

Neutronenaktivierungsanalytische Untersuchungen
zur Bestimmung von radioökologischen Parametern
aus dem langfristigen Eintrag von ^{129}I

zur Erfüllung der Prüfungsbedingungen für die
Diplomhauptprüfung im Fachbereich Chemie an der Universität Hannover
vorgelegt am 03.01.2002 von

Kevin Klipsch

geboren am 26. April 1975 in Hannover

Universität Hannover 

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und alle verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

Hannover, den 03.01.2002

Diese Arbeit wurde im Zeitraum Juli bis Dezember 2001 im Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie (ZSR) der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Rolf Michel angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Gerold Wunsch (Institut für Analytische Chemie) und Herrn Prof. Dr. Rolf Michel (ZSR) für Ihr Engagement und die gute Zusammenarbeit zwischen den Instituten danken, durch die diese Arbeit ermöglicht wurde.

Herrn Prof. Dr. Rolf Michel danke ich besonders für die interessante Aufgabenstellung und die freundliche Betreuung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Dr. Dieter Jakob danke ich für die stete Diskussionsbereitschaft, auch bei außerfachlichen Problemstellungen, und das Korrekturlesen dieser Arbeit.

An dieser Stelle möchte ich mich auch beim Institut für Rechtsmedizin der Medizinischen Hochschule Hannover bedanken, das die untersuchten Schilddrüsen zur Verfügung gestellt hat. Speziell danke ich Herrn Prof. Dr. Tröger, Herrn Dr. Breitmeier und Herrn Dr. Albrecht für die gute Zusammenarbeit.

Ich danke der Zentralabteilung Forschungsreaktor des GKSS Forschungszentrums Geesthacht, speziell Herrn Dr. P. Schreiner, Herrn K. Pfaffenbach, Herrn U. Geyer und Herrn M. Heuer für die Durchführung der Bestrahlung der Proben.

Mein besondere Dank für die Einführung in das radiochemische Arbeiten und die häufige tatkräftige Unterstützung gilt Frau Monika Gorny. Ich danke außerdem allen weiteren Kolleginnen und Kollegen am ZSR, besonders Herrn Jan-Willem Vahlbruch und Herrn Thomas Ernst für zahlreiche anregende und aufschlussreiche Diskussionen und Vorschläge.

Meinen Eltern Elona und Klaus und ganz besonders meiner Freundin Danny danke ich für ihre Unterstützung, ihre Geduld und ihr Vertrauen.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde untersucht, ob sich im Verfahren der radiochemischen Reinigung bei der neutronenaktivierungsanalytischen Iodbestimmung, durch Verwendung von Palladium(II) anstelle von Silber(I) als Fällungsreagens für Iodid, eine verbesserte Abtrennung des Störnuklids ^{82}Br ergibt. Dies wurde beobachtet. Es wurde jedoch ebenfalls eine nachteilige Verringerung der chemischen Ausbeute beobachtet. Zur Änderung der Verfahrens besteht daher kein Anlass.

Durch die Berechnung von Unsicherheiten der Ergebnisgrößen bei der RNAA, sowie der charakteristischen Grenzen des Verfahrens, konnten die von SCHMIDT [16] und SZIDAT [11] begonnenen, qualitätssichernden Maßnahmen bei der Iodanalytik im ZSR fortgesetzt und auf die RNAA ausgedehnt werden.

Bei der Bestimmung der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse von 17 menschlichen Schilddrüsen aus den Jahren 1987 und 1999 bis 2000 zeigte sich, dass diese im Bereich der in Oberflächenwässern beobachteten Verhältnissen liegen und damit um zwei Zehnerpotenzen niedriger als im Niederschlag sind. Dies deutet darauf hin, dass die Modellierung der Strahlenexposition durch ^{129}I nach Fallout-Ereignissen nur auf der Grundlage eines komplexen radioökologischen Modells möglich sein wird, da Austauschprozesse der Iodisotope in der Pedosphäre berücksichtigt werden müssen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	3
2	Theoretischer Teil	5
2.1	Die Bedeutung von Iod in der Physiologie des Menschen und in der Medizin .	5
2.2	Die Radioökologie des ^{129}I	7
2.3	Bestimmungsmethoden für ^{129}I und ^{127}I	11
2.4	Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse	13
2.5	γ -Spektrometrie	18
3	Experimenteller Teil	22
3.1	Übersicht	22
3.2	Unsicherheiten bei Pipettierungen	23
3.3	Bestimmung des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses in Schilddrüsen mittels radiochemischer Neutronenaktivierungsanalyse	24
3.3.1	Vorbereitungen	25
3.3.2	Verbrennung	25
3.3.3	Austreibung	27
3.3.4	Bestrahlung	27
3.3.5	Radiochemische Reinigung	27
3.3.6	Herstellung eines Ausbeute-Standards	29
3.3.7	Aufbereitung der Mix-Standards	30

