



Leibniz Universität Hannover

Fakultät für Mathematik und Physik

Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

Bachelorarbeit

Ein Methodenvergleich zur ^{129}I Bestimmung in
Aerosolfiltern

Vorgelegt von: Andreas Moor

Matrikelnummer: 2777440

Abgegeben am

zum Erwerb des

Bachelor of Science

(Physik)

Erstprüfer: Prof. Dr. Clemens Walther

Betreuer: Dr. Abdelouahed Daraoui

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Methodenvergleich zur chemischen Aufbereitung von Aerosolproben vorgenommen. Aus den, in Langenhagen von Stationen des Deutschen Wetterdienstes (DWD), Hannover (Deutschland) genommenen, Luftfiltern wurden sowohl die ^{127}I -Konzentration, mittels Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), als auch das Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ mit Accelerator Mass Spectrometry (AMS) bestimmt. Weiterhin wurde aus den Daten beider Massenspektrometer die ^{129}I -Konzentration ermittelt. Dabei stand die Vergleichbarkeit der vorangegangenen Aufbereitungsmethoden im Vordergrund. Beide Methoden lieferten jeweils, in AMS-Targets gepresstes, Silberiodid als auch Aliquote der Absorptionslösungen für das ICP-MS. Zu diesem Zweck wurden monatliche Luftfilterproben im Gesamtumfang von fast zwei Jahren (März 2011 bis Dezember 2012) jeweils einer Veraschungsmethode und jeweils einer alkalischen Suspensionsmethode unterzogen. Nach Durchlaufen der jeweiligen Aufbereitungs- und Detektionsmethoden, wurden Unterschiede und Auswirkungen der zwei Methoden aufgezeigt. Die Ergebnisse indizieren, dass es einen nicht unwesentlichen Auswirkungen der Aufbereitungsmethode auf die Detektion von Iod in Luftfiltern gibt. Die Veraschungsmethode lieferte Isotopenverhältnisse von $2,05 \times 10^{-8}$ bis $2,32 \times 10^{-7}$, ^{127}I -Konzentration von $1,04 \text{ ng/m}^3$ bis $14,74 \text{ ng/m}^3$ und ^{129}I -Konzentration von $0,10 \text{ fg/m}^3$ bis $1,36 \text{ fg/m}^3$. Die alkalische Suspensionsmethode (Kochmethode) lieferte Isotopenverhältnisse von $3,06 \times 10^{-8}$ bis $3,58 \times 10^{-7}$, ^{127}I -Konzentration von $0,89 \text{ ng/m}^3$ bis $5,79 \text{ ng/m}^3$ und ^{129}I -Konzentration von $0,13 \text{ fg/m}^3$ bis $0,88 \text{ fg/m}^3$. Obgleich sich eine fundierte Empfehlung der Aufbereitungsmethode von Glasfaser Luftfiltern als schwierig erweist, lässt sich auf Basis der hier ermittelten Ergebnisse, die Veraschungsmethode als vorerst bessere Aufbereitungsmethode aussprechen. Gründe dafür sind der geringere Analytverlust beim Verbrennungsvorgang, was im Schnitt sowohl zu höheren ^{127}I -Konzentration als auch zu höheren ^{129}I -Konzentration führt. Zudem traten weniger bislang unerklärliche Komplikationen bei der ^{127}I -Messung auf (siehe Abschn. 6.2).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Eigenschaften, Vorkommen und Migration von Iod	5
2.1	Natürliches ^{129}I	6
2.2	Antropogenes ^{129}I	7
2.3	Migration von Iod durch die Umwelt	10
3	Probennahme und Material	11
3.1	Filteranlage	11
4	Experiment	13
4.1	Alkalische Suspensionsmethode/Kochen	13
4.2	Veraschungsmethode/Verbrennen	14
5	Isotopendetektion mit Massenspektrometrie	16
5.1	ICP-MS	16
5.1.1	Funktionsweise	16
5.1.2	Messvorbereitung und /-durchführung	19
5.2	AMS	20
5.2.1	Funktionsweise	20
5.2.2	Messvorbereitung und /-durchführung	23
6	Messergebnisse und Diskussion	24
6.1	Messergebnisse	24
6.2	Diskussion	30
7	Zusammenfassung und Ausblick	33
	Anhang	37
	Tabellenverzeichnis	43
	Abbildungsverzeichnis	43
	Literatur	43
	Abkürzungsverzeichnis	45
	Eigenständigkeitserklärung	46

1 Einleitung

Seit Anbeginn des nuklearen Zeitalters hat der Mensch die natürliche Häufigkeit von ^{129}I in der Umwelt nachhaltig verändert. Kernwaffentests, Reaktorunfälle und Wiederaufbereitungsanlagen steigerten das Isotopenverhältnis von ^{129}I zu dem stabilen ^{127}I Isotop in einigen Gebieten Nordeuropas um mehrere Dimensionen [Siehe Abschn. 2.2]. Hauptursache dafür sind die Wiederaufbereitungsanlagen in Sellafield (England) und La Hague (Frankreich), die ^{129}I in die Luft und ins Meerwasser freisetzen. Dort kann es sich in Seetang anreichern, aber auch, nach Verdunstung an der Meeresoberfläche, im gasförmigen Zustand über dem Festland wieder herabregnen [Siehe Abb. 2.3].

Iod wird vom Menschen hauptsächlich durch Nahrung und Trinkwasser sowie über die Atmung aufgenommen. Im Körper reichert es sich zum größten Teil in der Schilddrüse an und ist dort für die Bildung der wichtigen Hormone T_3 und T_4 verantwortlich [Füger et al., 2002]. Da der menschliche Körper nicht zwischen stabilem Iod und radioaktivem Iod unterscheidet, werden gegebenenfalls auch radioaktive Iodisotope in der Schilddrüse angereichert und erhöhen im Falle von bspw. ^{131}I (mit einer Halbwertszeit von 8 Tagen) das Krebsrisiko. Das ^{129}I Isotop hat eine Halbwertszeit von 15,7 Millionen Jahren. Es ist also sinnvoll die Migration dieses Radionuklids durch die Umwelt zu verfolgen. Die Verfolgung von ^{129}I als dauerhaften Tracer durch unterschiedliche Umweltkompartimente bietet die Möglichkeit den langfristigen Einfluss des Menschen auf die Umwelt zu beobachten [Fabryka-Martin et al., 1985]. Die Wissenschaft bietet dazu eine Vielfalt von analytischen Methoden um die verschiedenen Iodisotope aus Boden-, Wasser- und Luftproben zu vermessen. Diese Arbeit wird sich auf die Bestimmung von ^{127}I - und ^{129}I -Konzentrationen in Aerosolfiltern (Luftproben) beschränken. Vorher muss allerdings eine chemische Aufbereitung stattfinden, auf die im Weiteren näher eingegangen wird.

Diese Arbeit gibt eine kurze Einführung in die Eigenschaften von Iod, einige seiner Isotope und seine Speziationen in der Umwelt. Anschließend werden die erwähnten Aufbereitungsmethoden (alkalische Suspensionsmethode und Veraschungsmethode) ausführlich beschrieben. Nach einer kurzen Vorstellung der Massenspektrometer für die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ Verhältnisse mit AMS, sowie die ^{127}I Konzentration mit ICP-MS, werden die jeweiligen Ergebnisse vorgestellt und im Bezug auf die Vergleichbarkeit der Aufbereitungsmethoden diskutiert.

2 Eigenschaften, Vorkommen und Migration von Iod

Ozeane enthalten mit 99 % den dominanten Teil des Iodvorkommens und stellen damit auch den Iodversorger der ozeanische Atmosphäre dar [Whitehead, 1984].

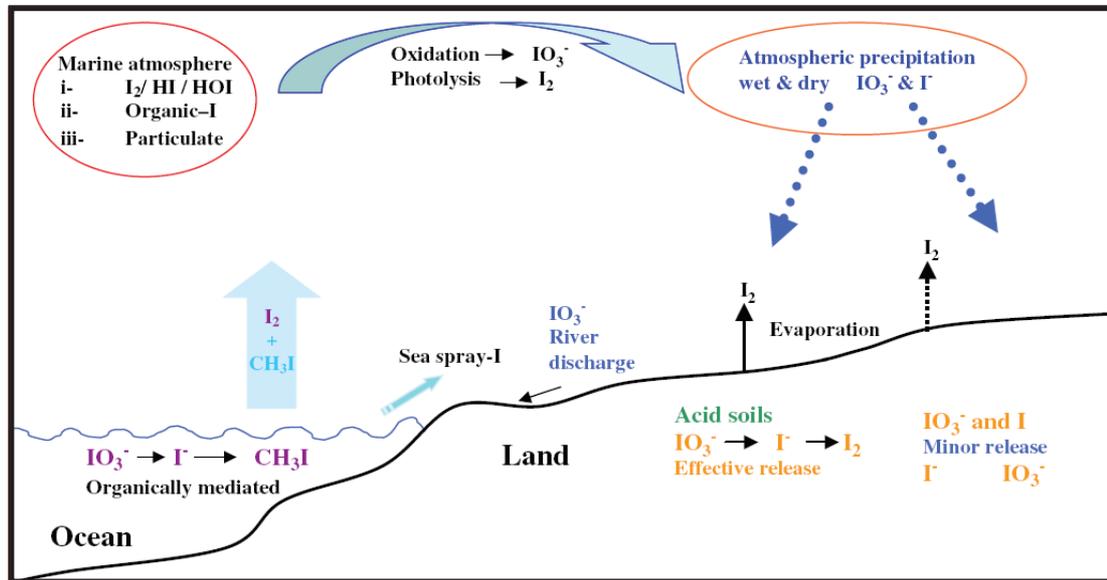


Abbildung 1: Iodtransfer aus den Ozeanen zum Festland [Aldahan et al., 2006].

Die Abbildung 1 zeigt wie Iod in unterschiedlichen Formen aus dem Ozean zum Festland gelangt. Dabei können die flüchtigen Iodspezies bspw. durch photochemische Oxidation von Iodid zu Iodat in die Atmosphäre gelangen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit von *Direkt Sea Spray*, welches das Iod direkt an Land trägt. Iod wird also in Form von Iodid, Iodat und Methyljodid über die Atmosphäre an Land getragen und kann dort gegebenenfalls herabregnen oder sich aerosolgebunden absetzen [Daraoui, 2010].

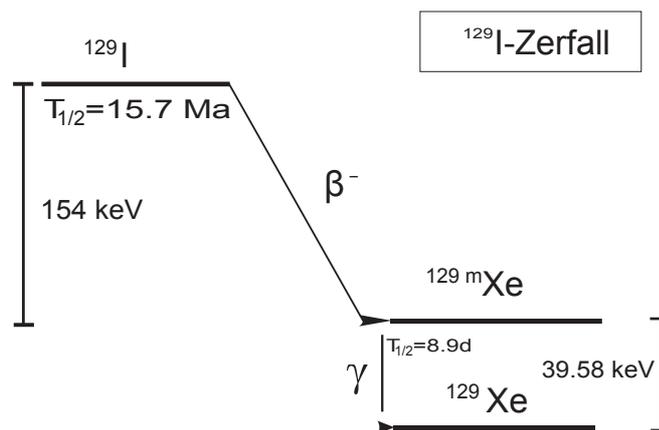
Um mit der Migration von Iod und seinen verschiedenen Formen vertrauter zu werden, führt die folgende Tabelle Iod mit seinen verschiedenen Oxidationsstufen, chemischen Spezies, die entsprechende Bezeichnung und Eigenschaften, sowie Löslichkeit und Flüchtigkeit, auf. Weiterhin sollen damit im experimentellen Teil die chemischen Aufbereitungsmethoden besser nachvollzogen werden:

Tabelle 1: Chemische Eigenschaften von Iod.

Oxidationsstufe	chem. Spezies	Name	Eigenschaften
-1	HI	Iodwasserstoffsäure	wenig flüchtig
-1	I^-	anorganische Iodide	flüchtig, gut wasserlöslich
-1	CH_3I	organische Iodide	flüchtig
0	I_2	elementares Iod	flüchtig
1	HOI	Hypiodige Säure	flüchtig, unbeständig
5	HIO_3	Iodsäure	-
5	IO_3^-	Iodate	wenig flüchtig
7	HIO_4	Periodsäure	-
7	IO_4^-	Periodate	wenig flüchtig

2.1 Natürliches ^{129}I

Neben dem einzigen stabilen Iodisotop ^{127}I und seinen zahlreichen kurzlebigen Isotopen, wie beispielsweise ^{125}I mit einer Halbwertszeit von 59,4 Tagen oder ^{131}I mit einer Halbwertszeit von 8 Tagen, besitzt das seltene Halogen Iod auch ein langlebiges Radionuklid, ^{129}I .

Abbildung 2: Zerfallsreihe von ^{129}I

^{129}I zerfällt mit 15,7 Millionen Jahren Halbwertszeit zu metastabilem $^{129\text{m}}\text{Xe}$ über einen β^- -Zerfall, wobei etwa 154 keV an Energie frei wird. Nach etwa 8 Tagen zerfällt es über einen γ -Zerfall zu ^{129}Xe . Dabei werden nochmals $39,58 \text{ keV}$

frei.

Mit einer Halbwertszeit von 15,7 Millionen Jahren gilt dieses nicht mehr als primordial. Vor der Nutzbarmachung der Kernenergie wurde ^{129}I durch lediglich zwei natürliche Prozesse erzeugt:

- Wechselwirkung von Xenon mit kosmischer Strahlung. Diese Spallationsreaktion in der Stratosphäre macht ^{129}I zu einem kosmogenen Radionuklid [Michel, 1999]. Die Produktionsrate dieses Effektes wurde von T.P. Kohman und R.R. Edwards auf 5 mg/a geschätzt [Kohman and Edwards, 1966], was über Multiplikation mit der mittleren Lebensdauer ($T_{1/2}/\ln 2$) zu rund 120 kg an freiem ^{129}I in der Atmo-, Bio und Hydrosphäre führt. Dies ist allein die Menge aus der Spallationsreaktion mit Xenon [Fabryka-Martin, 1984].
- Spontanspaltung von ^{238}U mit einem ^{129}I Ausbeuteanteil von 0,03 %. Das so in der Erdkruste erzeugte ^{129}I wird zum größten Teil durch Vulkanismus und zum anderen durch Verwitterung in die Umweltkompartimente getragen und fügt neben 1,2 kg aus Spontanspaltung von ^{238}U in den Weltmeeren, weitere 142 kg freies ^{129}I zur Atmo-, Bio- und Hydrosphäre hinzu [Fabryka-Martin, 1984].

In der Summe ergibt das rund 263 kg freies ^{129}I in der Atmosphäre, Biosphäre und Hydrosphäre also in den für den Menschen relevanten Umweltkompartimenten. Diese Menge entspricht einer Aktivität von rund 1,7 TBq. Im Vergleich dazu sind geschätzt weitere 50 000 kg ^{129}I d.h. rund 327 TBq in der Lithosphäre der Erde eingeschlossen. Diese erreichen den Menschen nicht und werden für unsere Zwecke nicht betrachtet [Fabryka-Martin, 1984].

2.2 Antropogenes ^{129}I

Wie bereits erwähnt, hat sich das natürliche $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ Verhältnis seit Anbeginn des nuklearen Zeitalters in einigen Gebieten Europas um mehrere Dimensionen erhöht. Antropogenes, also von Menschen erzeugtes ^{129}I wird bei der Spaltung von ^{235}U und ^{239}Pu (mit thermischen Neutronen) mit Spaultausbeuten von 0,74 % und 1,6 % erzeugt [England and Rider, 1994]. Das natürliche Gleichgewicht des genannten Isotopenverhältnisses wurde von Modellrechnungen auf $0,04 \times 10^{-12}$ bis $3,0 \times 10^{-12}$ bestimmt [Fabryka-Martin et al., 1985]. Tatsächliche Messungen dieses Verhältnisses ergaben natürliche Gleichgewichtsverhältnisse von $1,5 \times 10^{-12}$ für die marine Hydrosphäre und $0,2 \times 10^{-12}$ für die terrestrische Biosphäre [Moran et al., 1998]. Jüngste Messungen des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ Verhältnisses von Seewässern der Nordsee und des englischen Kanals, die die Aufbereitungsanlagen Sellafield und La Hague umgeben, ergaben Isotopenverhältnisse von 4×10^{-9} bis 3×10^{-6} also mindestens drei Dimensionen höher als das kalkulierte Gleichgewichtsverhältnis [Michel et al., 2012]. Es gibt drei wesentliche antropogene Quellen, die ^{129}I als Spaltprodukt in die Umwelt tragen und somit das natürliche Gleichgewicht, ausgedrückt durch das Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ beeinflussen:

- Reaktorunfälle:
Der Reaktorunfall in Tschernobyl 1986 setzte etwa 1,7 kg an ^{129}I frei. Das

entspricht einer zusätzlichen Aktivität von 11 GBq [Straume et al., 1996]. Beim Reaktorunfall von Fukushima im März 2011 wird eine totale Freisetzung von ^{129}I in Atmo- und Hydrosphäre auf 8,06 GBq also 1,2 kg geschätzt [Hou et al., 2013]. Es gab natürlich diverse andere Reaktorunfälle. Hier sollen allerdings nur der bekannteste und der aktuellste Unfall erwähnt werden.

- Militärische Nutzung der Kernenergie:
Seit 1945 (erste oberirdische Zündung einer Atombombe) wurden zwischen 43 kg und 150 kg ^{129}I freigesetzt, was einer Aktivität zwischen 0,28 TBq und 0,98 TBq entspricht [Chamberlain, 2004].
- Wiederaufbereitungsanlagen:
 ^{129}I wird in Wiederaufbereitungsanlagen aus dem Plutonium-Uranium Recovery by Extraction (PUREX)-Verfahren freigesetzt. Dieses Verfahren dient dazu aus abgebrannten Brennstäben durch physikalisch-chemische Prozesse verwendbares ^{235}U und ^{239}Pu zu gewinnen. Dabei wird unter anderen Spaltprodukten auch ^{129}I frei. Aufgrund seiner flüchtigen Eigenschaften wird dieses nicht vollständig zurückgehalten und in die Atmo- und Hydrosphäre entlassen.

