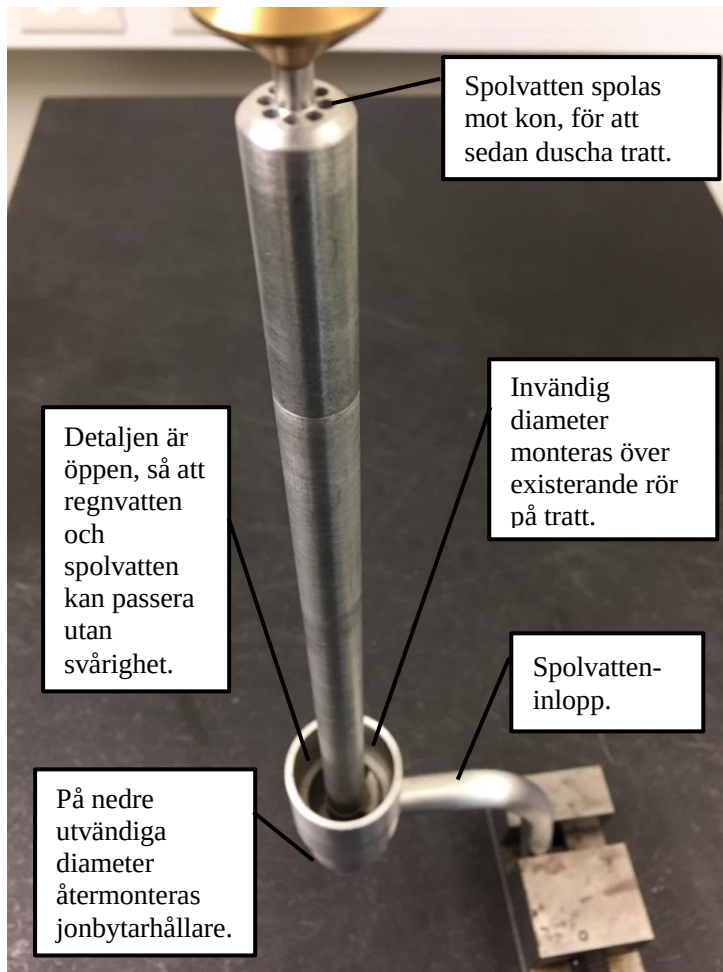
Begränsningar

Vid utveckling av prototypen har följande begränsningar beaktats:

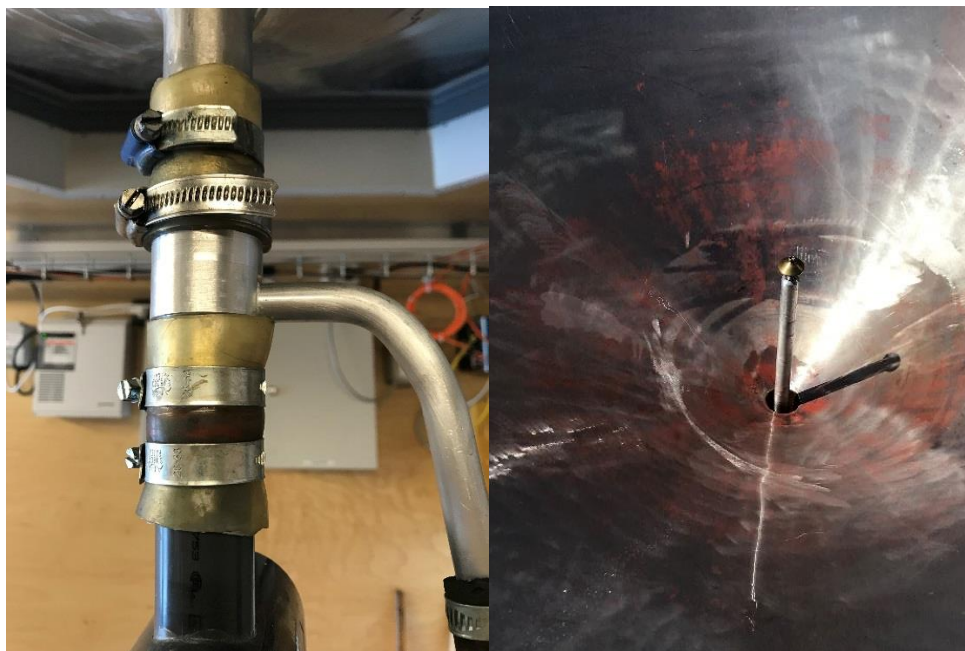
- Installation på befintlig station
Systemet ska vara möjligt att installera på befintliga luftfilterstationer utan större ombyggnader eller förändringar i infrastrukturen.
- Vattenåtgång
Inget rinnande vatten finns installerat vid stationerna och indragning av vatten är inte aktuellt, främst av kostnadsskäl. Vattenåtgången för ursköljningssystemet behöver därför hållas så låg som möjligt, en praktisk gräns sattes till 5 liter per sköljning. En begränsning av vattenmängden behövs också för att inte överskrida jonbytarmassans kapacitet och riskera ursköljning av nuklider som absorberats.
- Ingen manuell rengöring/skrubbning
Trattens storlek samt att den är monterad på stationens tak och därmed inte lättillgänglig innebär att rengöringen inte bör innehålla några manuella moment utan vara helt automatisk. Inga kemikalier för rengöring ska heller användas då dessa kan interferera med jonbytarmassans absorptionsförmåga.
- Automatik
Stationsoperatören besöker stationen endast en kort period de dagar filterbyte och byte av jonbytarkolonn utförs och ursköljningen måste anpassas så att inga extra väntetider tillkommer. Detta kan lösas genom en automatisk styrning av sköljningen.
- Säsongsanpassad
Tratten är av naturliga skäl exponerad för väder och vind och ursköljningsanordningen behöver anpassas så att den klarar av väderförhållandena på platsen. Speciellt gäller detta vinterförhållanden då risk för igenfrysning av systemet finns, särskilt i de nordligare delarna av landet.