3.3.8	Messung	30
3.4	Untersuchungen zur Optimierung der radiochemischen Reinigung	31
3.4.1	Verteilung des ^{82}Br auf die Fraktionen der radiochemischen Reinigung	31
3.4.2	Ausbeute bei der PdI_2 -Fällung	31
3.4.3	Vergleich AgI - und PdI_2 -Fällung	32
4	Ergebnisse und Diskussion	34
4.1	Unsicherheiten bei Pipettierungen	34
4.2	Bestimmung des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses in Schilddrüsen mittels radiochemischer Neutronenaktivierungsanalyse	37
4.2.1	Die Mix-Standards	37
4.2.2	Modell der Auswertung	38
4.2.3	Bestimmung der charakteristischen Grenzen	41
4.3	Ergebnisse der neutronenaktivierungsanalytischen Untersuchung der Schilddrüsenproben	45
4.4	Untersuchungen zur Optimierung der radiochemischen Reinigung	49
4.4.1	Verteilung des ^{82}Br auf die Fraktionen der radiochemischen Reinigung	49
4.4.2	Ausbeute bei PdI_2 -Fällungen	51
4.4.3	Vergleich AgI -Fällung und PdI_2 -Fällung	53
5	Zusammenfassung und Ausblick	56
	Literaturverzeichnis	58
A	Anhang	63
A.1	Verzeichnis von Abkürzungen und Formelzeichen	63
A.2	Beispielspektren	66
A.3	Photos einiger Materialien und Geräte	68

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Das chemische Element Iod (Ordnungszahl 53) ist ein essentielles Spurenelement für den menschlichen Organismus und wird hauptsächlich in der Schilddrüse eingelagert (siehe Abschnitt 2.1). Das langlebige Iodisotop ^{129}I ($T_{1/2} = 1,57 \cdot 10^7$ a) kann als natürlicher und anthropogener Tracer für Umweltprozesse genutzt werden. Wegen der Vermischung mit stabilem ^{127}I , ist es üblich den Gehalt an ^{129}I in Umweltmaterialien als $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis anzugeben.

Da aufgrund früherer Untersuchungen bekannt ist, dass mit dem Niederschlag über Westeuropa kontinuierlich ^{129}I eingetragen wird, und dass sich das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis im Niederschlag bis Ende der 1980er Jahre stetig erhöht und dann bei etwa $1 \cdot 10^{-6}$ stabilisiert hat, stellt sich die Frage nach dem aktuellen Isotopenverhältnis in biologischen Systemen in Deutschland. Um dieser Frage nachzugehen, sollen ^{129}I und ^{127}I in menschlichen Schilddrüsen bestimmt, und die Ergebnisse mit existierenden Daten, die bis 1990 reichen, verglichen werden.

Zur Bestimmung von ^{129}I und ^{127}I wird das Verfahren der radiochemischen Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA) angewendet. Aus den erhaltenen Konzentrationen wird das Isotopenverhältnis berechnet. Zu den einzelnen Ergebnissen werden die Messunsicherheiten angegeben sowie die Erkennungs- und die Nachweisgrenze des Verfahrens bestimmt.

Im Laufe des Verfahrens der RNAA erfolgt eine radiochemische Reinigung. Es soll untersucht werden, ob Modifikationen an diesem Teil des Verfahrens die chemische Ausbeute verbessern und so die charakteristischen Grenzen herabsetzen können.