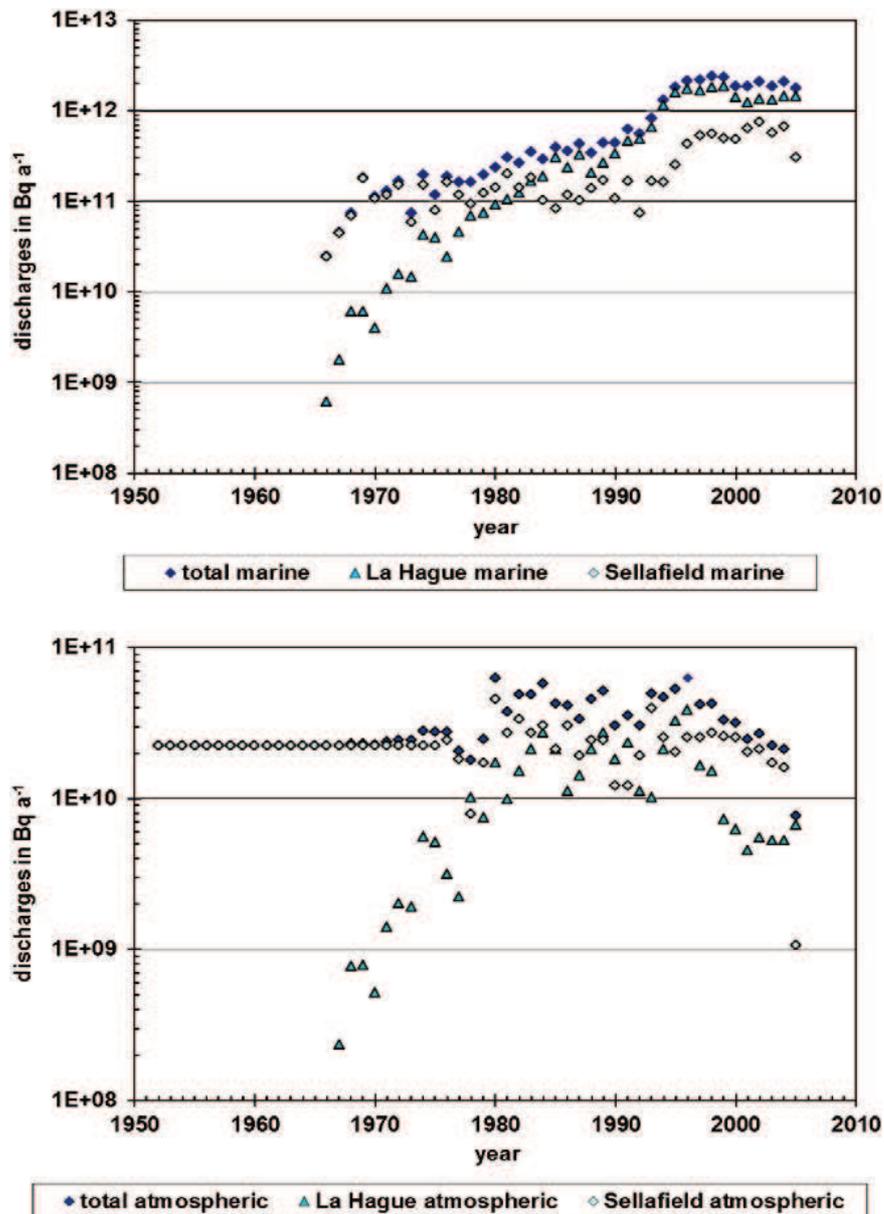


Abbildung 3: Oben: Jährliche ^{129}I Emission in Hydrosphäre. Unten: Jährliche ^{129}I Emission in Atmosphäre [Michel et al., 2012].

Ursprünglich zur Anreicherung von waffenfähigen Spaltmaterial, dienen heute Wiederaufbereitungsanlagen zum Recyclen von verbrauchten Brennelementen aus Kernkraftwerken. Dabei stehen zwei Anlagen im Vordergrund. Seit Inbetriebnahme der Anlage Sellafield (England) 1951, wurden bis ins Jahr 2005 aus Sellafield 140 kg ^{129}I , also 0,9 TBq in die Atmosphäre und 1380 kg ^{129}I mit 9,0 TBq in die Hydrosphäre der Irischen See entlassen. Aus La Hague (Frankreich) waren es von 1966 bis 2005 69 kg ^{129}I mit 0,45 TBq in die Atmosphäre und 3330 kg mit 21,8 TBq in die Hydrosphäre des Englischen Kanals [Michel et al., 2012].

2.3 Migration von Iod durch die Umwelt

Das natürlich entstehende ^{129}I durchläuft vermischt mit dem stabilen ^{127}I -Isotop einen globalen Iodkreislauf. Dieser Kreislauf (des Iods) wurde unter anderen von Fabryka-Martin mit dem linearen Umweltkompartimentmodell beschrieben [Fabryka-Martin, 1984].

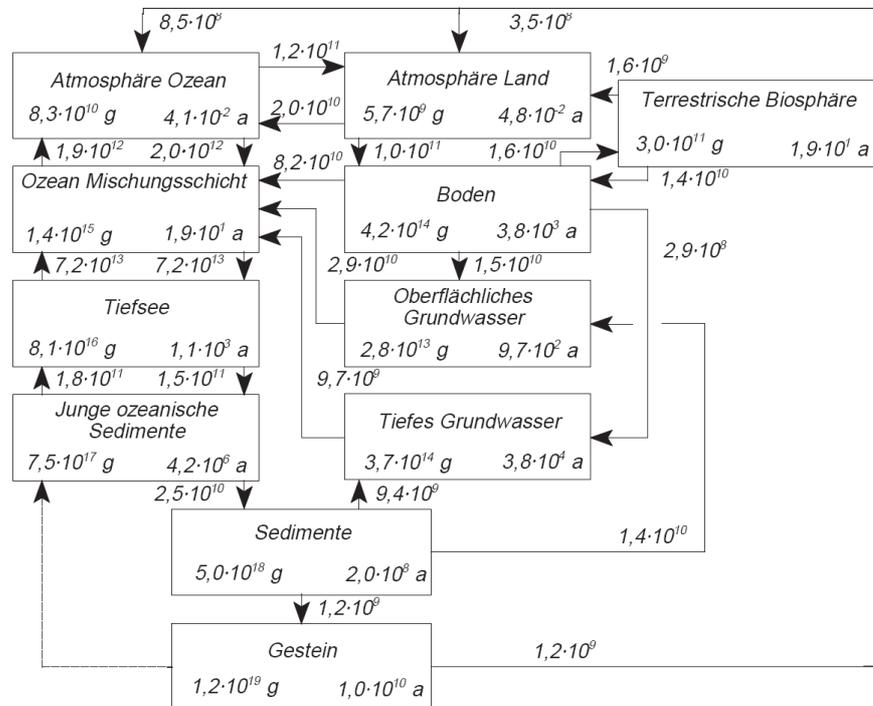


Abbildung 4: Kompartimentmodell von Iodflüssen in der Umwelt: Flussangabe zwischen Kompartimenten in g/a [Fabryka-Martin, 1984] also Gramm pro Jahr.

Da anthropogenes ^{129}I noch nicht so viel Zeit hatte sich mit dem stabilen Iod zu vermischen und den Iodkreislauf zu durchlaufen, erwartet man höhere $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ Verhältnisse in Bodenproben und in den oberen Ozeanschichten [Schmidt, 1998].

Folgerung

Man sieht also, dass Iod mobil ist. Es bewegt sich durch Umweltkompartimente, aus denen der Mensch seine Nahrung (Böden), seine Luft und sein Trinkwasser bezieht. Obgleich die langfristigen Folgen von erhöhten $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ Verhältnissen noch nicht klar sind, ist der Mensch für eine Erhöhung dieses Verhältnisses um mehrere Dimensionen verantwortlich. Die besagte Ungewissheit über die langfristigen Folgen rechtfertigt allein die Überwachung und Dokumentation der ^{129}I Konzentrationen und Migrationen durch die Umwelt. Dazu sind Probenaufbereitungsmethoden und Messmethoden erforderlich, die in dieser Arbeit näher unter die Lupe genommen werden.

3 Probennahme und Material

3.1 Filteranlage

Als Folge der Entwicklung anthropogener ^{129}I -Quellen, unter anderem der Tschernobyl-Unfall, wurde ein internationales Überwachungssystem aktiv, welches Emissionen von γ - und β -Strahlern detektieren und bewerten soll.

Die in dieser Arbeit untersuchten Aerosolproben stammen von einer der vielen Messtationen dieses Überwachungssystems und dienen als Vorfilter. Näheres zu dem Integriertes Mess- und Informationssystem (IMIS) ist auf Internetseiten des Bundesamtes für Strahlenschutz nachzulesen [BfS, 2013].

Wie bereits erwähnt, sollen ^{127}I -Konzentrationen und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse aus Aerosolfiltern bestimmt werden, um die Umweltkontamination durch ^{129}I zu bestimmen und seine Migration durch die Umwelt (in diesem Fall Norddeutschland) zu überwachen.



Abbildung 5: Iod-Falle

Dazu wurde eine Iodfalle des DWD in Langenhagen (Hannover) verwendet, die Baugleich der auf in Abbildung 5 ist. Der Durchsatz an Luftvolumen, welches wöchentlich vom Betreiber notiert wurde, betrug von April 2011 bis Dezember 2012 zwischen etwa $1\,400\text{ m}^3$ und $2\,400\text{ m}^3$ monatlich. Die hier untersuchten Glasfaserfilter (Durchmesser: 47 mm) dienen als erste Filterstufe der Iodfalle und wurden auf Anfrage ans Institut für Radioökologie und Strahlenschutz (IRS) Hannover geschickt, da sie sonst entsorgt worden wären. Ihre monatlichen Gesamtmassen (Filteraustausch) lagen zwischen 1,0 g und 1,9 g. Die Menge, die schließlich für die jeweiligen Aufbereitungsmethoden herangezogen wurde, betrug jeweils zwischen 0,18 g und 0,46 g also immer etwa ein Viertel um eventuell die Aufbereitung einer Probe zu wiederholen zu können.

Die ^{129}I -Isotope liegen gebunden an Aerosolpartikeln mit Durchmessern von $0,1\ \mu\text{m}$ bis $0,8\ \mu\text{m}$ vor. Dabei können alle in der Tabelle 1 aufgeführten Bindungen des Radionuklids auftreten [Heckel, 2008]. Außerdem kann Iod und seine unterschiedlichen Spezies gasförmig die Falle durchlaufen. Das in der Abbildung 6 aufgeführte Schema zeigt den Aufbau einer Iodfalle, wie sie zur Probennahme für diese Arbeit verwendet wurde.

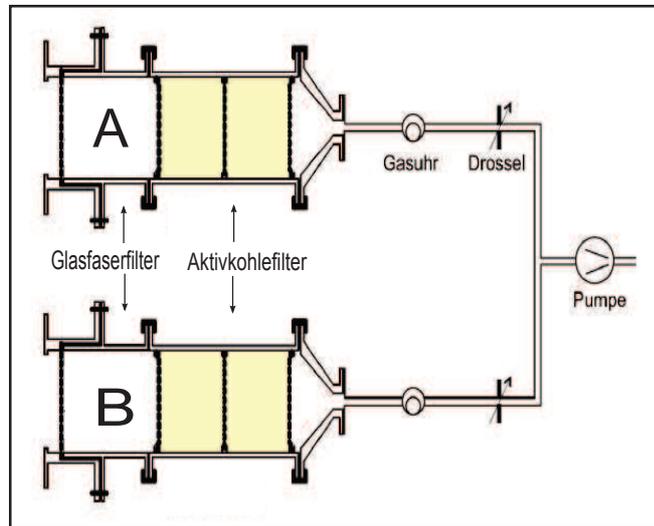


Abbildung 6: Schema: Iodfalle nach [Heckel, 2008]

Die zur Aufbereitung verwendeten Glasfaserfilter, dienten einer ersten Filterstufe (links im Bild aus den zwei Patronen entnommen) und wurden dieser Arbeit zur Verfügung gestellt. Der weitere Filterprozess kann in [Heckel, 2008] nachgelesen werden.

4 Experiment

4.1 Alkalische Suspensionsmethode/Kochen

Im folgenden wird die gängige Methode zur chemischen Aufbereitung von Aerosolfiltern erläutert:

- Zunächst werden die zu kochenden Aerosolfilter gewogen und in ein Becherglas mit etwa 50 mL destilliertem Wasser aufgefüllt. Anschließend werden 5 mL Natronlauge (NaOH, 7 M), 0,6 mL Natriumhydrogensulfit (NaHSO_3 , 1 M) und 100 μL ^{125}I -Lösung als Ausbeute-Tracer dazugegeben.
- Anschließend werden die Filter in der Absorptionslösung, abgedeckt und bei schwacher Hitze für etwa 90 Minuten gekocht.
- Nach 90 Minuten ist der Filter fast vollständig in der Lösung zerfallen. Die Flüssigkeit wird einige Minuten in Eis abgekühlt und dann mit einem Wittschen-Topf abfiltriert.
- Im Folgenden werden alle genommenen Aliquote und Zugaben zur Absorptionslösung gewogen. Nach dem ersten Wiegen der Gesamtlösung werden 4 mL Ausbeutealiquot genommen und die Aktivität mittels eines Borlochdetektors (γ -Spektrometer) mit einem 4 mL Standard (mit 100 μL ^{125}I -Tracer, der nicht durch den Kochvorgang gegangen ist) verglichen.
- Weiterhin werden 2 mL ICP-MS Aliquot abpipettiert um den ^{127}I -Anteil in der Probe zu bestimmen. Das Aliquot wird mit 3 mL destilliertem Wasser aufgefüllt.
- Der Restlösung werden 100 μL Woodward-Iod (WWI)-Lösung und zur Neutralisierung 3 mL konzentrierte Salpetersäure zugegeben.
- Nach weiterer kürzerer Kühlung wird das Filtrat in einen Scheidetrichter mit 2 mL Natriumnitrit (NaNO_2 , 1 M) und 20 mL Chloroform (CHCl_3) gegossen und geschüttelt.
Die folgenden Schritte sind Extraktionsprozesse um das Iod von evt. anderen Verbindungen aus dem Filtrat zu trennen. Dabei setzt sich die organische Phase (rosafarben) unten im Scheidetrichter ab und wird von dort in einen Erlenmeyerkolben gelassen.
- Nachdem die verbleibende wässrige Phase ordnungsgemäß entsorgt wurde, wird der Scheidetrichter mit 30 mL H_2O , 0,1 mL NaOH 7 M und 0,6 mL NaHSO_3 1 M gefüllt, die organische Phase wieder zugegeben und geschüttelt. Dieser Prozess dient dazu das Iod wieder aus der organischen Phase zu extrahieren (Re-Extraktion).
- Dann trennt sich der Trichterinhalt wieder in zwei Phasen auf. Die untere (Chloroform) Phase wird entsorgt.
Die obere Phase wird in ein Zentrifugalglas mit 0,4 mL Silbernitrat (AgNO_3 , 0,1 M) und 0,2 mL Salpetersäure (HNO_3 65 %) gelassen.

- Das Silberiodid (AgI) setzt sich nach dem Zentrifugieren am Boden ab (gelb-farben), wird mit einem Wittschen-Topf auf einen feinen Filter abfiltriert und zum Trocknen (Ofen bei ca. 60°C) gestellt.

Das Silberiodid dieser Methode wird nach dem Trocknen genauso in AMS-Targets gepresst, wie bei der Veraschungsmethode 4.2 und wird ausführlicher im Abschnitt 5.2.2 erläutert. Diese Aufbereitungsmethode wurde von [Daraoui, 2010] und [Szidat, 2000] bereits nach [Gäbler and Heumann, 1993] beschrieben und durchgeführt. Das obere Vorgehen ist eine angepasste Version deren Arbeit. Alle Proben, mit Gewicht und Ausbeuten finden sich im Anhang 7 wieder.