Utformning och funktion

Den framtagna prototypen består av ett sprutmunstycke som monteras centralt i tratten, se Figur 13 och Figur 14. Munstycket är anpassat så att hela tratten besprutas då vatten pumpas nerifrån och ut genom munstycket.



Figur 13. Konstruktion av sköljningsutrustningen. Enheten monteras i utloppsröret från tratten så att sprutmunstycket sticker upp centralt, se även figur 14.



Figur 14. Sprutmunstycket är monterat på trattens utloppsrör (vänster) och sticker upp centralt ca 20 cm från trattens botten (höger). Höjden anpassas så att vattnet når över hela tratten vid sköljning.

Vattenförsörjningen till munstycket sker genom ett rör monterat centralt i avrinningsröret för tratten. Vattnet pumpas upp till munstycket med hjälp av en dränkbar pump. Pumpen kan styras av en timer så att sköljning sker automatiskt vid önskad tidpunkt.

Systemet är självtömmande eftersom röret är monterat vertikalt, detta minimerar risken för igenfrysning.

Andra alternativ som övervägdes var att montera en hålförsedd slang runt övre kanten av tratten, på samma sätt som en bevattningsslang, eller att ha ett eller flera utlopp i övre delen av tratten och spruta vatten trycksatt genom dessa för att få en virveffekt och därigenom spola hela tratten. Båda dessa alternativ kräver dock håltagning genom taket för vattenförsörjningen till systemet. Alternativet med en slang i överkant bedömdes också innebära en risk för igenfrysning då vatten kan bli stående i systemet.

Tillverknings- och materialkostnad

Kostnaderna per station för installation av detta system blir:

Materialkostnad: 8 000 kr

Tillverkningskostnad: 12000 kr

Installation: 10 000 kr

Ev. elektriker: 5 000 kr

Totalt: 35 000 kr

Utöver detta tillkommer resekostnader i samband med installationen. Installationen kan göras på en dag, men kräver då att grunddata och mått från stationen finns, då alla stationer är unika.

Testkörning

Den framtagna prototypen monterades vid stationen i Kista i slutet av december 2017 och har testkörts fram till maj 2018. Under perioden har vädret varierat medinterväder, -10°C och snö i början av året till sommarväder med 25 °C och sol i slutet av perioden.