Im theoretischen Teil dieser Arbeit wird zunächst die Rolle des Elementes Iod in der menschlichen Physiologie diskutiert. Es folgt ein Abschnitt über die Radioökologie des ^{129}I . Im Anschluss werden verschiedene Bestimmungsmethoden für dieses Radionuklid angeführt und die radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse im Detail besprochen. Der abschließende Abschnitt im theoretischen Teil widmet sich der γ -Spektrometrie, die ein zentraler Bestandteil der RNAA ist.

Der experimentelle Teil stellt die durchgeführten Arbeiten ausführlich dar. Da des öfteren Lösungen pipettiert werden, wird zunächst die Unsicherheit beim Pipettieren experimentell bestimmt. Es folgt die Beschreibung der experimentellen Arbeiten zur Bestimmung des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisses in Schilddrüsen. Schließlich werden die Untersuchungen zur Optimierung der radiochemischen Reinigung beschrieben.

Im letzten Abschnitt werden die Ergebnisse der durchgeführten Arbeiten dargestellt und diskutiert. Es folgt ein Ausblick auf weitere mögliche Untersuchungen zur Radioökologie des ^{129}I .

2 Theoretischer Teil

2.1 Die Bedeutung von Iod in der Physiologie des Menschen und in der Medizin

Iod ist für alle Wirbeltiere ein lebenswichtiges Spurenelement. Die von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) empfohlene tägliche Dosis für den Menschen liegt bei 150-200 µg, der Körpervorrat beträgt 10-30 mg [1], wovon 99% in der Schilddrüse vorhanden sind. Der größte Teil des Iods wird in der Schilddrüse zur Synthese der Hormone L-Thyroxin (T4) und 3,3',5-Triiod-L-Thyronin (T3) [Abb. 2.1] verwendet.

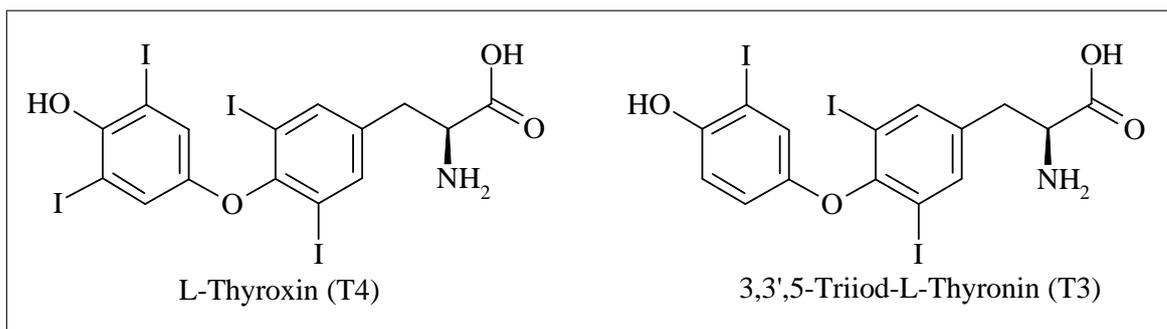


Abbildung 2.1: Die wichtigen Schilddrüsenhormone T4 und T3

In der Schilddrüse liegen die beiden Hormone gebunden in einer Polypeptid-Kette vor, im so genannten Thyroglobulin. Durch Einwirkung eines weiteren Hormons, des Thyrotropins, auf die Schilddrüse werden T3 und T4 verstärkt synthetisiert und protolytisch freigesetzt. Sie

wirken vor allem auf den Stoffwechsel. Erhöht sich der Gehalt von T3 und T4 im Blut, so vergrößert sich das Herzminutenvolumen und die Erregbarkeit des Nervensystems steigt an. In der Entwicklungsphase stimulieren die Schilddrüsenhormone das Wachstum der Hirnrinde, bei einem Mangel wird die geistige Entwicklung gehemmt. Bei Erwachsenen führen ein Mangel an Iod in der Nahrung zu einer so genannten Hypothyreose, einer Schilddrüsenunterfunktion, die dazu führt, dass nicht genügend Schilddrüsenhormone ins Blut abgegeben werden können. Sind überempfindlichen Menschen betroffen oder tritt eine starke Überdosierung von Iod auf, so kann es in schweren Fällen auch zu einer Hyperthyreose, einer krankhaften Überfunktion der Schilddrüse kommen. Sowohl Hypo- als auch Hyperthyreose können mit einem Kropf, also einer Vergrößerung der Schilddrüse infolge von Gewebewucherungen, einhergehen. Da Deutschland ein Iodmangelgebiet ist, gibt es seit über 20 Jahren Bestrebungen, die Iodversorgung der Bevölkerung zu verbessern um Iodmangelerscheinungen vorzubeugen [2].