4.2 Veraschungsmethode/Verbrennen

Ursprünglich wurde die oben beschriebene alkalische Suspensionsmethode [4.1] zur chemischen Aufbereitung von Aerosolproben herangezogen. Wie bereits erwähnt, soll diese Arbeit zwei verschiedene Methoden mit ihren Ergebnissen gegenüberstellen. Deshalb wurde für die Aerosolfilter eine Methode verwendet, die für gewöhnlich bei Feststoffen (bspw. Böden) herangezogen wird. Die folgende Abbildung zeigt den Grundaufbau der Verbrennungsanlage:

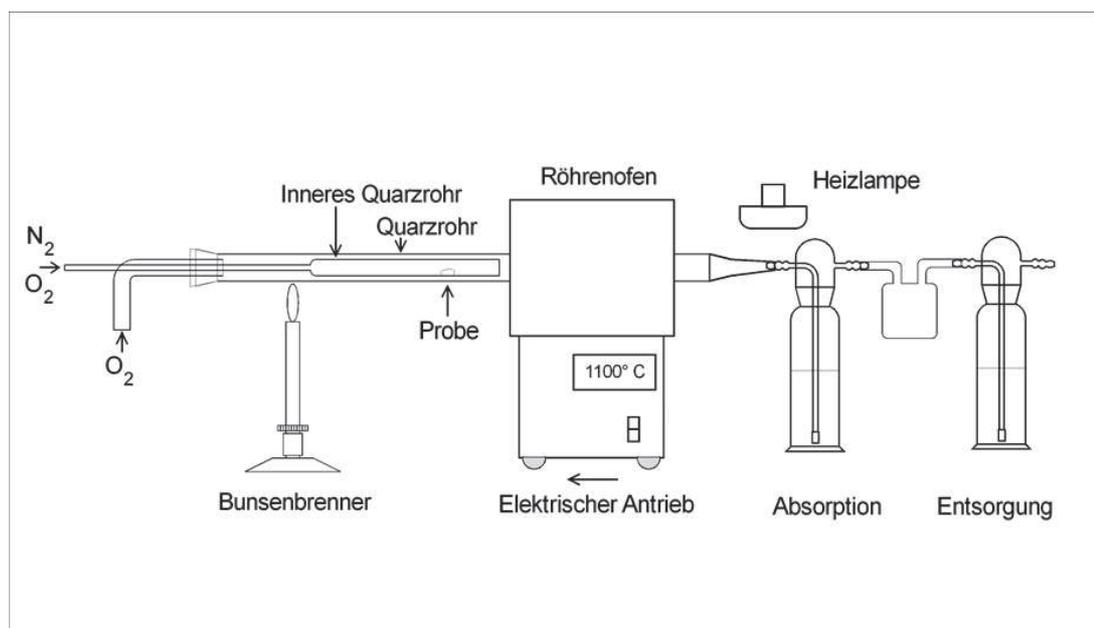


Abbildung 7: Schematischer Aufbau der Veraschungsapparatur nach [Daraoui, 2010]

- Zunächst wird die Filterprobe gewogen, zerkleinert, in eine Porzellanschale gelegt und mit $100\ \mu\text{L}$ ^{125}I -Lösung als Tracer versehen.
- Anschließend wird die Absorptionslösung aufgesetzt. Dazu werden auf 50 mL destilliertes Wasser (H_2O) 6 mL Ammoniumbisulfithydrat (92 %, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 1 M) und 0,4 mL Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH 25 %) gegeben.
- Die Apparatur besteht, wie in Abbildung 7 gezeigt, aus einem geschlossenen System. Die Porzellanschale mit der markierten Filterprobe wird in

das innere Quarzrohr gelegt, welches in das äußere Quarzrohr geschoben wird. Das innere Quarzrohr ist mit einem Stickstoff- und Sauerstoffzugang (N_2, O_2) versehen, das äußere mit einem Sauerstoffzugang (O_2). Das äußere Quarzrohr führt durch den Ofen, der auf rund $1100\text{ }^\circ\text{C}$ betrieben wird.

- Der Ofen wird periodisch durch einen Motor über die Probe geschoben. Auf der anderen Seite werden die Verbrennungsprodukte in die Absorptionslösung geleitet. Restgase, die nicht von der Absorptionslösung aufgenommen werden, werden zur Entsorgung abgepumpt. Die Heizlampe, sowie der Bunsenbrenner dienen der Verdampfung von eventuellen Kondensationen innerhalb des geschlossenen Systems.
- Beim Verbrennen wird unter anderem elementares Iod (I_2) frei. Dieses wird in der alkalischen Lösung (Absorptionslösung) zu Iodid (I^-) reduziert. Die Ausbeutebestimmung erfolgt über den Vergleich der ^{125}I -Traceraktivität in der Absorptionslösung (aus den markierten, verbrannten Filtern) mit einer zuvor aufgesetzten Standardabsorptionslösung. Diese ist dieselbe Absorptionslösung wie oben, allerdings mit $100\text{ }\mu\text{L}$ ^{125}I -Lösung, die nicht den Verbrennungsprozess durchlaufen hat. Die Aktivität wird mit einem γ -Spektrometer aufgenommen.
- Anschließend werden 10 mL Probenaliquot für die ^{127}I -Detektion mit dem ICP-MS entnommen.
- Der verbleibenden Absorptionslösung wurden $100\text{ }\mu\text{L}$ WWI-Lösung hinzugegeben. Um daraus Silberiodid (AgI) auszufällen, werden zusätzlich $200\text{ }\mu\text{L}$ konzentrierter Salpetersäure (65% , HNO_3) zugegeben um die Lösung vom Alkalischen zurück ins Saure zu überführen. Dann kommen noch $400\text{ }\mu\text{L}$ Silbernitrat-Lösung (AgNO_3 , $0,1\text{ M}$) hinzu um letztendlich Silberiodid auszufällen. Dies macht sich durch eine gelbliche Färbung der Lösung bemerkbar.
- Die Lösung wurde dann wahlweise entweder stehen gelassen oder in einer Zentrifuge geschleudert, sodass sich das Silberiodid am Boden absetzt. Zum Schluss wurde die Lösung über einen Wittschen-Topf abfiltriert und das auf dem Filter zurückgebliebene Silberiodid zum Trocknen gestellt.

Das weitere Vorgehen zum Pressen des Silberiodid in AMS-Targets wird im Abschnitt 5.2.2 erläutert. Alle Proben, mit Gewicht und Ausbeuten finden sich im Anhang 7 wieder.

5 Isotopendetektion mit Massenspektrometrie

5.1 ICP-MS

5.1.1 Funktionsweise

Um die ^{127}I -Konzentration in den Aerosolfiltern zu bestimmen wird die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma herangezogen. Ihre Nachweisgrenze reicht bis in den $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich also den parts per billion (ppb)-Bereich und macht somit die Detektion des, in den Proben ohnehin niedrig konzentrierten, ^{127}I erst möglich. Das ICP-MS besteht, wie jedes andere Massenspektrometer, aus einer Einlassvorrichtung, einem Ionisationssystem, einem Separator und einem Detektor. Im folgenden werden diese Bereiche speziell im Bezug auf das verwendete ICP-MS erläutert.

Einlasssystem

Das flüssige Probenaliquot wird pneumatisch über eine Einlasspumpe zum sogenannten Zerstäuber transportiert, der die Flüssigkeit in ein Aerosol überführt. Dabei wird ein Meinhard-Zerstäuber verwendet, bestehend aus einer Glaskapillare, die das flüssige Aliquot über Druckluft zum, außerhalb der Kapillare strömenden, Trägergas transportiert. Dieses vermischt sich mit dem etappenweise angesaugten Probenaliquot und bildet ein Aerosol, welches weiter in die Sprühkammer geleitet wird.

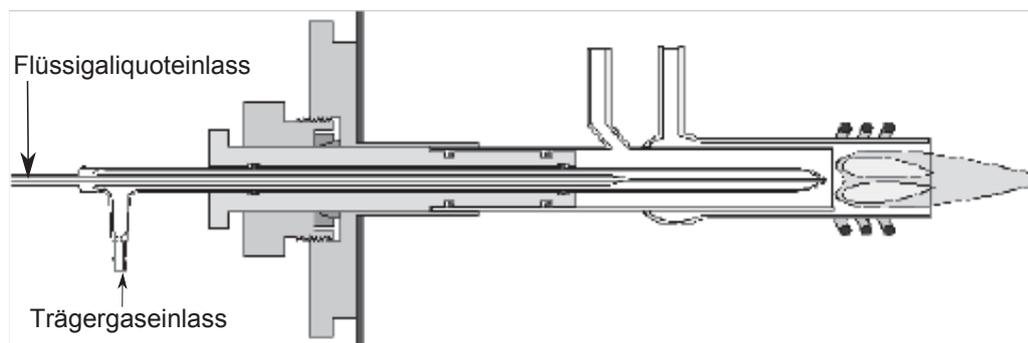


Abbildung 8: Zerstäuber mit Plasmafackel (rechts)[www.spetec.de, 2013].

Ionisation

Die Ionisation des zugeführten Aerosols erfolgt mit einer Plasmafackel, die Temperaturen bis zu 10 000 K erreichen kann. Die Plasmafackel besteht aus drei ineinander verbauten Quarzrohren. Das Ende des äußersten Rohres wird von einer Induktionsspule umgeben, die mit Wechselspannungen von bis zu 40 MHz betrieben wird. Das zweite innere Quarzrohr führt Argongas, auch Plasmagas genannt, da es das Plasma am Leben erhält.

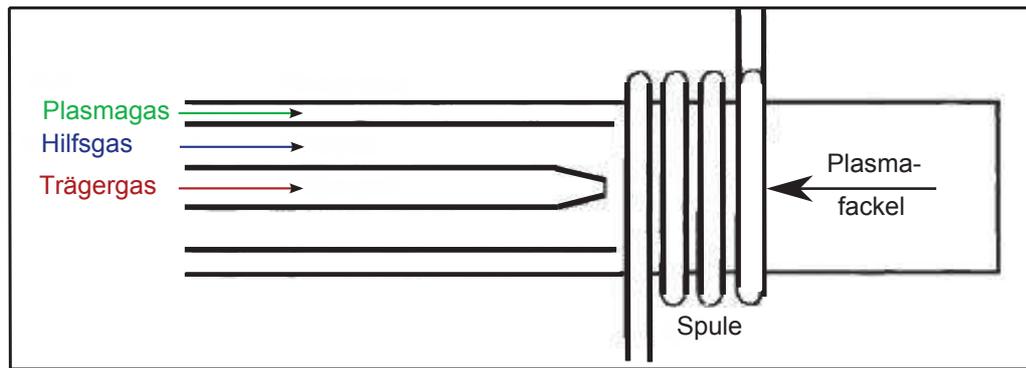


Abbildung 9: Schema der Plasmaentwicklung und Injektion [www.download.e-bookshelf.de].

Nun wird zwischen das äußerste und nächst innere Rohr besagtes Argongas kontinuierlich eingeführt und tangential in den Bereich der Induktionsspule gelenkt. Ein Teslafunke versorgt das Argon, sowie das hochfrequent wechselnde Feld der Spule mit ersten Ladungsträgern, die daraufhin stark und abwechselnd in wechselnde Richtungen beschleunigt (Wechselspannung (AC)) werden. Stöße mit den Argonatomen setzen weitere Elektronen frei und hinterlassen Argonionen, die ebenfalls im Wechselfeld in jeweils unterschiedliche Richtungen beschleunigt werden.

Der Widerstand der Ionen und Elektronen gegen die ständigen Richtungswechsel, sowie die Stoßionisation sind Ursache für extreme Temperaturen. Nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen weiterer Ionisation von Argonatomen und Rekombination ein.

Das innerste Quarzrohr führt das Trägergas, in dem auch das Aerosol enthalten ist. Über dieses Rohr wird das Probenaerosol ins Plasma injiziert. Dort wird es atomisiert und durch weitere Stoßionisation ionisiert. Zwischen dem mittleren Quarzrohr und dem innersten Trägergasrohr kann Hilfsgas eingeführt werden um ggf. zu verhindern, dass das Plasma im Bereich der Spule sich bis zum Trägergasrohr (Injektionsrohr) ausbreitet und es beschädigt.

Die Ionen werden weiterhin in ein sog. Interface geführt, das sie aus dem Atmosphärendruck über ein Vorvakuum in das Hochvakuum zieht, wo die Separation nach Masse zu Ladung stattfindet.

Separation

Bevor die Separation nach dem Masse zu Ladung (m/q)-Verhältnis stattfindet, durchlaufen die Ionen die sog. Ionenoptik, welche die geladenen Teilchen um eine Metallplatte herum zum Separator leitet. Dabei werden neutrale Teilchen nicht von der Ionenoptik erfasst, treffen auf die Metallplatte und werden somit herausgefiltert. Nun werden die Ionen in den Separator gelenkt. Dieser Quadrupol besteht aus vier parallel zueinander verlaufenden Metallstäben, die jeweils mit Gleichspannung betrieben werden und zusätzlich mit einer hochfrequenten Wechselspannung überlagert sind. Die Ionen verlaufen auf stabilen oder instabilen Spiralbahnen zwischen den Quadrupolstäben in Richtung Detektor (Siehe Abbildung 10).

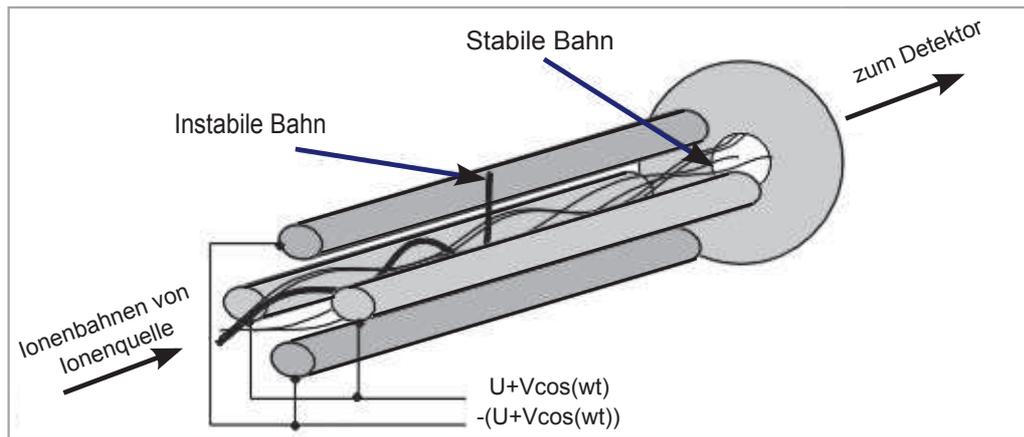


Abbildung 10: Exemplarischer Quadrupol mit Gleich- und Wechselspannungsversorgung [www.uni-muenster.de].

Ob die Bahn eines Ions mit einem bestimmten m/q -Verhältnis stabil oder instabil ist, hängt von der Wahl der Wechselspannung im Bezug auf die Gleichspannung ab.

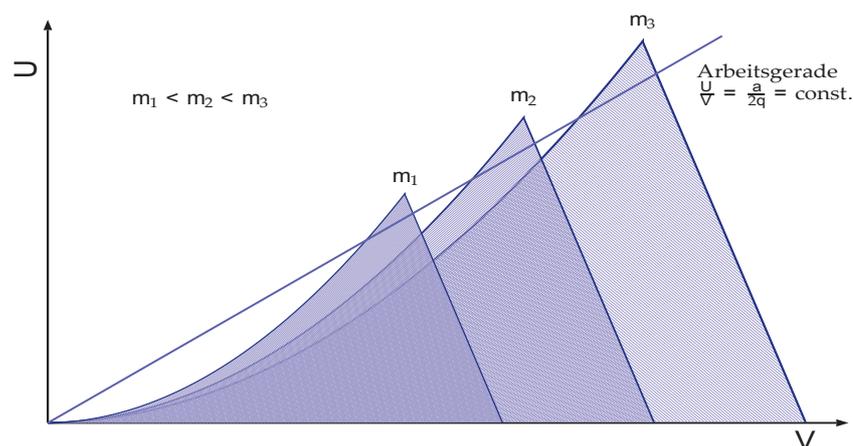


Abbildung 11: Stabilitätsdiagramm mit Gleichspannung U (x -Achse) und Wechselspannung V (y -Achse) [www.semibyte.de].

In Abbildung 11 ist exemplarisch ein Stabilitätsdiagramm aufgetragen. Je nach Wahl des Verhältnisses der Gleichspannungs- $a \sim U$ und Wechselspannungskomponente $q \sim V$, wobei U für die Gleichspannung und V für die Wechselspannung steht, wird eingestellt welches Ion mit welcher Masse in einer stabilen Bahn den Quadrupol durchquert. Alle anderen Massen prallen gegen die Stäbe oder werden hinaus katapultiert. Durch Anpassung der jeweiligen Spannungen lassen sich somit ganze Massenbereiche scannen, wobei die Spitzen der Stabilitätsbereiche anzustreben sind um schmale, gut aufgelöste Detektionspeaks für die jeweiligen Ionenmassen zu erhalten.

Detektion

Nachdem wir einen geeigneten Massenbereich für bspw. ^{127}I durch Variation der Versorgungsspannungen des Quadrupols gewählt haben, fliegen die gewünschten

Ionen auf stabilen Spiralbahnen aus dem Separator zum Detektor. Hierfür wird ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) verwendet. Die selektierten Ionen treffen auf eine Konversionsdynode und schlagen Elektronen aus ihr heraus. Diese werden weiter beschleunigt und treffen auf eine weitere Dynode, wobei pro Elektron wieder mehrere Elektronen frei werden. Dieser Prozess wird ein paar Mal wiederholt bis die resultierende Elektronenlawine auf das Auffanggitter trifft und damit ein Spannungssignal erzeugt. Die Stärke des Signals ist somit ein Maß für die Häufigkeit der Einschläge von bspw. ^{127}I -Isotopen und gestatten präzise Konzentrationsmessungen.

5.1.2 Messvorbereitung und /-durchführung

Ehe die ^{127}I -Konzentration in den Aliquoten bestimmt werden kann, muss eine Kalibrierung am ICP-MS vorgenommen werden. Dazu werden zunächst acht Standardlösungen, bekannter ^{127}I -Konzentration mit dem ICP-MS vermessen. Die Konzentrationen dieser Standards liegen bei 0,2 ppb bis 7,5 ppb.

Um die Verlässlichkeit der Ergebnisse zu steigern und um einen eventuellen *Memory-Effekt* (Schwankungen der Messergebnisse durch gerätinterne Ablagerungen) zu vermeiden, wird nach jeder Probe Salpetersäure (HNO_3 , 2%), sowie Tetrametylammoniumhydroxid (TMAH) durch das Einlasssystem in das ICP-MS gepumpt. Dies soll die Einlassschläuche von eventuellen Rückständen reinigen. Das TMAH dient als eine Art Blank, der den Hintergrund des ICP-MS aufnehmen soll.