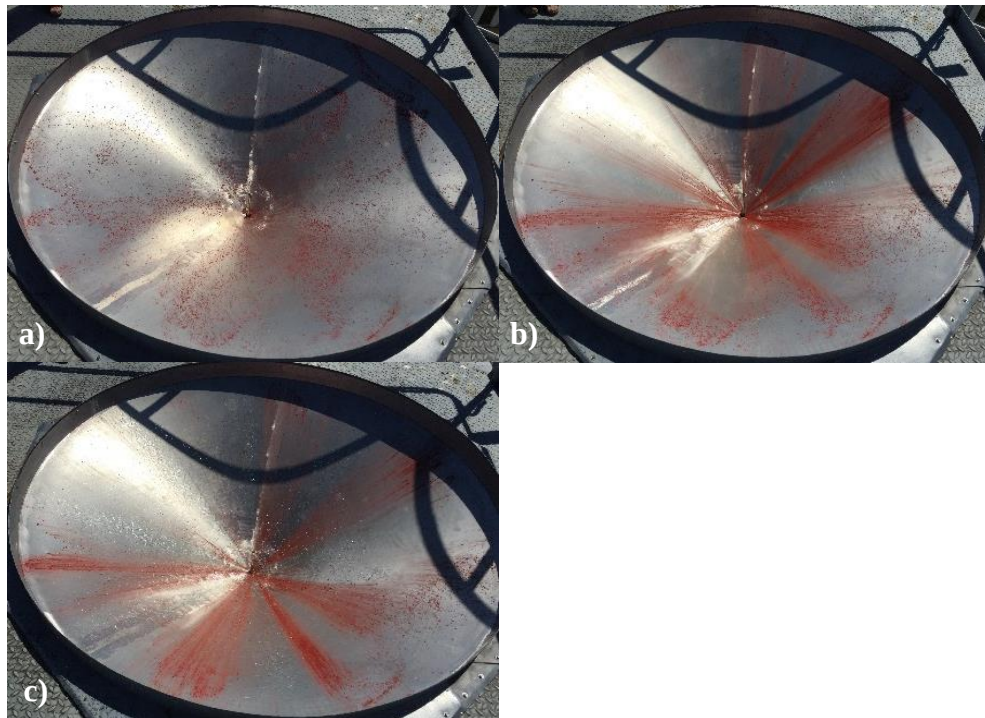
Den dränkbara pump som finns på stationen för tömning av nederbördstunnan har använts för sköljningen. Pumpen ställs i en hink som fylls med vatten. Strömförsörjningen till pumpen är kopplad till en timer som slår på pumpen automatiskt vid önskad tidpunkt, strax innan operatören brukar anlända till stationen och pumpen går till dess att hinken är tom. När operatören anländer till stationen är sköljningen klar och vattnet har runnit igenom jonbytarkolonnen. Operatören kan då byta jonbytarkolonn och återigen fylla upp hinken med vatten så att automatisk sköljning sker igen nästkommande vecka. Sköljning och passage genom jonbytarkolonnen av 5 liter vatten tar inte mer än 10 minuter och kan vid behov även startas av operatören på plats.

Vid försöken i Kista har tidigare nederbörd sparats och återanvänts för att skölja tratten.

Resultat av tester

Vid de tester som gjorts har en vattenmängd på ca 5 liter använts, detta motsvarar en nederbörd på drygt 1,5 mm. Pumpningen och den automatiska styrningen har fungerat väl under hela testperioden. Spolningsmekanismen blöter ner hela tratten, med något sämre täckning längs överkanten, en viss påverkan av vind kan ses.

För att undersöka hur deponerat material sköljs ner har tester med ett kalkpulver utförts. Ett rött kalkpulver fördelades på den torra trattytan varefter spolmekanismen testkördes först med 5 liter vatten och därefter med ytterligare 5 liter, se Figur 15.



Figur 15. Test av sköljningsutrustningen med rött kalkpulver. a) Innan sköljning b) Efter sköljning med 5 liter vatten c) Efter sköljning med 10 liter vatten

Pulvret blev inte helt jämnt fördelat på ytan utan klumpade ihop sig en del vilket syns i bilderna där dessa ansamlingar av pulver leder till att det bildas röda rännilar. I stort sett hela tratten blir blöt vid spolning och det pulver som är finfördelat sköljs med. Efter sköljning med 5 liter återstår en hel del av det pulver som klumpade ihop sig vid spridning, mycket av detta försvinner då tratten spolas med ytterligare 5 liter. En viss påverkan av vind kan dock ses i vattenspridningen. Generellt ses att vidhäftningen av pulvret vid tratten är ganska stor, det krävs mekanisk skrubbing för att få bort allt pulver. Det kan också ses vid normal användning att tratten efter en tid får en beläggning av sot och smuts som kräver skrubbing för att få bort. Sedan tidigare är det också känt att deponerade radionuklider kan ackumuleras i tratten. För att minska vidhäftningen finns några olika alternativ: att polera trattytan, att belägga tratten med ett annat material (ex. teflon) eller att helt byta material. Vid ett byte av material eller beläggning krävs dock att materialet är extremt vädertåligt, både vad gäller temperatur och fukt men också är UV-beständigt. Byte av trattmaterial kräver också en större påverkan på stationen och därmed en högre kostnad.