Zur Behebung von Schilddrüsenunterfunktionen wird Iod in zahlreichen medizinischen Präparaten, meist als Iodid (I^-), angeboten. In elementarer Form benutzt man es in Form von Iod-Tinktur als Antiseptikum, in organischen Derivaten findet Iod als Röntgenkontrastmittel Anwendung. Im Falle eines kerntechnischen Unfalls mit Freisetzung von ^{131}I (β - γ -Strahler, $T_{1/2} = 8,04$ d) verabreicht man stabiles Iod, um die Aufnahme des Radioisotops in den Körper zu unterbinden. Man spricht hierbei von Iodblockade [3, 4, 5, 6]. ^{131}I wird auch in der Radioiodtherapie verwendet [7]. Zur Behandlung gutartiger Schilddrüsenkarzinome werden dem Patienten zwischen 200 und 2.000 MBq ^{131}I verabreicht, bei bösartigen bis zu 8.000 MBq [4]. Durch die Anreicherung des Iods in der Schilddrüse kann die bei Zerfall emittierte β -Strahlung das krankhafte Gewebe gezielt zerstören.

Neben ^{131}I werden weitere Iod-Isotope in der Medizin verwendet: ^{125}I kann zu Bestimmung des Knochenmineralgehaltes verwendet werden, ^{123}I hat das früher verwendete ^{131}I in der medizinischen Diagnostik weitestgehend abgelöst [1, 8]. Eine Ausnahme bildet neben der Therapie die prätherapeutische Diagnostik, in der ^{131}I weiterhin Anwendung findet.

2.2 Die Radioökologie des ^{129}I

In der Umwelt vorkommende Radionuklide können nach ihrer Entstehung unterteilt werden:

- **Primordiale** Radionuklide sind solche, die bei der Entstehung des Sonnensystems vor $4,55 \cdot 10^9$ Jahren gebildet wurden, und so lange Halbwertszeiten haben, dass sie immer noch vorhanden sind.
- Als **kosmogen** bezeichnet man die durch Wechselwirkung von kosmischer Strahlung mit Teilchen der oberen Erdatmosphäre entstehenden Radionuklide.
- **Nukleogene** Radionuklide bilden sich bei (n,x) und (α ,x) Reaktionen. Dabei stammen die Neutronen aus Spontanspaltungsprozessen, während die α -Teilchen bei α -Zerfällen frei werden.
- **Anthropogene** Radionuklide sind durch menschliche Aktivitäten hergestellte und freigesetzte Nuklide.

Durch den Zerfall dieser Radionuklide und durch Reaktionen anderer Kerne mit den dabei frei werdenden Teilchen (z.B. Neutronen oder α -Teilchen) können weitere radioaktive Isotope gebildet werden. Ebenso entstehen bei der Spontanspaltung radioaktive Spaltprodukte.

Zu den anthropogenen Quellen von Radionukliden in der Umwelt zählen neben den Atombombenexplosionen im Jahre 1945 und den oberirdischen Kernwaffentest in den 50er und 60er Jahren auch kerntechnische Unfälle wie in Windscale, Kyshtym (beide 1957) und Chernobyl (1986). Eine weitere Quelle für Radionuklide in der Umwelt sind Wiederaufarbeitungsanlagen. Schließlich ist noch die Abgabe radioaktiver Isotope aus Kernreaktoren und Einrichtungen der Medizin und der Forschung zu nennen. Global betrachtet ist heute der anthropogene Beitrag gegenüber dem natürlichen als gering einzuschätzen. Durch Fortschritte im Strahlenschutz sowie den Verzicht auf oberirdische Kernwaffentests ist der anthropogene Eintrag der meisten Radionukliden in die Umwelt weiter zurückgegangen. In Tabelle 2.1 sind

einige der wichtigsten in der Umwelt vorkommenden Radionuklide mit ihrer Halbwertszeit und ihrer Entstehungsart dargestellt.