Weiterhin werden laufend neben den ^{127}I -Zählraten, die ^{129}Xe -Zählraten (spurenweise im Argongas vorhanden) sowie die ^{132}Xe -Zählraten aufgenommen um das $^{127}\text{I}/^{129}\text{Xe}$ -Verhältnis und das $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ -Verhältnis zu überwachen. Angenommen die Nachweiswahrscheinlichkeit von ^{127}I schwankt im selben Maße, wie die von ^{129}Xe , so wird sich $^{127}\text{I}/^{129}\text{Xe}$ -Verhältnis nur geringfügig ändern, womit evt. Matrix-Effekte großteils kompensiert wird.

Jede Probe wird sechs mal durch das ICP-MS gemessen. Der Mittelwert dieser sechs Messungen wird zur weiteren Auswertung herangezogen.

5.2 AMS

Zur Bestimmung des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses wurde der Tandy-Beschleuniger in dem ETH/PSI-Labor für Ionenstrahlphysik in Zürich verwendet. Dort werden Proben seit 2005 unter anderem für die ^{129}I Konzentrationsbestimmung herangezogen. Da das ^{129}I -Isotop einen äußerst geringen Anteil im Verhältnis zu ^{127}I hat, eignet sich das AMS hervorragend dazu $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse von 10^{-10} bis 10^{-15} zu detektieren.

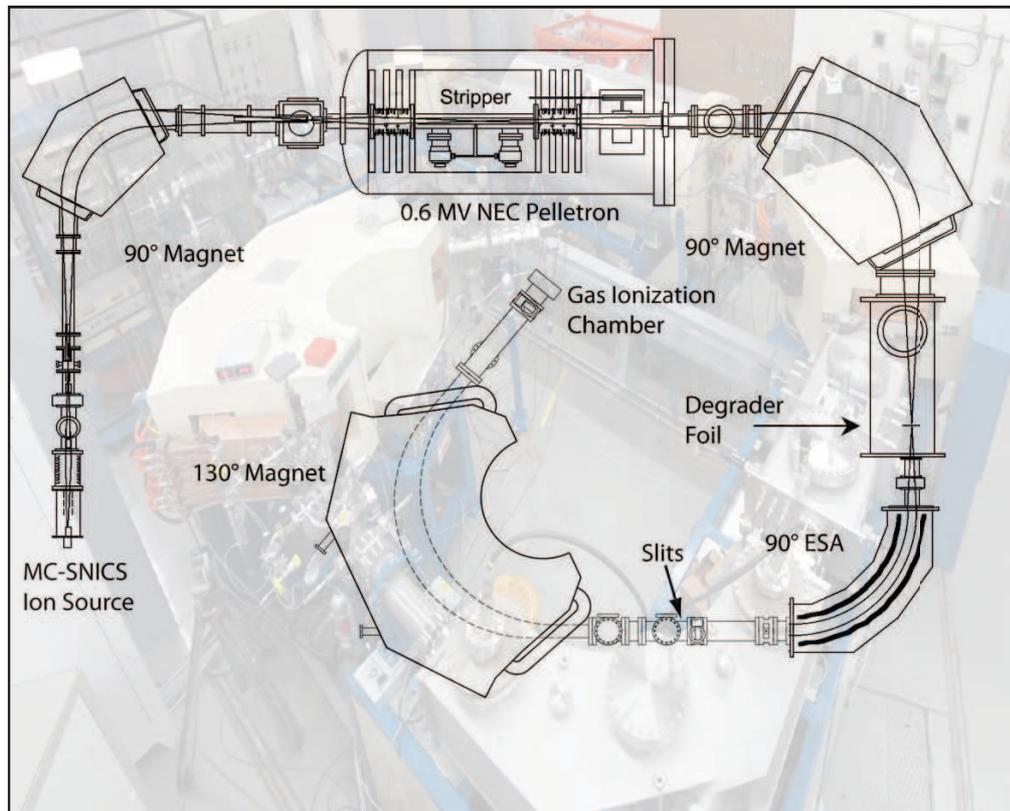


Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines AMS.

5.2.1 Funktionsweise

Wie auch das ICP-MS, wird hier die Funktion des AMS über seine Bestandteile beschrieben.

Einlasssystem

Die, zuvor in AMS-Targets gepressten, Silberiodidproben [Abschn. 5.2.2] werden hierbei in einem Probenrad befestigt. Dieses hat insgesamt 40 Positionen und kann innerhalb kurzer Zeit von einer Position auf die nächste drehen. Es lassen sich also relativ viele Proben nacheinander durchmessen.

Ionisation

Hierzu wird eine Cäsium-Sputter-Ionenquelle verwendet, bei der Cäsium in einem Ofen auf etwa 100°C erhitzt wird. Der entstandene Cäsiumdampf breitet sich im

Raum (unter Hochvakuum also $\sim 10^{-7}$ mbar) aus. Dann kondensiert er teilweise auf einer gekühlten Kathode, wo sich auch das Target mit dem Silberiodid befindet. Ein anderer Teil des Dampfes setzt sich auf dem geheizten Ionisator selbst ab (meist Wolfram oder Tantal) und wird dort mit etwa 1000°C ionisiert.

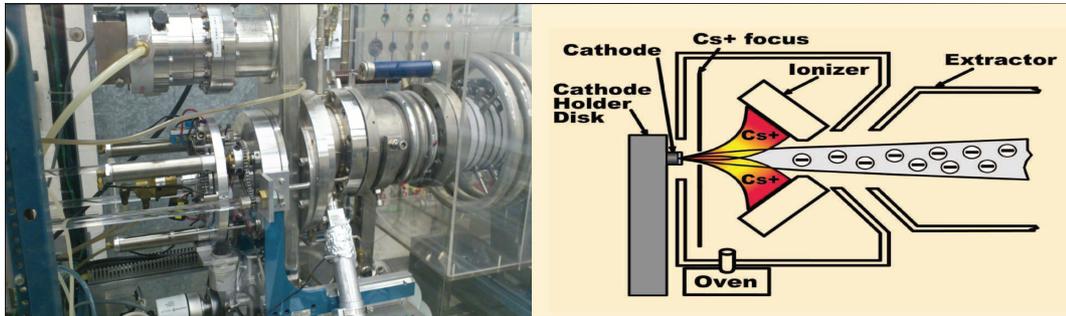


Abbildung 13: Links: Bild des Einlass- und Ionisationssystems. Rechts: Schema einer Cäsium-Sputter-Ionenquelle [www.pelletron.com].

Die positiven Cäsiumionen werden zur gekühlten Kathode beschleunigt, wo sie auf das Target treffen. Die aus dem Target somit herausgelösten Atome oder Ionen nehmen zusätzlich Elektronen aus der kondensierten Cäsiumschicht auf und werden als negative Ionen unter Hochspannung (bis zu 60 kV) zum ersten Separator beschleunigt. Es werden nur stabile negative Ionen bei dieser Ionisationsquelle weitergeleitet (erste Quasi-Separation).

1. Separation

Hierbei werden mehrere Separationsstufen durchlaufen, angefangen mit einem niederenergetischen Magnetsektorfeld:

Aus der Ionenquelle kommen Ionen unterschiedlicher Geschwindigkeiten abhängig von der angelegten Spannung

$$\frac{1}{2}mv^2 = qV \quad (1)$$

wobei q die Ladung, m die Masse, v die Geschwindigkeit der Teilchen und V die anliegende Spannung ist.

Der Magnetsektor lenkt über die Zentripetalkraft, kompensiert von der Lorentzkraft, Ionen auf Bahnen abhängig von ihrem m/q -Verhältnis. Durch Einsetzen von Gl. 1 ergibt sich

$$\frac{mv^2}{r} = Bqv \quad \implies \quad \frac{m}{q} = \frac{B^2 r^2}{2V} \quad (2)$$

Somit lassen sich im zweiten Filterverfahren die ^{129}I und ^{127}I m/q -Verhältnisse über Variation von Spannung V und Magnetfeld B einstellen und separieren. Dabei ist r der Umlenkradius der Ionen.

Der ^{127}I -Ionenstrom wird gepulst in Faradaybecher gelenkt, währenddessen der ^{129}I -Ionenstrom das Pelletron durchläuft. Das Auffangen der ^{127}I -Ionen dient der späteren Transmissionsbestimmung durch das Pelletron.

Pelletron

Im *Tandy*-Beschleuniger finden zweierlei Dinge statt:

Zum einen werden die negativen Ionen mit einem Pelletron-System beschleunigt. Dabei dienen mechanisch betriebene Ketten als Ladungstransporter zur Bereitstellung der Hochspannung (siehe Abb. 14). Diese Beschleunigerspannung kann bis zu 600 kV betragen.

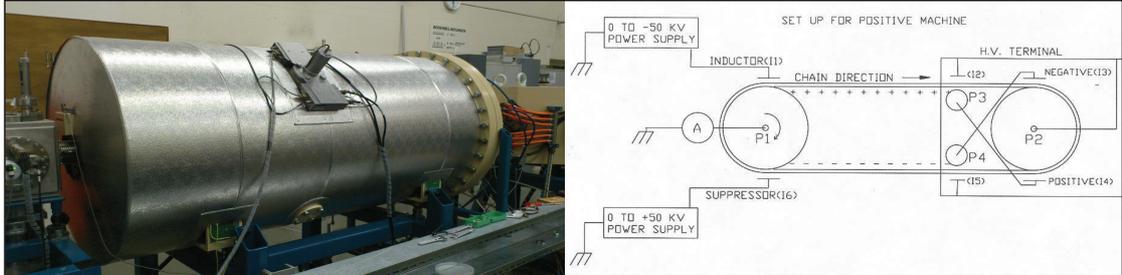


Abbildung 14: Links: *Tandy*-Beschleunigers. Rechts: Schema des Pelletronbeschleunigers. Kein Stripper-Gas eingezeichnet [jrm.phys.ksu.edu].

Zum anderen enthält der Beschleuniger ein sog. *Stripper*-Gas (meist Helium oder Argon). Der Ionenstrahl passiert das Edelgas und verliert durch Stöße seine Elektronen, womit sich die negativen Ionen zu positiven Ionen umladen (hierbei zum Ladungszustand +2 mit Heliumgas). Gleichzeitig werden eventuell verbliebene Molekül-Ionen (positiv oder negativ) aufgespalten. Anschließend wird der positive Ionenstrahl weiter beschleunigt und in das Hochenergiemagnetsektorfeld überführt.

2. Separation

Hinter dem Beschleuniger findet eine weitere Separation mit einem doppelfokussierenden Sektorfeld statt, bestehend aus einem Hochenergiemagnetsektor und dahinter einem Elektrostatischen Analysator (ESA). Zunächst findet eine weitere Impulsfilterung statt: Dabei werden Ionen, die nicht die gewünschte Ladung tragen nach Gl.2 ausselektiert. Außerdem wird erneut das ^{127}I -Isotop gemessen um die Transmission zu bestimmen.

Da es bei einfach fokussierenden Sektorfeldern zu Energiedispersionen kommt, die die Auflösung begrenzen, wird mit Hinterschaltung eines weiteren Sektorfeldes diese Energiedispersion kompensiert. Die Ionen kommen mit leicht unterschiedlichen kinetischen Energien aus dem Magnetsektorfeld. Der ESA sortiert diese nach kinetischer Energie. Damit werden Ionen verschiedener kinetischer Energien auf bestimmte Kreisbahnen gelenkt.

$$\frac{m v^2}{r} = q e E \quad \implies \quad r = \frac{2 E_{kin}}{q e E} \quad (3)$$

Dabei ist e die Elementarladung, E das elektrische Feld des ESA und E_{kin} die kinetische Energie. Die Sektorfelder fokussieren also die gewünschten Ionen unterschiedlicher kinetischer Energien auf einen Punkt. Außerdem lässt sich durch

die richtige Geometrie eine Richtungsfokussierung vornehmen, womit die Ionen weiter zum Detektor gelangen. Vorher wird noch ein weiteres Magnetsektorfeld durchlaufen.

Detektion

Die Detektion der nun sauber getrennten Ionenstrahlen von ^{129}I und ^{127}I erfolgt durch eine Ionisationskammer. Die Ionen fliegen in die Kammer und erzeugen darin freie Ladungsträger, die zur Anode beschleunigt werden. Das resultierende elektrische Signal ist charakteristisch für verschiedene Isotope. Wie beim Fingerabdruck lassen sich so relative Intensitäten und bei der Auswertung auch die Isotopenverhältnisse von den betrachteten Isotopen feststellen.

5.2.2 Messvorbereitung und /-durchführung

Bevor das AMS Isotopenverhältnisse ausgeben kann, müssen die aufbereiteten Proben in Form von Silberiodid in entsprechende Targets gepresst werden. Dazu wird das getrocknete Silberiodid vom Filter abgekratzt, gewogen und mit Silberpulver gemischt. 1 mg Silberiodid wird im Mischungsverhältnis von 1 : 4 bis 1 : 6 mit Silberpulver gemischt. Die Mischung wird in das Target gefüllt und nach Zugabe von etwas Titanpulver als Verschlussmittel gepresst.

Beim AMS werden die Targets im Probenrad befestigt. Dieses enthält, neben den zu messenden Proben, Blanks um den Gerätehintergrund zu erfassen und Standards zur Quantifizierung der Messungen. Nachdem das Hochvakuum von etwa $\sim 10^{-7}$ mbar hergestellt wurde, beginnen die Messungen.

6 Messergebnisse und Diskussion

Hier wird zunächst die Rechnung der aufgetragenen Iod-Messwerte erläutert und anschließend die Werte selbst hinsichtlich der Vergleichbarkeit zwischen den chemischen Aufbereitungsmethoden der rohen Glasfilter vorgestellt und bewertet.

6.1 Messergebnisse

¹²⁷I-Kennzahl

In den Messergebnissen der ICP-MS für die ¹²⁷I-Konzentration sind die individuellen Verdünnungen der entnommenen Aliquote aus beiden Aufbereitungsmethoden bereits berücksichtigt (siehe Anhang 7). Zunächst wird die Konzentration aus dem ICP-MS mit dem Symbol C_{ICP} mit der Menge der Absorptionslösung m_{Lsg} ohne WWI multipliziert. Dies ist die Absorptionslösung nach Abzug des ICP-MS-Aliquotes, sowie des Aliquotes zur Ausbeutebestimmung. Die entsprechende Unsicherheit wird auf der rechten Seite der jeweiligen Formeln aufgeführt.

$$C_{ICP} \cdot m_{Lsg} = m_{127I} \quad u_{rel.}(m_{127I}) = \sqrt{u_{rel.}^2(C_{ICP}) + u_{rel.}^2(m_{Lsg})} \quad (4)$$

Das Resultat ist der Ausfällungsanteil des Iod aus der Absorptionslösung (m_{127I}). Dieses wird anschließend über

$$\frac{m_{127I}}{m_{Lsg}} \cdot \frac{m_{Lsg.Ges.}}{Y_{Ausb.}} = m_{127Ikorr.} \quad (5)$$

$$u_{rel.}(m_{127Ikorr.}) = \sqrt{u_{rel.}^2(m_{127I}) + u_{rel.}^2(Y_{Ausb.}) + u_{rel.}^2(m_{Lsg}) + u_{rel.}^2(m_{Lsg.Ges.})} \quad (6)$$

auf die Ausbeute korrigiert, die nach der chemischen Aufbereitung bestimmt wurde (siehe Abschnitt 4), wobei $Y_{Ausb.}$ die Tracerausbeute und $m_{Lsg.Ges.}$ die gesamte Absorptionslösung ist, also ohne ICP-MS-Aliquotabzüge oder abgezogene Aliquote zur Ausbeutebestimmung. Zuletzt wird die ¹²⁷I-Konzentration pro m³ Luft mit

$$\frac{m_{127Ikorr.}}{D_{Luft}} = C_{127I[g/m^3]} \quad u_{rel.}(C_{127I[g/m^3]}) = \sqrt{u_{rel.}^2(m_{127Ikorr.}) + u_{rel.}^2(D_{Luft})} \quad (7)$$

bestimmt. D_{Luft} ist der Luftdurchsatz im Monat. Die entsprechende relative Unsicherheit findet sich auf der rechten Seite.

¹²⁹I-Kennzahl

Die finalen Ergebnisse der AMS beinhalten Korrekturen durch die institutseigenen Blanks (ETH-Zürich). Diese werden vorgenommen um den Maschinenhintergrund zu korrigieren. Um die ¹²⁹I-Konzentration und das ¹²⁹I/¹²⁷I-Verhältnis zu erhalten, welche im Weiteren aufgeführt sind, müssen die AMS-Daten weiteren Korrekturen unterzogen werden. Zum einen muss das zugegebene WWI

berücksichtigt werden. Weiterhin müssen die Konzentrationen in den Blanks abgezogen werden, die bei den jeweiligen Aufbereitungsmethoden zusätzlich verbrannt und gekocht wurden.

$$m_{127\text{I}} + m_{\text{WWI}} = m_{127\text{I,ges.}} \quad u_{\text{abs.}}(m_{127\text{I,ges.}}) = \sqrt{u_{\text{abs.}}^2(m_{127\text{I}}) + u_{\text{abs.}}^2(m_{\text{WWI}})} \quad (8)$$

Dabei ist $m_{127\text{I}}$ die bereits vorhandene Menge an ^{127}I , die in obiger Methode ermittelt wurde. m_{WWI} ist die Menge an WWI und ergibt sich aus der Konzentration des WWI multipliziert mit der Menge an WWI-Lösung. Die WWI-Konzentrationen sind dem Anhang 7 zu entnehmen. Die Unsicherheiten der oberen Mengen in Gl.8 sind absolute Unsicherheiten.