Försök med spolning av tratten har också skett vintertid vid -10°C och snö, se Figur 16. Spolningen fungerar bra och mycket av snön försvinner, dock inte allt. Den lilla mängden vatten som används kommer dock inte att kunna smälta all snö som ligger i tratten, för detta krävs större vattenmängder. I dagsläget värms tratten endast genom överskottsvärme från byggnaden för alla stationer utom Kiruna. I Kiruna sker uppvärmning genom värmeslingor monterade direkt på tratten. Detta kan vara ett alternativ även för andra stationer för att förhindra att det bildas ett snölager i tratten. Det har dock inte kontrollerats om den separata uppvärmningen är tillräcklig för att tillse att ingen snö blir liggande, vid kraftigt snöfall kommer troligtvis snön bli liggande ett tag innan den smälter ner.



Figur 16. Testsköljning av tratten under vinterförhållanden, övre bilden innan sköljning och nedre bilden efter sköljning med 5 liter vatten.

Den studie som utförts av jonbytarkolonnernas effektivitet visar på att knappt 10 % av den deponerade aktiviteten av ^{7}Be återfinns i det vatten som passerat jonbytarkolonnen. Detta innebär att det inte är lämpligt att använda det vatten som tidigare samlats in för sköljning av tratten, istället bör färskvatten användas för att säkerställa att korskontamination av prover inte fås, det gäller speciellt om depositionen varit eller förväntas bli hög. Vatten kommer då regelbundet att behöva transporteras till stationen, ca 20 liter per månad. Alternativt kan tillgång till rinnande vatten installeras på stationen men en sådan installation är inte enkel och troligtvis kostsam då de flesta stationerna ligger relativt långt från övrig bebyggelse.

Sammanfattning

- En prototyp för ursköljning av nederbördstratten vid de svenska filterstationerna har tagits fram.
- Utrustningen består av ett sprutmunstycke som monteras centralt i tratten. Vatten leds till munstycket genom ett rör monterat centralt i avrinningsröret för tratten. Den pump som används för att tömma regntunnan används för att pumpa upp vatten till munstycket. Pumpen är kopplad till en timer så att sköljning kan ske automatiskt vid önskad tidpunkt.
- Den framtagna prototypen kan monteras med minimal påverkan på tratten.
- Initialt har det vatten som redan passerat jonbytarkolonnen använts för sköljning av tratten. Då det framkommit att en viss del av aktiviteten i nederbörden passerar

kolonnen kan detta förfarande behöva ändras så att färskvatten används istället, speciellt vid en situation då ökad deposition förekommit eller är förväntad.

- I samband med installation av sköljningsutrustningen bör tratten rengöras noggrant. Periodisk större rengöring av tratten kan behövas, det skulle kunna läggas in som en del vid de servicebesök som görs vid stationen med några års mellanrum.
- Total kostnad för installation av sköljningsutrustningen vid stationen är ca 35 tkr, till detta tillkommer arbets- och resekostnad för installatören.

FOI är en huvudsakligen uppdragsfinansierad myndighet under Försvarsdepartementet. Kärnverksamheten är forskning, metod- och teknikutveckling till nytta för försvar och säkerhet. Organisationen har cirka 1000 anställda varav ungefär 800 är forskare. Detta gör organisationen till Sveriges största forskningsinstitut. FOI ger kunderna tillgång till ledande expertis inom ett stort antal tillämpningsområden såsom säkerhetspolitiska studier och analyser inom försvar och säkerhet, bedömning av olika typer av hot, system för ledning och hantering av kriser, skydd mot och hantering av farliga ämnen, IT-säkerhet och nya sensorers möjligheter.



FOI
Totalförsvarets forskningsinstitut
164 90 Stockholm

Tel: 08-55 50 30 00
Fax: 08-55 50 31 00

www.foi.se