Tabelle 2.1: Einige in der terrestrischen Umwelt vorkommende Radionuklide

Nuklid	$T_{1/2}$	Quellen bzw. Entstehung
^3H	12,3 a	kosmogen aus N und O; $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$; anthropogen bei Kernwaffentests, in Fissionsreaktoren und in Wiederaufbereitungsanlagen
^7Be	53,3 d	entsteht durch Spallationsreaktionen in der Atmosphäre
^{14}C	5730 a	kosmogen, $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$
^{40}K	$1,28 \cdot 10^9$ a	primordial
^{85}Kr	$1,07 \cdot 10^1$ a	anthropogen, Spaltprodukt in Reaktoren
^{90}Sr	28,78 a	anthropogen bei Kernwaffentests und in Fissionsreaktoren
^{129}I	$1,57 \cdot 10^7$ a	anthropogen, hauptsächlich aus Wiederaufarbeitungsanlagen
^{131}I	8,04 d	anthropogen bei Kernwaffentests, in Fissionsreaktoren und bei medizinischen Anwendungen
^{137}Cs	30,17 a	anthropogen bei Kernwaffentests und in Fissionsreaktoren
^{232}Th	$1,41 \cdot 10^{10}$ a	primordial
^{235}U	$7,04 \cdot 10^8$ a	primordial
^{238}U	$4,47 \cdot 10^9$ a	primordial
^{239}Pu	$2,41 \cdot 10^4$ a	anthropogen bei Kernwaffentests und in Fissionsreaktoren

Aus verschiedenen Gründen sind einige dieser Nuklide von grossem wissenschaftlichen Interesse: Sie dienen als Spurenstoffe (Tracer), die die Untersuchung von langfristigen, großräumigen, natürlichen und anthropogenen Umweltprozessen erlauben [9]. So können z.B. Meeresströmungen, die Grundwasserneubildung [10] und Bodencharakteristika untersucht und modelliert werden [11]. Ebenso ermöglicht die Beobachtung von Radionukliden die Erforschung von Transportprozessen in geologischen Formationen, die als Endlager für radio-

aktive Abfälle und chemischen Sondermüll dienen sollen. Wichtig ist auch die retrospektive Dosimetrie, die es erlaubt, die Deposition von kurzlebigen Radionukliden und die damit verbundene Belastung der Bevölkerung nach kerntechnischen Unfällen in betroffenen Gebieten zu rekonstruieren [12]. Nicht zuletzt beruhen viele Datierungsmethoden auf Radionukliden mit großen Halbwertszeiten, als Beispiel sei hier die ^{14}C -Methode genannt [13].

^{129}I ist für die Strahlenexposition des Menschen wegen seiner langen Halbwertszeit und der damit verbundenen geringen spezifischen Aktivität derzeit nicht von Bedeutung. Es eignet sich jedoch besonders als Spurenstoff für die Untersuchung des menschlichen Einflusses auf die Umwelt, da es sowohl natürlich vorkommt, als auch vom Menschen in die Umwelt eingebracht wird. In der Natur entsteht ^{129}I durch zwei verschiedene Prozesse.

- **Fissiogenes ^{129}I :** Es entsteht zum einen durch Spontanspaltung von primordialem, gesteinsgebundenem Uran. Durch Vulkanismus (zu 85 %) und Gesteinsverwitterung (zu 14 %) wird das so gebildete ^{129}I aus der Lithosphäre in die Hydrosphäre freigesetzt. Ein weiteres Prozent entsteht direkt in den Weltmeeren [11].
- **Kosmogenes ^{129}I :** Durch Spallationsreaktionen von Xenon-Atomen mit energiereichen Teilchen der kosmischen Strahlung in der Atmosphäre wird ebenfalls ^{129}I erzeugt [9].