Nun werden die AMS Ergebnisse ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse) herangezogen und liefern über

$$\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} = \frac{n_{129}}{n_{127}} = \frac{M_{127\text{I}}}{M_{129\text{I}}} \cdot \frac{m_{129\text{I}}}{m_{127\text{I,ges.}}} \quad (9)$$

die absolute Menge an ^{129}I . Da die AMS-Ergebnisse Stoffmengenangaben ($n_{129}; n_{127}$) sind, ist obige Multiplikation mit molaren Massenverhältnissen ($\frac{M_{127\text{I}}}{M_{129\text{I}}}$) notwendig. Auflösen nach $m_{129\text{I}}$ ergibt

$$\frac{M_{129\text{I}}}{M_{127\text{I}}} \cdot \frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \cdot m_{127\text{I,ges.}} = m_{129\text{I}} \quad (10)$$

Die relative Unsicherheit zur ^{129}I Menge in Gl.10 wird folgendermaßen ermittelt:

$$\sqrt{u_{\text{rel.}}^2(m_{127\text{I,ges.}}) + u_{\text{rel.}}^2(\text{AMS})} = u_{\text{rel.}}(m_{129\text{I}}) \quad (11)$$

Zur weiteren Auswertung muss die Erkennungsgrenze nach **DIN ISO 11929** berechnet werden. Die Erkennungsgrenze ist eine **DIN ISO 11929** Kenngröße, deren Berechnung erforderlich ist, um zu bestätigen, dass nach Abzug der Blankkonzentrationen die Resultierenden $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse nicht nur Hintergrundschwankungen sind. Die Erkennungsgrenze ist definiert als der Wert, bei dessen Überschreitung auf einen physikalischen Effekt geschlossen werden kann und somit ein Messergebnis vorliegt. Die Erkennungsgrenze wird in die Berechnungen der Isotopenverhältnisse eingeschlossen um die Ergebnisse zu quantifizieren. Die genaue Ermittlung der Erkennungsgrenze ist im Anhang 7 detailliert aufgeführt. In dieser Arbeit wurde eine Erkennungsgrenze ermittelt um die niedrigen ^{129}I -Konzentrationen aus dem Hintergrund hervorzuheben und die Ergebnisse zu verifizieren. Dies wurde in beiden Aufbereitungsmethoden gemacht. Die jeweiligen Erkennungsgrenzen sind:

- Kochen: $EKG = 12, 35 \text{ fg}$
- Verbrennen: $EKG = 2, 72 \text{ fg}$

In die Berechnung obiger Größen wurden die Blanks einbezogen. Es fällt auf, dass die Aufbereitungsmethode der Filter mit dem Kochvorgang eine deutlich höhere Erkennungsgrenze (EKG) hat, was darauf zurückzuführen ist, dass die ^{129}I -Werte beim Kochvorgang höher waren als die der verbrannten Blanks. Sollten also

gemessene ^{129}I -Mengen unter den jeweiligen Erkennungsgrenzen liegen, werden diese von den Ergebnissen ausgeschlossen. Eine eingehendere Theorie zur DIN ISO 11929 und der Erkennungsgrenze wurde von Linda Peters [Peters, 2012] beschrieben. Die Erkennungsgrenze wurde nur für ^{129}I bestimmt. Zum Schluss wird obige ^{129}I -Menge durch den Durchsatz des Filters D_{Luft} geteilt.

$$\frac{m_{129\text{I}}}{D_{Luft}} = C_{129\text{I}[\text{g}/\text{m}^3]} \quad (12)$$

$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Kennzahl

Das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis wird durch den Quotienten des Ergebnissen aus Gl. 12 und Gl. 8 gebildet.

$$\frac{C_{129\text{I}[\text{g}/\text{m}^3]}}{C_{127\text{I}[\text{g}/\text{m}^3]}} \cdot \frac{M_{127\text{I}}}{M_{129\text{I}}} = \frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}_{Final}} \quad (13)$$

Die entsprechende relative Unsicherheit wird mit

$$u_{rel.}(^{129}\text{I}/^{127}\text{I}_{Final}) = \sqrt{u_{rel.}^2(C_{129\text{I}[\text{g}/\text{m}^3]}) + u_{rel.}^2(C_{127\text{I}[\text{g}/\text{m}^3]})} \quad (14)$$

berechnet.

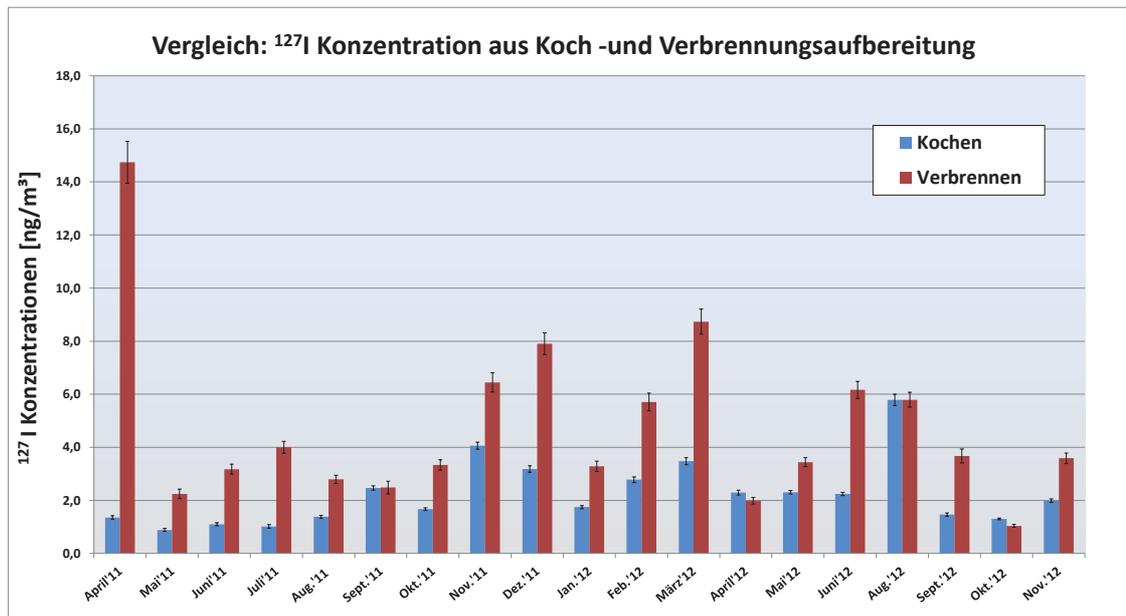
^{127}I -, ^{129}I -Konzentrationen und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis

Abbildung 15: ^{127}I -Konzentrationen im Vergleich von Koch- zur Verbrennungsmethode.

Die ^{127}I -Konzentrationen der aufgetragenen Kochproben vom Zeitraum von April'11 bis November'12 liegen zwischen $0,89 \text{ ng/m}^3$ und $5,79 \text{ ng/m}^3$. Die Konzentrationen der Verbrennungsproben liegen zwischen $1,04 \text{ ng/m}^3$ und $14,74 \text{ ng/m}^3$. Der Juli'12 ist nicht aufgetragen, da seine ^{127}I -Konzentration ungewöhnlich hohe Werte aufwies. Außerdem ist der Dezember'12 nicht aufgeführt, da es bei der Verbrennungsmethode kein Probenmaterial mehr zum Aufbereiten gab. Auf die fehlenden Monatsproben wird nochmal im Diskussionsteil eingegangen 6.2.

Im Bezug auf die Vergleichbarkeit der zwei Aufbereitungsmethoden lässt sich sagen, dass die Verbrennungsmethode mit Ausnahme von Oktober'12 und April'12 immer höhere ^{127}I -Konzentrationen aufweist. Dabei sind die Konzentrationen der Verbrennung doppelt (z.B. Oktober '11) bis fast viermal (z.B. Juli'11) so hoch wie vom Kochen. April'11 zeigt eine deutlich höhere Konzentration bei der Verbrennung auf. Nur wenigen Monatsproben sind gleiche Ergebnisse (mit Berücksichtigung der jeweiligen Fehler) nachzuweisen, darunter September'11, April'12, August'12 und Oktober'12. Alle Konzentrationen können zusammengefasst aus der Tabelle 18 entnommen werden. Es sei noch zu erwähnen, dass aufgrund der geringen Veränderung und höheren Konzentrationen dieses Isotopes keine Blankkorrektur für ^{127}I vorgenommen wurde. Diese Blanks wiesen ebenfalls erhöhte ^{127}I -Konzentrationen auf (siehe Anhang 7).

Im weiteren wird auf die ^{129}I -Konzentration eingegangen. Diese beziehen sich weiterhin auf dieselben Monate um möglichst die Vergleichbarkeit der Aufbereitungsmethoden zu gewährleisten.

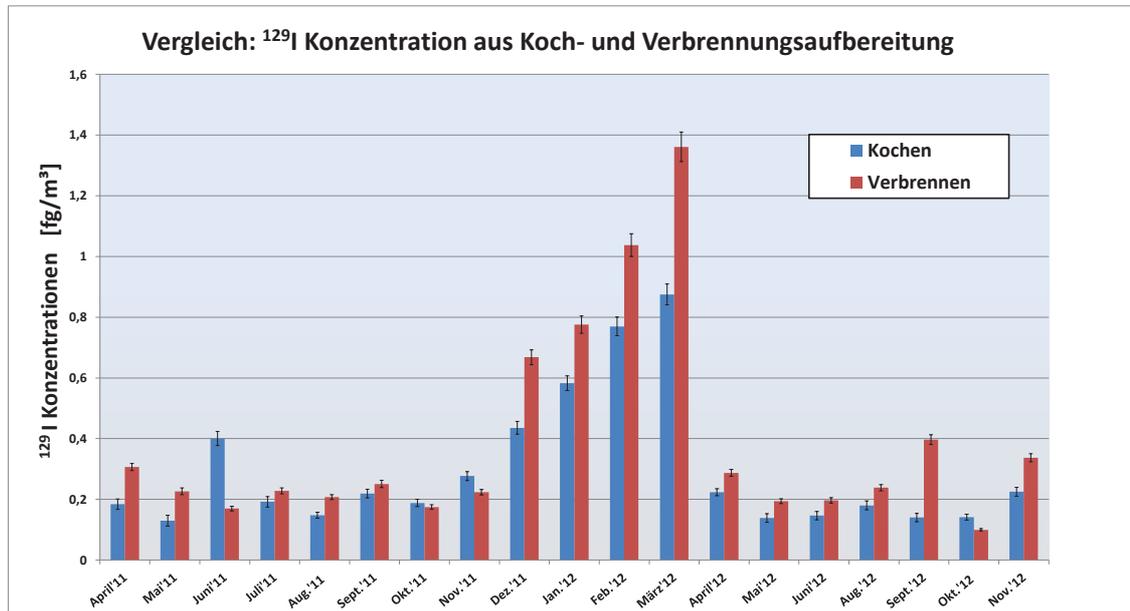


Abbildung 16: ^{129}I -Konzentrationen im Vergleich von Koch- zur Verbrennungsmethode.

Zunächst einmal sollte erwähnt werden, dass sich die aufgetragenen ^{129}I -Konzentrationen im fg/m^3 -Bereich bewegen, also sehr geringe Konzentration sind. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da das Vorkommen dieses Isotops ohnehin sehr gering ist (siehe Abschnitt 2). Die Werte liegen bei gekochten Proben zwischen $0,13 \text{ fg}/\text{m}^3$ und $0,88 \text{ fg}/\text{m}^3$. Bei verbrannten Proben zwischen $0,10 \text{ fg}/\text{m}^3$ und $1,36 \text{ fg}/\text{m}^3$. Weiterhin sind die Konzentrationen aus der Verbrennungsmethode erneut fast ausschließlich höher als die der Kochmethode mit Ausnahme von Juni'11, Oktober'11, November'11, Oktober'12. Bis auf den Bereich erhöhter Konzentration zwischen November'11 und April'12, schwanken die ^{129}I -Konzentrationen beider Methoden um die $0,2 \text{ fg}/\text{m}^3$ Marke. Im Bezug auf die Vergleichbarkeit lässt sich sagen, dass die Konzentrationen aus den zwei Methoden bei ^{129}I nicht so weit auseinander liegen, wie bei ^{127}I . Bis auf September'12 übersteigen die Konzentrationen aus dem Verbrennen die Konzentrationen aus dem Kochen nicht mehr als um maximal das Doppelte (z.B. Juni'11). Die genauen Werte lassen sich der Gesamttabelle aus der Tabelle 18 entnehmen.

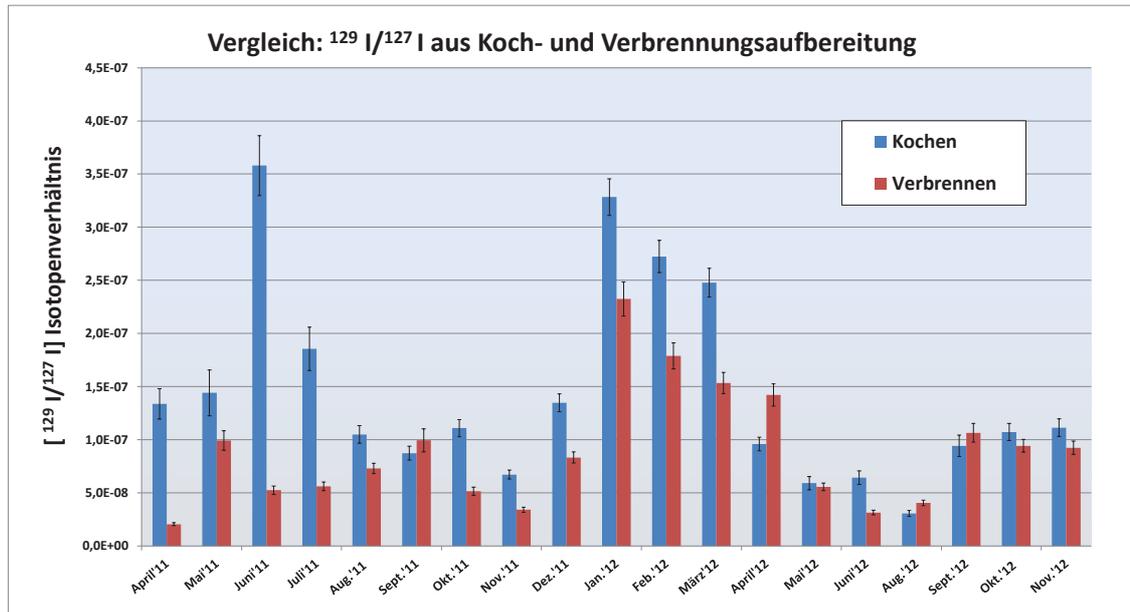
Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 

Abbildung 17: Isotopenverhältnis von $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ im Vergleich von Koch- zu Verbrennungsmethode

Die Isotopenverhältnisse liegen im selben Zeitraum wie die Konzentrationen für die Verbrennungsmethode zwischen $2,05 \times 10^{-8}$ und $2,32 \times 10^{-7}$ und für die Kochmethode zwischen $3,06 \times 10^{-8}$ und $3,58 \times 10^{-7}$. Die Isotopenverhältnisse der Kochproben sind bis auf wenige Ausnahmen (September'11, April'12, August'12, September'12) größer als die der Verbrennungsmethode, was aus den Quotienten der obiger Konzentrationen geschlossen werden kann. Bezüglich der Vergleichbarkeit der zwei Methoden lässt sich sagen, dass unter Berücksichtigung der jeweiligen Unsicherheiten, beide Aufbereitungsmethoden in vielen Fällen zu ähnliche Ergebnisse führen. Bspw. September, Oktober und November 2012, wo die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse einer Aufbereitungsmethode mit ihren absoluten Unsicherheiten die der anderen Aufbereitungsmethode überlappen. Gegenbeispiele sind Juni'11 und April'11, wo die Isotopenverhältnisse der Kochmethode, die der Verbrennungsmethode bis zu einer ganzen Dimension übersteigen. Weiterhin fällt ein stetiger Abfall der Isotopenverhältnisse beider Methoden in den Monaten Januar bis März 2012 verzeichnen, der auch in bei den ^{129}I -Konzentrationen deutlich war. Des weiteren zeigt sich über den gesamten Zeitraum (April'11 bis November'12) bei beiden Methoden ein periodisches Steigen und Sinken der Isotopenverhältnisse. Dabei zeigt sich keine Regelmäßigkeit in den Maximas oder Minimas von einer Periode zur nächsten Periode. Die genauen Werte lassen sich der Gesamttabelle aus der Tabelle 18 entnehmen.

6.2 Diskussion

Ausgeschlossene und wiederholte Proben

Im Verlauf der Auswertung wurden einige Monatsproben aus den visualisierten Ergebnissen ausgeschlossen. Diese Proben sind hier nochmal tabellarisch aufgetragen:

Tabelle 2: Nicht visualisierte Proben mit Iodwerten und Unsicherheiten.

Monat	^{127}I [ng/m ³]	abs. Uns. [ng/m ³]	^{129}I [fg/m ³]	abs. Uns. [fg/m ³]	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	abs. Uns
März'12(2)(K)	1,92	0,05	0,58	0,02	$2,99 \times 10^{-7}$	$1,43 \times 10^{-8}$
Sept.'11(2)(V)	4,12	0,25	3,2	0,01	$7,66 \times 10^{-8}$	$5,61 \times 10^{-9}$
Dez.'12(K)	1,82	0,06	0,26	0,06	$1,42 \times 10^{-7}$	$9,08 \times 10^{-9}$
Dez.'12(V)	-	-	-	-	-	-
Juli'12 (K)	261,89	6,93	0,14	0,01	$5,39 \times 10^{-10}$	$4,43 \times 10^{-11}$
Juli'12 (V)	730,95	32,92	0,17	0,01	$2,31 \times 10^{-10}$	$1,36 \times 10^{-11}$

Die Proben März'12 und September'11 sind mit (2) und (K) bzw. (V) versehen. Dies bedeutet, dass es eine zweite verbrannte bzw. gekochte Probe aus dem jeweiligen Monat gab. Grund dafür waren unerwartete Tracerausbeuten bei den ersten Versuchen. Die Tracerausbeute vom September'11 stieg von 37 % auf 48 % beim zweiten Versuch. Die Ausbeute von März'12 sank von 121 % auf 118 % beim zweiten Versuch. Obgleich die Auswertung die Endergebnisse bzgl. der Tracerausbeuten korrigiert, waren die Ausbeuten ungewöhnlich (besonders bei der Kochmethode). Auf die Ausbeuteproblematik wird später in Abschnitt 6.2 eingegangen.

Der Ausschluss der Proben von Dezember'12 ist darin begründet, dass kein Probenmaterial (Filter) mehr zur Verfügung stand um Dezember 2012 zu verbrennen. Da zum Methodenvergleich je ein Ergebnis aus den unterschiedlichen Aufbereitungsmethoden notwendig ist, ergab es keinen Sinn lediglich die Ergebnisse vom Kochvorgang in die Balkendiagramme aufzunehmen.

Juli'12 wies sowohl beim Verbrennungsvorgang (Aufbereitungsdatum: 22.05.2013) als auch beim Kochvorgang (Aufbereitungsdatum: 17.06.2013) extrem hohe ^{127}I -Konzentrationen auf. Sie lagen zwei bis drei Dimensionen über den anderen Proben. Die ^{129}I -Werte lagen allerdings bei ähnlichen Werten, wie die der anderen Monatsproben. Eine Aufbereitungsmethodenabhängigkeit sowie Kontamination während der Aufbereitungsmethoden kann ausgeschlossen werden, da beide Ergebnisse sehr hohe Werte liefern und die unterschiedlichen Aufbereitungen etwa einen Monat auseinanderliegen. Erneute Messungen mit dem ICP-MS ergaben wieder extrem hohe ^{127}I -Werte also ist ein Fehler seitens der Messapparatur eher unwahrscheinlich. Eine Kontamination vor dem Aufbereitungsprozess, sowie etwas Anderes in dem Filter, dass so hohe ^{127}I -Werte liefert, kann nicht ausgeschlossen werden. Die Probe wurde also als Anomalie behandelt und aus der Visualisierung ausgeschlossen. Es steht noch Probenmaterial (Filter) vom Juli'12 für evt. weitere Untersuchungen dieser Anomalie zur Verfügung.

Tracerausbeuteproblematik

Wie bereits zu Beginn dieser Arbeit erwähnt, wird zur Ausbeutebestimmung bei den Aufbereitungsmethoden ein Standard (Tracer: ^{125}I) angesetzt, dessen Zählraten mit den Zählraten der Probe verglichen werden, die durch den jeweiligen Aufbereitungsprozess gegangen sind (Siehe Abschnitt 4).

Nun bewegten sich die Ausbeuten nach dem Kochvorgang ständig zwischen 91 % und 121 %, wobei der Großteil der Proben Ausbeuten von über 100 % hatten. Hohe Ausbeuten sind beim Kochen nicht ungewöhnlich, da kaum Iod verloren geht. Das Iod geht direkt in die Absorptionlösung über, während es beim Verbrennungsvorgang flüchtiger ist. Es wird erst gasförmig durch das Quarzglas zur Absorptionlösung geleitet. Selbst gelegentliche Ausbeuten über 100 % können auf Kontamination der Laborutensilien zurückgeführt werden. Allerdings sind damit Ausbeuten die häufiger so weit über 100 % liegen nicht zu erklären. Als Ursachen der hohen Ausbeuten dieser Arbeit konnten folgende ausgeschlossen werden:

- Pipettierfehler. Das Tracerfläschchen wurde vor und nach der Tracerzugabe gewogen um die genaue Menge an zugegebenen Traceriod zu bestimmen.
- Kontamination des Labormaterials. Die Utensilien wurden nach einem Kochvorgang gründlich gereinigt. Behälter, die oft mit dem ^{125}I -Tracer in Kontakt waren (Probenröhrchen, usw.), wurden nach der Reinigung im Gammaskpektrometer vermessen. Es gab keine signifikant erhöhten Zählraten und wenn, dann wurden sie als Hintergrund von den Probenzählraten abgezogen.
- Es wurden mehrere Standards angesetzt um statistische Fehler auszuschließen.
- Der Integrationsbereich des Signals im Gammaskpektrometer wurde angepasst.

Des Weiteren wurden Elemente mit ähnlicher Gammasignatur als Ursache ausgeschlossen, sowie die Geometrie der Probenbehälter. Die hohen Ausbeuten bestanden weiterhin. Allerdings ließen sich diese glücklicherweise in der Auswertung korrigieren (siehe Anhang 7).

ICP-MS: Niedrige ^{129}Xe -Werte

Wie bereits im Abschnitt 5.1.2 erwähnt, werden bei den Messungen der ^{127}I -Konzentrationen außerdem die ^{129}Xe -Werte aufgenommen um Schwankungen im Plasma zu korrigieren. An dieser Messüberwachung setzte das Problem an:

Während die Proben aus der Verbrennungsmethode gewohnte ^{129}Xe - sowie ^{132}Xe -Werte lieferten (wie die ppb-Standards), sanken die ^{129}Xe -Werte der Proben aus der Kochmethode schlagartig ab. Die ^{132}Xe -Werte stiegen rapide an, womit auch die jeweils aufgenommenen $^{127}\text{I}/^{129}\text{Xe}$ - und $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ -Verhältnisse beeinflusst wurden. Es wurde vermutet, dass andere Elemente in der Probe enthalten waren, die von der ICP-MS-Software als Xenon registriert wurde. Eine Möglichkeit wäre bspw. eine ^{132}Ba -Verbindung, wegen gleicher Masse. Allerdings ist das Vorkommen dieses Erdalkali zu gering um die enormen Ausschläge der ^{132}Xe -Werte zu

erklären. Trotz allem zeigten jüngste Messungen, dass der ^{132}Ba -Anteil in den Kochproben erhöht ist, womit die Vermutung bestätigt wäre.

Ein weiterer Ansatz sind Matrixeffekte, resultierend aus den verwendeten Chemikalien für die Kochmethode (siehe Abschnitt 4). Es wird vermutet, dass die Natronlauge (NaOH) die Matrixeffekte hervorruft. Diese Effekte traten bereits vor dieser Arbeit bei Kochproben auf und bedürfen weiteren Untersuchungen (siehe Abschnitt 7). Das Absinken der ^{129}Xe -Werte ließe sich durch die Matrixeffekte erklären.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Hier ist nochmal eine Gesamttabelle mit allen ^{127}I - und ^{129}I -Konzentrationen, sowie der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse beider Aufbereitungsmethoden. Die zugehörigen absoluten Unsicherheiten sind ebenfalls eingetragen.

Abbildung 18: Zusammengefasste Iodwerte aus Verbrennungs- und Kochmethode

Monat	Kochen			Verbrennung		
	^{127}I [ng/m ³]	^{129}I [fg/m ³]	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	^{127}I [ng/m ³]	^{129}I [fg/m ³]	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$
April'11	1,35 ± 0,07	0,184 ± 0,017	1,34E-07 ± 1,43E-08	14,74 ± 0,79	0,307 ± 0,012	2,05E-08 ± 1,35E-09
Mai'11	0,89 ± 0,05	0,130 ± 0,018	1,44E-07 ± 2,16E-08	2,25 ± 0,18	0,226 ± 0,011	9,92E-08 ± 9,21E-09
Juni'11	1,10 ± 0,06	0,400 ± 0,023	3,58E-07 ± 2,82E-08	3,18 ± 0,19	0,169 ± 0,008	5,25E-08 ± 3,97E-09
Juli '11	1,02 ± 0,06	0,192 ± 0,017	1,86E-07 ± 2,04E-08	4,00 ± 0,23	0,228 ± 0,010	5,61E-08 ± 3,97E-09
Aug'11	1,38 ± 0,06	0,147 ± 0,010	1,05E-07 ± 8,28E-09	2,80 ± 0,15	0,207 ± 0,008	7,30E-08 ± 4,93E-09
Sept'11	2,47 ± 0,08	0,219 ± 0,015	8,74E-08 ± 6,45E-09	2,48 ± 0,24	0,251 ± 0,012	9,94E-08 ± 1,07E-08
Okt'11	1,67 ± 0,05	0,188 ± 0,012	1,11E-07 ± 7,93E-09	3,33 ± 0,20	0,175 ± 0,008	5,15E-08 ± 3,84E-09
Nov'11	4,06 ± 0,13	0,277 ± 0,015	6,72E-08 ± 4,15E-09	6,44 ± 0,36	0,223 ± 0,009	3,41E-08 ± 2,37E-09
Dez'11	3,18 ± 0,12	0,435 ± 0,021	1,35E-07 ± 8,35E-09	7,90 ± 0,41	0,668 ± 0,024	8,32E-08 ± 5,26E-09
Jan'12	1,75 ± 0,06	0,583 ± 0,024	3,28E-07 ± 1,73E-08	3,28 ± 0,19	0,776 ± 0,028	2,32E-07 ± 1,61E-08
Feb'12	2,78 ± 0,11	0,770 ± 0,031	2,72E-07 ± 1,52E-08	5,71 ± 0,33	1,037 ± 0,037	1,79E-07 ± 1,22E-08
März'12	3,48 ± 0,13	0,875 ± 0,034	2,48E-07 ± 1,36E-08	8,74 ± 0,48	1,361 ± 0,049	1,53E-07 ± 1,00E-08
April'12	2,29 ± 0,09	0,224 ± 0,012	9,60E-08 ± 6,37E-09	1,99 ± 0,12	0,287 ± 0,011	1,42E-07 ± 1,04E-08
Mai'12	2,31 ± 0,07	0,138 ± 0,014	5,91E-08 ± 6,29E-09	3,44 ± 0,17	0,194 ± 0,008	5,55E-08 ± 3,56E-09
Juni'12	2,24 ± 0,06	0,146 ± 0,014	6,42E-08 ± 6,32E-09	6,16 ± 0,32	0,197 ± 0,009	3,14E-08 ± 2,21E-09
Aug'12	5,79 ± 0,21	0,180 ± 0,015	3,06E-08 ± 2,74E-09	5,79 ± 0,28	0,238 ± 0,010	4,05E-08 ± 2,59E-09
Sept'12	1,46 ± 0,06	0,140 ± 0,014	9,42E-08 ± 1,01E-08	3,67 ± 0,27	0,397 ± 0,016	1,06E-07 ± 8,80E-09
Okt'12	1,30 ± 0,03	0,141 ± 0,010	1,07E-07 ± 8,06E-09	1,04 ± 0,05	0,100 ± 0,004	9,43E-08 ± 6,05E-09
Nov'12	1,99 ± 0,07	0,225 ± 0,015	1,11E-07 ± 8,30E-09	3,59 ± 0,20	0,337 ± 0,013	9,24E-08 ± 6,27E-09

In dieser Arbeit wurden Luftfilterproben aus Langenhagen (Hannover) im Gesamtumfang von April 2011 bis Dezember 2012 jeweils einer alkalischen Suspensionsmethode (Kochmethode) und einer Veraschungsmethode unterzogen. Aus den jeweiligen Aufbereitungsmethoden sollten die ^{127}I -Konzentrationen, die ^{129}I -Konzentrationen und die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse bestimmt werden. Ziel war es die Vergleichbarkeit der zwei Aufbereitungsmethoden zu untersuchen.

Die Abbildungen 15, 16, 17 zeigen, dass die Aufbereitungsmethoden bei den meisten Proben zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Dabei lässt sich erkennen, dass die Veraschungsmethode sowohl mehr ^{127}I pro m³ Luft als auch ^{129}I pro m³ Luft liefert als die Kochmethode.

Die herrschende Annahme war bisher, dass die Veraschungsmethode sich als Aufbereitungsmethode für Aerosolfilter nicht eignet, da es zu einem Analytverlust kommt, durch das Einschmelzen von Iod im Glasfilter. Außerdem war eine gleichmäßige Verteilung des Ausbeutetracers auf dem Filter kaum zu gewährleisten [Ernst, 2003]. Im Verlauf dieser Arbeit, traten allerdings kaum Probleme bei der Veraschungsmethode auf. Es gab keine unerwarteten Matrixeffekte bei den ^{127}I -Messungen und die Tracerausbeuten lagen in akzeptablen Bereichen. Es liegt nahe die Veraschungsmethode nicht gänzlich aus der Aufbereitung von Aerosolfiltern auszuschließen.

Ausblick

Zweck dieser Arbeit war es die Vergleichbarkeit der zwei Aufbereitungsmethoden zu untersuchen mit der Hoffnung eine der Methoden als Empfehlung auszusprechen. Hätten beide Methoden großteils die selben Ergebnisse geliefert, hinge die Wahl der Methode lediglich von den Umständen der Forscher ab. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Methoden liefern unterschiedliche Ergebnisse und es sollte untersucht werden warum! Die in Abschnitt 6.2 erwähnten Matrixeffekte erfordern weitere Untersuchungen. Man könnte statt Natronlauge, die Absorptionslösung aus der Veraschungsmethode zum Kochen ansetzen. Die weitere Untersuchung ist erforderlich, da die ^{127}I -Zählraten sich zwar in die Kalibrierungsgerade einreihen, es allerdings unklar ist welchen und wie starken Einfluss die Matrixeffekte auf die Zählraten haben. Im Hinblick auf diese noch unklaren Matrixeffekte wäre eine Empfehlung der Veraschungsmethode für Luftfilter am sinnvollsten. Diese Empfehlung basiert nicht auf der Quantifizierung der Messergebnisse, sondern auf geringeren Menge an Unsicherheiten bei dieser Methode.

Nähme man an die Matrixeffekte bei der ^{127}I -Detektion haben keinen oder kaum Einfluss auf die ^{127}I -Werte, sondern nur auf das Xenon oder sollte durch Anpassung der Matrix das Xenon nicht mehr beeinflusst werden, müsste noch immer die bessere Aufbereitungsmethode ermittelt werden. Um die bessere der zwei Methoden zu ermitteln ist ein Standard notwendig. Die Herstellung eines Luftfilterstandards mit bekannten ^{127}I - und ^{129}I -Konzentrationen könnte zum Ausschluss einer der zwei Methoden führen. Messmethoden werden quantifiziert, indem man mit einer Probe bekannter Konzentration vergleicht. Dies war auch wesentlicher Teil der Kalibrierung des ICP-MS. Könnte man zwei Messergebnisse (je eine aus den zwei Methoden) mit dem Luftfilterstandard vergleichen, ließe sich eines der zwei Messergebnisse oder sogar beide als falsch ausschließen.

Nichtsdestotrotz lässt sich mit weiteren Luftfilteruntersuchungen an anderen Standorten Deutschlands eine Kartierung erstellen, die die ^{127}I - und ^{129}I -Konzentrationen, sowie die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse der jeweiligen Standorte wiedergibt. Die folgende Kartierung ist ein Beispiel und beschränkt sich auf Standorte in Deutschland. Mit Untersuchungen von Luftfiltern an weiteren Standorten ließe sich eine flächendeckende Kartierung von Iodkonzentrationen in der Luft realisieren. Durch Vergleich dieser Werte mit zukünftig aufgenommenen Werten an denselben Standorten, ließe sich somit der langfristige Einfluss des Menschen (anthropogenes ^{129}I) auf die Umwelt überwachen.

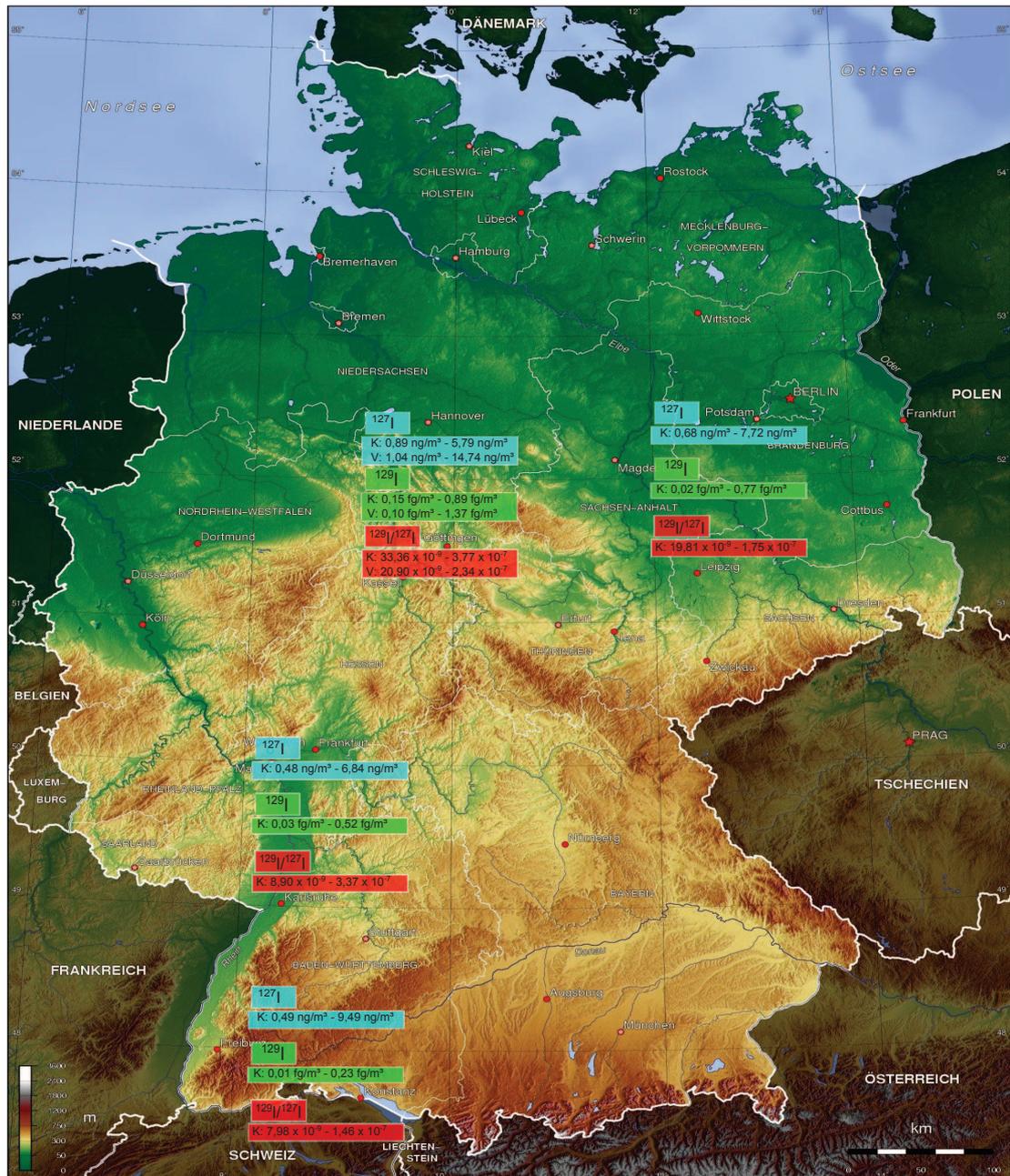


Abbildung 19: Minima und Maxima der ^{127}I -, ^{129}I -Konzentrationen und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse aus Langenhagen (Hannover), Potsdam, Offenbach und Freiburg. Hannover-Werte von Koch- und Verbrennungsmethode.