Die Abschätzung der Gesamtmenge des in der Umwelt vorhandenen ^{129}I , sowie dessen Verteilung auf die verschiedenen Umweltkompartimente sind Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. Darunter sind die Arbeiten von FABRYKA-MARTIN [10] und KOHMAN [14] zu nennen, deren detaillierte Wiedergabe den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Wegen der als vollständig zu betrachtenden Durchmischung von natürlichem ^{129}I mit dem stabilen ^{127}I ist es üblich, die Vorkommen von ^{129}I in Umweltproben als Verhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ anzugeben. Man geht von einem prä nuklearen Verhältnis von etwa $1 \cdot 10^{-12}$ aus. Seit den frühen 60er Jahren werden Messungen des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses in verschiedensten Umweltproben durchgeführt, dennoch reichen die vorhandenen Daten noch nicht aus, um einen vollständigen Überblick über die Radioökologie des ^{129}I zu erhalten [15]. Es fanden und finden daher

weiterhin Untersuchungen statt, um Wissenslücken im Bezug auf die Verteilung von ^{129}I in der Umwelt und sein radioökologisches Verhalten zu schließen, und seine Eignung für die retrospektive Abschätzung von ^{131}I -Exposition nach kerntechnischen Unfällen zu untersuchen. Unter anderen haben STRAUME [12], SCHMIDT [16, 17], SZIDAT [11] und FRÉCHOU [18, 19] in den letzten Jahren auf dem Gebiet der Radioökologie des ^{129}I gearbeitet. Es hat sich gezeigt, dass sich die Häufigkeit von ^{129}I in der Umwelt seit dem Beginn des atomaren Zeitalters nachhaltig geändert hat und dass der Anteil an anthropogenem ^{129}I weiterhin ansteigt [20]. Aus früherer Untersuchungen, die in der folgenden Grafik dargestellt sind, ist bekannt, dass mit dem Niederschlag über Westeuropa kontinuierlich ^{129}I eingetragen wird, und dass sich das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis im Niederschlag bis Ende der 1980er Jahre stetig erhöht und dann bei etwa $1 \cdot 10^{-6}$ stabilisiert hat.