Die Karte in Abbildung 19 zeigt die Iodwerte von vier Standorten Deutschlands. Darunter die, in dieser Arbeit ermittelten, Werte für Langenhagen (Hannover) mit Werten aus der Kochmethode (abgekürzt mit K) und der Verbrennungsmethode (abgekürzt mit V). Die Werte der übrigen Standorte wurden zuvor bereits mit der Kochmethode ermittelt. Vergleicht man die ^{127}I -Konzentrationen der Standorte untereinander, stellt man fest, dass sich die Ergebnisse aus der Kochmethode in Hannover mit $0,89 \text{ ng/m}^3$ bis $5,79 \text{ ng/m}^3$ nicht wesentlich von den anderen Standorten unterscheiden (bspw. Offenbach). Dies ist auch für die ^{129}I -Konzentrationen mit $0,15 \text{ fg/m}^3$ bis $0,89 \text{ fg/m}^3$ der Fall. Die Isotopenverhältnisse

aus Hannover mit $33,36 \times 10^{-9}$ bis $3,77 \times 10^{-7}$ ähneln denen der anderen Standorte ebenfalls. Zuletzt ist hier ebenfalls zu bemerken, dass die ^{129}I - und ^{127}I -Konzentrationen aus der Verbrennungsmethode die Konzentrationen aus der Kochmethode aller anderen Standorte übersteigen. Somit kann ausgeschlossen werden, dass die erhöhte ^{129}I -Konzentration aus der Verbrennung standortspezifisch ist. Die Hypothese ist, dass die Luftfilter der übrigen Standorte nach der Verbrennungsmethode ebenfalls höhere ^{129}I - und ^{127}I -Konzentrationen aufweisen werden als aus der Kochmethode.

Datenblatt: Kochmethode

Probenkennung :	April'11	Mai'11	Juni'11	Juli'11	August'11	Sept.'11	Oktober'11	Nov'11	Dez'11	Jan'12	Feb'12	März'12	April'12	Mai'12	Juni'12	Juli'12	Aug.'12	Sept.'12	Oktober'12	Nov.'12	Dez'12	März'12 (2)
Datum des Kochens:	17.05.2013	27.05.2013	28.05.2013	03.06.2013	04.06.2013	06.06.2013	07.06.2013	07.06.2013	11.06.2013	12.06.2013	12.06.2013	13.06.2013	13.06.2013	14.06.2013	17.06.2013	17.06.2013	18.06.2013	19.06.2013	19.06.2013	20.06.2013	20.06.2013	17.07.2013
Trocknung/Gefriertrocknungsfaktor:	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
rel. Unsicherheit Trocknungsfaktor:	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Einwaage Brutto [g]:	1,28332	1,09921	1,11625	1,2944	1,20104	1,1764	1,17476	1,16689	1,25644	1,16711	1,46612	1,8212	1,2209	1,22363	1,12778	1,55473	1,8584	1,21872	1,202317	1,2438	1,28	1,22363
Einwaage [g]:	0,32	0,28	0,28	0,34	0,31	0,29	0,28	0,3	0,37	0,29	0,37	0,43	0,33	0,28	0,26	0,35	0,42	0,3	0,3	0,34	0,46	0,46
Durchsatz [m ²):	1495,04	1336,5	1585,8	1520	2350,4	1952,1	2408,3	1915,9	1933,4	2424,8	1896,5	1930,3	2334,3	1844,1	1878,5	2374,1	1929,5	1875,6	2356,3	1843,8	2287,8	1930,3
PE-Flasche leer [g]:	20,0726	20,0556	20,0692	20,0575	20,0543	20,0675	20,069	20,1534	20,0693	20,0686	20,1399	20,0663	20,1755	20,07	20,0887	20,2028	20,0692	20,0699	20,2727	20,0683	20,2609	20,0718
+ Absorptionslösung [g]	85,953	86,0012	82,324	77,4925	82,6815	93,7568	88,597	96,6044	74,8335	96,9179	89,3704	86,4873	93,2708	91,5731	86,9811	91,7651	80,053	86,8765	85,445	91,5838	91,946	82,5318
- 4ml Ausbeute [g]	81,9126	81,8964	77,9999	73,2339	78,3383	89,3977	84,3419	92,2687	92,5621	85,1775	82,1971	89,1865	87,4773	82,7807	87,4778	85,8343	82,5543	81,2743	87,38	87,7274	78,3463	82,5318
- 4 ml Aliquot [g]	79,8632	79,8263	75,8851	71,1217	76,2246	87,273	82,245	90,1599	68,4861	90,4482	83,0871	80,0739	87,1309	85,4199	80,684	85,3742	73,7331	80,4614	79,2051	85,2945	85,6332	76,2645
+ 100 µL WW-I Lösung [g]	79,9778	79,9391	75,9911	71,2338	76,3358	87,3821	82,3545	90,2659	68,5949	90,5506	83,199	80,1861	87,2414	85,5308	80,795	85,4854	73,8457	80,5742	79,315	85,4048	85,7368	76,3778
gegeben wird! [g]:	59,7906	59,7707	55,8159	51,0465	56,1703	67,2055	62,176	70,0065	48,4168	70,3796	62,9472	60,0136	66,9554	65,3499	60,5953	65,1714	53,6639	60,3915	58,9324	65,2262	65,3723	56,1927
Zugegeben WW-I Lösung [g]:	0,1146	0,1128	0,106	0,1121	0,1112	0,1091	0,1095	0,106	0,1088	0,1024	0,1119	0,1122	0,1105	0,1109	0,111	0,1112	0,1126	0,1128	0,1099	0,1103	0,1036	0,1133
Aliquot für Iodid-Bestimmung [g]:	6,0898	6,1749	6,4389	6,3708	6,4569	6,4838	6,352	6,4445	6,3474	6,4697	6,2833	6,4134	6,1399	6,1532	6,2971	6,3909	6,3199	6,4151	6,2399	6,2893	6,3128	6,2673
Gesamtmasse Abs.Lsg [g]:	65,8804	65,9456	62,2548	57,4173	62,6272	73,6893	68,528	76,451	54,7642	76,8493	69,2305	66,427	73,0953	71,5031	66,8924	71,5623	59,9838	66,8066	65,1723	71,5155	71,6851	62,46
Messzeit [s] Gammapekt.:	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Standard Netto[counts]:	42184	37625	37131	35001	34189	33296	33520	33243	31742	83486	83324	82704	82200	78978	78530	78575	77716	77627	74586	74416	76825	52418
Probe Netto[counts]:	2592	2385	2256	2592	2491	2024	2194	2091	2476	4352	2882	5569	5102	4817	5395	5385	5851	5034	5731	4217	4322	4140
Ausbeute:	1,00	1,02	0,87	0,96	1,22	1,03	1,05	1,11	1,00	0,92	1,10	1,21	1,11	1,06	1,09	1,14	1,07	1,00	1,20	0,96	0,96	1,18
u_abc(std):	205,3874388	193,9716474	192,694058	187,0855419	184,9026771	182,4719156	183,0846799	182,32663	178,1628469	288,93944	288,6589683	287,5830315	286,7054237	281,0302475	280,2320467	280,3123258	278,7758957	278,6162235	273,1043757	272,7929618	277,173231	228,9497762
u_rel(std):	0,004868847	0,005155393	0,005189574	0,005345148	0,005480251	0,005480295	0,005461953	0,005484662	0,005612843	0,003464296	0,003464296	0,003477257	0,003487901	0,003558336	0,003568471	0,003567449	0,003587111	0,003589166	0,003661604	0,003665784	0,003607852	0,00436777
u_abc(pro):	50,9116825	48,83646179	47,49736835	49,90991885	53,68426213	44,98888752	46,84015371	45,72745346	49,75941282	65,96969003	74,62573283	80,51086883	71,4282571	69,4046108	73,45066371	73,3825924	76,49182963	70,9506871	75,70336849	64,93843238	65,74191966	64,34283177
u_rel(pro):	0,020	0,020	0,021	0,020	0,019	0,022	0,021	0,022	0,015	0,013	0,012	0,012	0,014	0,014	0,014	0,014	0,013	0,014	0,013	0,015	0,015	0,016
u_rel(ausbeute):	0,020	0,021	0,022	0,021	0,019	0,023	0,022	0,023	0,021	0,016	0,014	0,013	0,014	0,015	0,014	0,014	0,014	0,015	0,014	0,016	0,016	0,016
u_abc(ausbeute):	0,020	0,022	0,019	0,020	0,024	0,024	0,023	0,025	0,021	0,014	0,015	0,016	0,016	0,016	0,015	0,015	0,015	0,015	0,016	0,015	0,015	0,019
10ml Flasche [g]:	4,3629	3,8977	4,2691	3,9162	4,2753	3,8287	4,5564	3,9452	3,9396	4,3608	3,9548	4,3433	3,8953	4,3482	3,9122	4,3863	4,3826	4,3541	4,2782	4,3589	4,3577	4,3591
2ml ICPMS Aliquot [g]:	6,4077	5,9523	6,4241	6,023	6,453	6,0362	6,6411	6,0461	6,4662	6,0363	6,4785	6,4601	5,9403	6,4049	6,0041	6,4785	6,4748	6,4399	6,3415	6,4399	6,438	6,4356
3 ml Dest. W. [g]:	9,4202	8,9594	9,4409	9,0414	9,4757	9,0349	9,6626	9,0505	9,0485	9,4969	9,0567	9,4852	8,9466	9,4072	9,0172	9,4772	9,476	9,4525	9,3518	9,4492	9,4312	9,4294
nach ICP-MS Messung (Ohne Verdünnungskorrektur) [ppm]:	3,106E-03	1,889E-03	2,565E-03	2,794E-03	6,806E-03	6,951E-03	6,014E-03	1,273E-02	1,103E-02	5,164E-03	8,659E-03	1,192E-02	8,895E-03	5,886E-03	6,509E-03	9,195E-01	1,849E-02	4,150E-03	5,713E-03	5,524E-03	5,678E-03	1,077E-02
lodkonz. Absorptionslösung [µg/g]/[ppm]:	7,681E-03	4,655E-03	6,156E-03	6,797E-03	1,625E-02	1,655E-02	1,473E-02	3,092E-02	2,695E-02	1,260E-02	2,122E-02	2,895E-02	2,197E-02	1,450E-02	1,588E-02	2,238E+00	4,502E-02	1,014E-02	1,405E-02	1,351E-02	1,385E-02	2,629E-02
rel. Unsicherheit:	0,05	0,06	0,05	0,06	0,04	0,03	0,04	0,02	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	0,02	0,03	0,03	0,02
Isotopenverhältnis in der AMS Probe :	2,331E-11	1,662E-11	4,689E-11	2,481E-11	3,558E-11	3,671E-11	3,807E-11	5,475E-11	6,365E-11	1,096E-10	1,245E-10	1,463E-10	5,104E-11	2,220E-11	2,414E-11	2,833E-11	2,780E-11	2,212E-11	3,312E-11	3,612E-11	4,928E-11	1,468E-10
rel. Unsicherheit (Endfehler AMS) :	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Konzentration WW-Iod [mg/g]:	26,77	26,77	26,77	26,77	26,77	26,77	26,77	26,77	26,83	26,83	26,83	26,83	26,83	26,83	26,83	26,83	26,83	27,16	27,16	27,16	27,16	27,16
rel. Unsicherheit ca. :	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Iod in Ausfällenteil Abslsg. (gem. ICP-MS) [mg]:	4,593E-04	2,782E-04	3,436E-04	3,470E-04	9,129E-04	1,112E-03	9,159E-04	2,165E-03	1,305E-03	8,866E-04	1,336E-03	1,737E-03	1,471E-03	9,476E-04	9,625E-04	1,458E-02	2,416E-03	6,126E-04	8,279E-04	8,814E-04	9,053E-04	1,478E-03
rel. Unsicherheit:	0,05	0,06	0,06	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,03	0,04	0,02	0,04	0,04	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,02
zum Ausfällenteil geg. WW-I [mg]:	3,07	3,02	2,84	3,00	2,98	2,92	2,93	2,84	2,92	2,75	3,00	3,01	2,96	2,98	2,98	2,98	3,02	3,06	2,98	3,00	2,81	3,08
rel. Unsicherheit:	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Gesamtiod im Ausfällenteil (Probe+WW) [mg]:	3,07	3,02	2,84	3,00	2,98	2,92	2,93	2,84	2,92	2,75	3,00	3,01	2,97	2,98	2,98	3,13	3,02	3,06	2,99	3,00	2,81	3,08
rel. Unsicherheit:	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Blankverrechnung; 1,02E-11 mg Unsicherheit: 0,52																						
I-129 Masse im Ausfällenteil [mg]:	7,266E-11	5,097E-11	1,352E-10	7,564E-11	1,076E-10	1,090E-10																

Berechnung der Erkennungsgrenzen:

Kochen				
Blanks	I-129 im Ausfällungsanteil [mg]	I-129 im Ausfällungsanteil [fg]	rel.Unsicherheit	
BL01	2,65E-12	2,65	0,04	
BL02	1,08E-11	10,84	0,04	
BL03	8,80E-12	8,80	0,04	
BL04	1,16E-11	11,57	0,04	
BL05	1,74E-11	17,37	0,04	
Mittelwert:	1,02446E-11	10,24462883		
Standardabweichung:	5,30862E-12	5,308621065 = u(0)		
Mittlere Unsicherheit:		0,518185788		
Berechnung der Erkennungsgrenze:				
$A_{129}^* \quad k_1 \quad \tilde{u}(0) \quad \tilde{u}^2(0) \quad 2 \quad u^2(0)$				
u(0)	5,308621065 fg			
u ² (0)	28,18145762 fg ²			
u ^{~2} (0)	56,36291523 fg ²			
u [~] (0)	7,507523908 fg			
a	0,05			
k1-a	1,645			
A*129	12,34987683 fg			
1,23499E-11 mg				
Verbrennung				
Blanks	I-129 im Ausfällungsanteil [mg]	I-129 im Ausfällungsanteil [fg]	rel.Unsicherheit	
BL01	3,97E-12	3,97	0,04	
BL02	1,28E-12	1,28	0,04	
BL03	2,83E-12	2,83	0,04	
BL04	2,09E-12	2,09	0,04	
BL05	3,93E-12	3,93	0,04	
Mittelwert:	2,82295E-12	2,822954133		
Standardabweichung:	1,16739E-12	1,167391072 = u(0)		
Mittlere Unsicherheit:		0,41353526		
Berechnung der Erkennungsgrenze:				
$A_{129}^* \quad k_1 \quad \tilde{u}(0) \quad \tilde{u}^2(0) \quad 2 \quad u^2(0)$				
u(0)	1,167391072 fg			
u ² (0)	1,362801914 fg ²			
u ^{~2} (0)	2,725603828 fg ²			
u [~] (0)	1,650940286 fg			
a	0,05			
k1-a	1,645			
A*129	2,71579677 fg			
2,7158E-12 mg				

Berechnung der Woodwardiod-Konzentrationen

Ansatz Woodward-Iod Lösung WW-Iod- DA 40		Ansatz Woodward-Iod Lösung WW-Iod- AM 40		Ansatz Woodward-Iod Lösung WW-Iod- A45	
Datum: 06.02.13 Daraoui		Datum: 24.04.13 Moor		Datum: 03.06.13 Moor	
Glas leer mit Deckel	28,5196 g	Glas leer mit Deckel	28,04336 g	Glas leer mit Deckel	30,3994 g
+ 3ml NaHSO ₃ frisch	31,64877	+ 3ml NaHSO ₃ frisch		+ 3ml NaHSO ₃ frisch	
+ 0,2 ml NaOH 7M	31,8942	+ 0,2 ml NaOH 7M	31,8637	+ 0,2 ml NaOH 7M	33,8887
+ca. 0,1 g WW-Iod	31,99932	+ca. 0,1 g WW-Iod	31,97788	+ca. 0,1 g WW-Iod	33,9936
+ 0,2 ml NaOH 7M	32,24422	+ 0,2 ml NaOH 7M	32,23105	+ 0,2 ml NaOH 7M	34,3096
Gesamtmasse Lsg.:	3,72462 g	Gesamtmasse Lsg.:	4,18769 g	Gesamtmasse Lsg.:	3,9102 g
Einwage WW-Iod:	0,10512 g	Einwage WW-Iod:	0,11418 g	Einwage WW-Iod:	0,1049 g
WW-Iod Konzentration	28,22 mg/g	WW-Iod Konzentration	27,27 mg/g	WW-Iod Konzentration	26,83 mg/g

Ansatz Woodward-Iod Lösung WW-Iod- A46		Ansatz Woodward-Iod Lösung WW-Iod- A47	
Datum: 03.06.13 Moor		Datum: 17.06.13 Moor	
Glas leer mit Deckel	30,3994 g	Glas leer mit Deckel	29,307 g
+ 3ml NaHSO ₃ frisch		+ 3ml NaHSO ₃ frisch	
+ 0,2 ml NaOH 7M	33,8887	+ 0,2 ml NaOH 7M	32,7832
+ca. 0,1 g WW-Iod	33,9936	+ca. 0,1 g WW-Iod	32,889
+ 0,2 ml NaOH 7M	34,3096	+ 0,2 ml NaOH 7M	33,2018
Gesamtmasse Lsg.:	3,9102 g	Gesamtmasse Lsg.:	3,8948 g
Einwage WW-Iod:	0,1049 g	Einwage WW-Iod:	0,1058 g
WW-Iod Konzentration	26,83 mg/g	WW-Iod Konzentration	27,16 mg/g

Blankdaten: Kochmethode

Probenkennung (Moor)	BLANK 01	BLANK 02	BLANK 03	BLANK 04	BLANK 05
Art der Probe	Filter	Filter	Filter	Filter	Filter
Datum des Kochens	06.05.2013	05.06.2013	11.06.2013	13.06.2013	18.06.2013
Trocknung/Gefriertrocknungsfaktor	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
rel. Unsicherheit Trocknungsfaktor	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Einwaage (g)	0,26	0,26	0,25	0,25	0,28
Durchsatz in m ³	0	0	0	0	0
Wägungen:					
PE-Flasche leer (g)	20,0729	20,0833	20,2585	20,1597	20,3765
+ Absorptionslösung (g)	71,262	83,85	80,5712	79,0216	78,834
- 4ml Ausbeute	67,1144	79,5289	76,2732	74,7763	74,5135
- 4 mL Aliquot (g)	63,9971	77,4142	74,1475	72,6783	72,395
+ 100 µL WW-I Lösung (g)	64,1094	77,5239	74,2539	72,7891	72,4934
Lösung zu der WW-I gegeben wird! (g)	43,9242	57,3309	53,889	52,5186	52,0185
Zugegeben WW-I Lösung (g)	0,1123	0,1097	0,1064	0,1108	0,0984
Aliquot für Iodid-Bestimmung (g)	7,2649	6,4358	6,4237	6,3433	6,439
Gesamtmasse Abs.Lsg:	51,1891	63,7667	60,3127	58,8619	58,4575
Messzeit [s] Gammspekt.:	100	100	100	100	100
Standard Netto	47929	33420	31742	79810	78840
Standard Messzeit	100	100	100	100	100
Probe Netto	3695	2292	2321	6130	5742
Probe Messzeit	100	100	100	100	100
Ausbeute	0,95147351	1,01206357	1,0260847	1,0649496	0,98542324
u_abs(std)	218,926928	182,811378	178,162847	282,506637	280,784615
u_rel(std)	0,00456773	0,00547012	0,00561284	0,00353974	0,00356145
u_abs(pro)	60,7865117	47,8748368	48,1767579	78,2943165	75,7759856
u_rel(pro)	0,01645102	0,0208878	0,0207569	0,01277232	0,01319679
u_rel(ausbeute)	0,01707338	0,02159218	0,02150239	0,01325375	0,01366892
u_abs(ausbeute)	0,01624487	0,02185266	0,02206327	0,01411458	0,01346967
10mL Flasche	4,3411	3,8369	4,3397	3,9326	3,9069
2mL ICPMS Aliquot	7,4563	6,0026	6,4526	6,0275	6,0195
3 mL Dest W	10,4643	9,0099	9,475	9,0518	9,0547
Auswertung der Gesamtiodgehaltes: nach ICP-MS Messung (Ohne Verdünnungskorrektur) [ppm]:	0,002642	0,00380141	0,00300207	0,00537628	0,00311327
iodkonz. Absorptionslösung [µg/g]/[ppm]:	0,00519309	0,00908006	0,00729639	0,01313774	0,00758614
rel. Unsicherheit	0,05975677	0,04809879	0,02487704	0,03157109	0,02614054
Isotopenverhältniss in der AMS Probe	8,6677E-13	3,6333E-12	3,0335E-12	3,8295E-12	6,4772E-12
rel. Unsicherheit (Endfehler AMS) %	0,0415	0,03440765	0,03452492	0,03434403	0,03418595
Konzentration WW-Iod mg/g	26,77	26,77	26,83	26,83	26,83
rel. Unsicherheit ca.	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Iod in Ausfällanteil Abslsg. (gem. ICP-MS) [mg]:	0,0002281	0,00052057	0,0003932	0,00068998	0,00039462
rel. Unsicherheit	0,05975677	0,04809879	0,02487704	0,03157109	0,02614054
zum Ausfällanteil geg. WW-I [mg]:	3,006271	2,936669	2,854712	2,972764	2,640072
rel. Unsicherheit	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Gesamtiod im Ausfällanteil (Probe+WW) [mg]:	3,0064991	2,93718957	2,8551052	2,97345398	2,64046662
rel. Unsicherheit	0,00999924	0,00999823	0,00999862	0,00999768	0,00999851
I-129 Masse im Ausfällanteil [mg]:	2,647E-12	1,084E-11	8,7974E-12	1,1566E-11	1,7373E-11
rel. Unsicherheit	0,04268764	0,03583087	0,03594361	0,03576962	0,0356181

Blankdaten: Veraschungsmethode

Probenkennung (Moor)	BANK 01	BLANK 02	BLANK 03	BLANK 04	BLANK 05
Ausbeute:	77%	77%	77%	77%	77%
Art der Probe:	Filter	Filter	Filter	Filter	Filter
Datum der Verbrennung:	18.04.2013	26.04.2013	03.05.2013	23.05.2013	30.05.2013
Trocknung/Gefriertrocknungsfaktor:	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
rel. Unsicherheit Trocknungsfaktor:	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Verbrannte Probenmenge:	0,18824	0,18568	0,18647	0,18639	0,18722
Durchsatz [m³]:	0	0	0	0	0
Wägungen:					
PE-Flasche leer [g]	33,50795	33,49353	33,52372	33,51893	33,50759
+ Absorptionslösung (g)	95,5302	88,269	89,5828	89,0363	92,0856
- 10 mL Aliquot (g)	83,7777	77,668	78,9047	78,874	81,2621
+ 100 µL WW-I Lösung (g)	83,8868	77,7763	79,0243	78,9756	81,3705
Lösung zu der WW-I gegeben wird! [g]:	50,26975	44,17447	45,38098	45,35507	47,75451
Zugegeben WW-I Lösung [g]:	0,1091	0,1083	0,1196	0,1016	0,1084
Aliquot für Iodid-Bestimmung [g]:	11,7525	10,601	10,6781	10,1623	10,8235
Gesamtmasse Abs.Lsg [g]:	62,02225	54,77547	56,05908	55,51737	58,57801
Messzeit [s] Gammspetr.:	100	100	100	100	100
Standard Brutto [counts]:	1325	1282	1168	1453	1078
Standard Netto [counts]:	1288	1245	1131	1379	1041
Probe Brutto [counts]:	997	901	718	928	661
Probe Netto [counts]:	960	864	681	928	624
Ausbeute:	0,745341615	0,693975904	0,602122016	0,67295141	0,59942363
u_abs(std)	36,90528417	36,31803959	34,71310992	39,0768474	33,3916157
u_rel(std)	0,028653171	0,029171116	0,030692405	0,02833709	0,03207648
u_abs(pro)	32,15587038	30,62678566	27,47726333	30,4630924	26,4196896
u_rel(pro)	0,033495698	0,035447669	0,040348404	0,03282661	0,04233925
u_rel(ausbeute)	0,044079088	0,04590742	0,050695339	0,04336562	0,05311791
u_abs(ausbeute)	0,032853979	0,031858643	0,03052478	0,02918295	0,03184013
Auswertung der Gesamtiodgehaltes					
Iodkonz. Absorptionslösung [µg/g]/[ppm]:	0,015225638	0,014989556	0,021358201	0,07191276	0,01851115
rel. Unsicherheit:	0,029739894	0,0258	0,030057398	0,0235	0,02803649
Isotopenverhältnis in der AMS Probe:	1,27066E-12	4,13899E-13	8,53999E-13	7,4359E-13	1,3096E-12
rel. Unsicherheit (Endfehler AMS):	0,0385	0,040106424	0,036732949	0,03699088	0,03545103
Konzentration WW-Iod [mg/g]:	28,22	28,22	27,27	27,27	27,27
rel. Unsicherheit ca. :	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Iod in Ausfällanteil Abslsg. (gem. ICP-MS) [mg]:	0,000765389	0,000662156	0,000969256	0,00326161	0,00088399
rel. Unsicherheit:	0,029739894	0,0258	0,030057398	0,0235	0,02803649
zum Ausfällanteil geg. WW-I [mg]:	3,078802	3,056226	3,261492	2,770632	2,956068
rel. Unsicherheit:	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Gesamtiod im Ausfällanteil (Probe+WW) [mg]:	3,079567389	3,056888156	3,262461256	2,77389361	2,95695199
rel. Unsicherheit:	0,009997517	0,009997835	0,009997033	0,00998828	0,00999701
I-129 Masse im Ausfällanteil [mg]:	3,97477E-12	1,28518E-12	2,83005E-12	2,0952E-12	3,9335E-12
rel. Unsicherheit:	0,039776882	0,041333787	0,038069019	0,03831567	0,03683362

Tabellenverzeichnis

1	<i>Chemische Eigenschaften von Iod.</i>	6
2	Nicht visualisierte Proben mit Iodwerten und Unsicherheiten	30

Abbildungsverzeichnis

1	Iodtransfer aus den Ozeanen zum Festland nach [Aldahan et al., 2006]	5
2	Zerfallsreihe von I-129	6
3	Jährliche I-129 Emissionen von La Hague und Sellafield von 1951 bis 2005 [Michel et al., 2012].	9
4	Kompartimentmodell von Annette Schmidt (1998) nach Fabryka-Martin (1984), [Fabryka-Martin, 1984]	10
5	Iod-Falle aus Braunschweig(baugleich mit der in Langenhagen), 2013	11
6	Schema der verwendeten Iodfalle [Heckel, 2008]	12
7	Schematischer Aufbau der Veraschungsapparatur, [Daraoui, 2010]	14
8	http : //www.spetec.de/images/dihen2_480.gif . Zerstäuber mit Plasmafackel angepasst mit Inkscape, Juli 2013	16
9	Plasmafackel http : //download.e – bookshelf.de/download/0000/6041/52/L–X–0000604152–0001312325.XHTML/images/c02_image005.jpg . Schema der Plasmaentwicklung und Injektion, Juli 2013	17
10	Exemplarischer Quadrupol http : //www.uni–muenster.de/Chemie.oc/service/mass/Methoden/Quadrupol/Quadrupol_Zeichnung_opt.jpg Exemplarischer Quadrupol, Juli 2013	18
11	Stabilitätsdiagramm http : //www.semibyte.de/wp/download/graphicslib/physics/quadrupol–massenspektrometer_4.png . Stabilitätsdiagramm, Juli 2013	18
12	AMS-Schema mit Fotografie unterlegt vom ETH Zürich.	20
13	Einlasssystem und Cäsium-Sputter-Ionenquelle (Fotografie), Ionisationsschema auf :http : //www.pelletron.com/snicprin.jpg , Juli 2013	21
14	Schema eines Pelletron-Beschleunigers (Fotografie), Schema Pelletron von: http : //jrm.phys.ksu.edu/Resource/Pics/Pelletron/28 – ELEC_SCHEMATIC.jpg , Juli 2013	22
15	I-127-Konzentrationen im Vergleich von Koch- zur Verbrennungsmethode.	27
16	I-129-Konzentrationen im Vergleich von Koch- zur Verbrennungsmethode.	28
17	Isotopenverhältnis von I-129/I-127 im Vergleich von Koch- zu Verbrennungsmethode	29
18	Zusammengefasste Iodwerte aus Verbrennungs- und Kochmethode	33
19	Iodwerte aus Offenbach, Freiburg, Hannover und Potsdam	35

Literatur

- [Aldahan et al., 2006] Aldahan, A., Kekli, A., and Possnert, G. (2006). Distribution and sources of i-129 in rivers of the baltic region. *Journal of environmental radioactivity*, 88(1):49–73.
- [BfS, 2013] BfS (2013). Imis [http : //www.bfs.de/de/ion/imis/imis_uebersicht.html](http://www.bfs.de/de/ion/imis/imis_uebersicht.html).
- [Chamberlain, 2004] Chamberlain, A. C. (2004). *Radioactive aerosols*, volume 3. Cambridge University Press.
- [Daraoui, 2010] Daraoui, A. (2010). *Migration von Iod-129 und Retrospektive Dosimetrie*. PhD thesis, thesis, Leibniz Universit Hannover, 2010, <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01dh10>.
- [England and Rider, 1994] England, T. and Rider, B. (1994). Evaluation and compilation of fission product yields. Technical report, Los Alamos National Laboratory Report LA-UR-94-3106.
- [Ernst, 2003] Ernst, T. (2003). Anthropogenes iod-129 als tracer für umweltprozesse. ein beitrag zum verhalten von spurenstoffen bei der migration in böden und beim atmosphärischen transport.
- [Fabryka-Martin et al., 1985] Fabryka-Martin, J., Bentley, H., Elmore, D., and Airey, P. (1985). Natural iodine-129 as an environmental tracer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(2):337–347.
- [Fabryka-Martin, 1984] Fabryka-Martin, J. T. (1984). Natural iodine-129 as a ground-water tracer.
- [Füger et al., 2002] Füger, B., Dudczak, R., Ch, P., and Zettinig, G. (2002). Jodstoffwechsel. *Journal für Ernährungsmedizin*, 4(2):6–8.
- [Gäbler and Heumann, 1993] Gäbler, H. e. and Heumann, K. (1993). Determination of particulate iodine in aerosols from different regions by size fractionating impactor sampling and idms. *International journal of environmental analytical chemistry*, 50(2):129–146.
- [Heckel, 2008] Heckel, A. (2008). Verfahren zur bestimmung der mittleren aktivitätskonzentration von iod-129 in der fortluft kerntechnischer anlagen.
- [Hou et al., 2013] Hou, X., Povinec, P. P., Zhang, L., Shi, K., Biddulph, D., Chang, C.-C., Fan, Y., Golser, R., Hou, Y., Jeskovsky, M., et al. (2013). Iodine-129 in seawater offshore fukushima: Distribution, inorganic speciation, sources, and budget. *Environmental science & technology*, 47(7):3091–3098.
- [Kohman and Edwards, 1966] Kohman, T. and Edwards, R. (1966). Iodine-129 as a geochemical and ecological tracer. *Progress Report to Environmental Sciences Branch, Division of Biology and Medicine, US Atomic Energy Commission NY03624-1*.

- [Michel, 1999] Michel, R. (1999). Long-lived radionuclides as tracers in terrestrial and extraterrestrial matter. *Radiochimica Acta*, 87(1-2):47–74.
- [Michel et al., 2012] Michel, R., Daraoui, A., Gorny, M., Jakob, D., Sachse, R., Tosch, L., Nies, H., Goroncy, I., Herrmann, J., Synal, H., et al. (2012). Iodine-129 and iodine-127 in european seawaters and in precipitation from northern germany. *The Science of the total environment*, 419:151.
- [Moran et al., 1998] Moran, J. E., Fehn, U., and Teng, R. T. (1998). Variations in $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratios in recent marine sediments: evidence for a fossil organic component. *Chemical Geology*, 152(1):193–203.
- [Peters, 2012] Peters, L. (2012). Charakteristische grenzen nach din iso 11929.
- [Schmidt, 1998] Schmidt, D.-C. A. C. (1998). I-129 und stabiles iod in umweltsproben 129. pages 16–25.
- [Straume et al., 1996] Straume, T., Marchetti, A., Anspaugh, L., Khrouch, V., Gavrilin, Y. I., Shinkarev, S., Drozdovitch, V., Ulanovsky, A., Korneev, S., Brekeshev, M., et al. (1996). The feasibility of using i-129 to reconstruct i-131 deposition from the chernobyl reactor accident. *Health physics*, 71(5):733–740.
- [Szidat, 2000] Szidat, S. (2000). *Iod-129: Probenvorbereitung, Qualitätssicherung und Analyse von Umweltmaterialien*. Universitätsbibliothek und Technische Informationsbibliothek.
- [Whitehead, 1984] Whitehead, D. (1984). The distribution and transformations of iodine in the environment. *Environment International*, 10(4):321–339.

Abkürzungsverzeichnis

DWD Deutschen Wetterdienstes

PUREX Plutonium-Uranium Recovery by Extraction

IRS Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

IMIS Integriertes Mess- und Informationssystem

ppb parts per billion

WWI Woodward-Iod

ESA Elektrostatischen Analysator

SEV Sekundärelektronenvervielfacher

m/q Masse zu Ladung

AC Wechselspannung

AMS Accelerator Mass Spectrometry

ICP-MS Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbständig verfasst habe. Ich versichere, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet habe, und dass die eingereichte Arbeit weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen ist.

(Unterschrift)