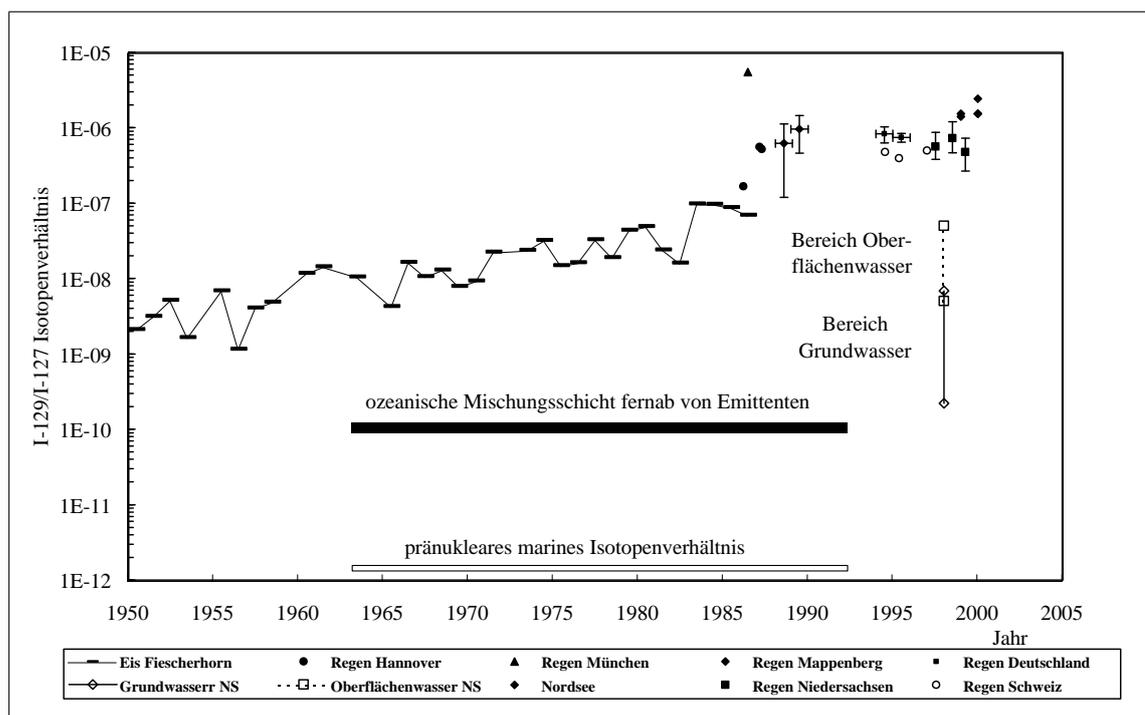


Abbildung 2.2: Entwicklung der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse im Niederschlag in der Schweiz und in Deutschland, nach [15]. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der am ZSR untersuchten Proben von Nordseewasser, die Bereiche der in Oberflächen- und Grundwasser gemessenen Isotopenverhältnisse sowie das pränukleare und das derzeitige $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis in der ozeanischen Mischungsschicht angegeben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ^{129}I , obwohl zur Zeit radiologisch nicht von Bedeutung, weiterhin sorgfältig beobachtet werden muss, da es ein hervorragender Tracer für den Einfluss der Kernenergie auf die Umwelt ist. Die für diese Untersuchungen in Frage kommenden Messverfahren werden im Folgenden diskutiert.

2.3 Bestimmungsmethoden für ^{129}I und ^{127}I

Da ^{129}I immer zusammen mit dem stabilen ^{127}I auftritt, und eine Isotopentrennung sehr aufwendig und für Umweltproben nicht praktikabel ist, kommen nur nuklidspezifische Bestimmungsmethoden wie Kernstrahlungsmessungen oder Massenspektrometrie in Frage. Dabei kann man Zerfalleigenschaften des radioaktiven ^{129}I ausnutzen. ^{129}I geht durch β^- -Zerfall in einen angeregten isomeren Zustand des ^{129m}Xe über, welcher seinerseits mit einer Halbwertszeit von 8,89 Tagen unter Aussendung von niederenergetischen γ -Quanten (39,58 keV) in den Grundzustand des stabilen ^{129}Xe übergeht. Das Zerfallsschema ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

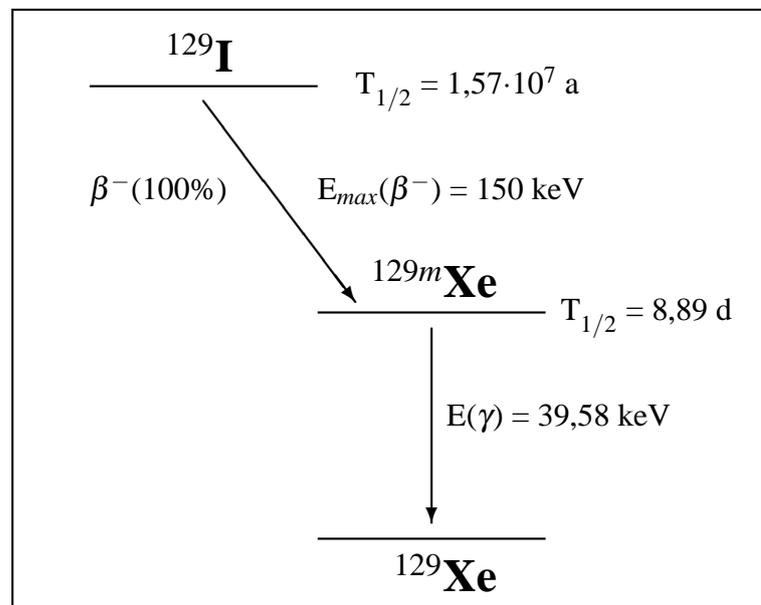


Abbildung 2.3: Zerfallsschema des ^{129}I

Aus der langen Halbwertszeit von $1,57 \cdot 10^7$ Jahren resultiert für das ^{129}I jedoch eine sehr geringe spezifische Aktivität von $65,355 \text{ Bq}/\mu\text{g}$. Daher ist eine direkte Messung sowohl der β - als auch der γ -Strahlung nur bei einem hohen Gehalt an ^{129}I möglich. Einige Varianten direkter Messverfahren wurden von SCHNELL [21] angesprochen. In Umweltproben, die aus den in Abschnitt 2.2 genannten Gründen untersucht werden sollen, ist die ^{129}I -Aktivität nur in Ausnahmefällen so hoch, dass direkte Kernstrahlungsmessverfahren angewandt werden können. FRECHOU ET AL. [18, 19] berichten von γ -X-spektrometrischer Messung von ^{129}I in Umweltproben aus der näheren Umgebung der Wiederaufbereitungsanlage in La Hague (Frankreich). Für nicht so stark kontaminierte Umweltproben eignen sich nur zwei Verfahren zur ^{129}I -Bestimmung: Die seit ca. 40 Jahren verwendete Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) und die seit etwa 20 Jahren verfügbare Beschleunigermassenspektrometrie (AMS, accelerator mass spectrometry). Nur mit der AMS ist die Bestimmung von $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnissen kleiner als $1 \cdot 10^{-10}$ möglich, wie sie noch in geologischen Proben aus großer Tiefe vorkommen, die noch die prä nuklearen Mengen an ^{129}I und ^{127}I enthalten. Mit den massenspektrometrischen Methoden, vor allem der AMS, haben sich u.a. SCHMIDT [16] und SZIDAT [11] ausführlich befasst. Ein Nachteil der AMS ist die Tatsache, dass nur das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis bestimmt werden kann, jedoch nicht gleichzeitig die jeweiligen tatsächlichen Konzentrationen der beiden Nuklide in der Probe. Die Gesamtiodykonzentration muss hier mit einem zusätzlichen chemischen Verfahren, z.B. der IC oder der ICP-MS, bestimmt werden. Bei neutronenaktivierungsanalytischen Verfahren können ^{129}I und ^{127}I simultan bestimmt werden. In dieser Arbeit wird die radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA) verwendet. Dieser Variante der NAA widmet sich der folgende Abschnitt.

2.4 Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse

Die Aktivierungsanalyse beruht auf der Erzeugung von Radionukliden durch Kernreaktionen. Die allgemeine Schreibweise für Kernreaktionen ist:



wobei ein Nuklid A mit Teilchen der Art x beschossen wird und das Nuklid B unter Aussendung eines oder mehrere Teilchen des Typs y entsteht. Die durch die Aktivierung hervorgerufene spezifische Aktivität A_S lässt sich allgemein nach der so genannten Aktivierungsgleichung berechnen:

$$A_S = \sigma \Phi \frac{N_A}{M} H \left(1 - e^{-\frac{-\ln 2 t_{irr}}{T_{1/2}}} \right). \quad (2.2)$$

Das Symbol σ bezeichnet den Wirkungsquerschnitt der Reaktion in cm^2 , Φ die Flussdichte der Geschossteilchen in $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, N_A die Avogadro-Konstante, M die molare Masse des zu bestimmenden Elements und H die Häufigkeit des Isotops, mit dem die Kernreaktion stattfindet. Für die Bestrahlungszeit steht t_{irr} und für die Halbwertszeit des erzeugten Nuklids $T_{1/2}$. Aus Gleichung (2.2) ist ersichtlich, dass bei gegebener Flussdichte Φ bereits nach einer Bestrahlungsdauer, die einer Halbwertszeit des entstehenden Nuklids entspricht, die Hälfte der maximal erzeugbaren Aktivität erreicht ist. Mit weiter steigender Bestrahlungsdauer nähert sich die Aktivität asymptotisch der so genannten Sättigungsaktivität. Bricht man die Bestrahlung z.B. nach fünf Halbwertszeiten ab, so sind bereits 96,65 % der Sättigungsaktivität erreicht. Nach dem Bestrahlungsende zerfällt das erzeugte Nuklid, die Aktivität folgt dabei dem Zeitgesetz für den radioaktiven Zerfall. Ein entsprechender Kurvenverlauf ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

Aktivierungsreaktionen können mit verschiedenen Teilchenarten ausgelöst werden. In Tabelle 2.2 sind einige Beispiele für solche Reaktionen gegeben.

Am weitesten verbreitet sind Aktivierungen mit Neutronen aus Kernreaktoren, da dort verhältnismäßig hohe Flussdichten zur Verfügung stehen. Zudem macht man sich den recht

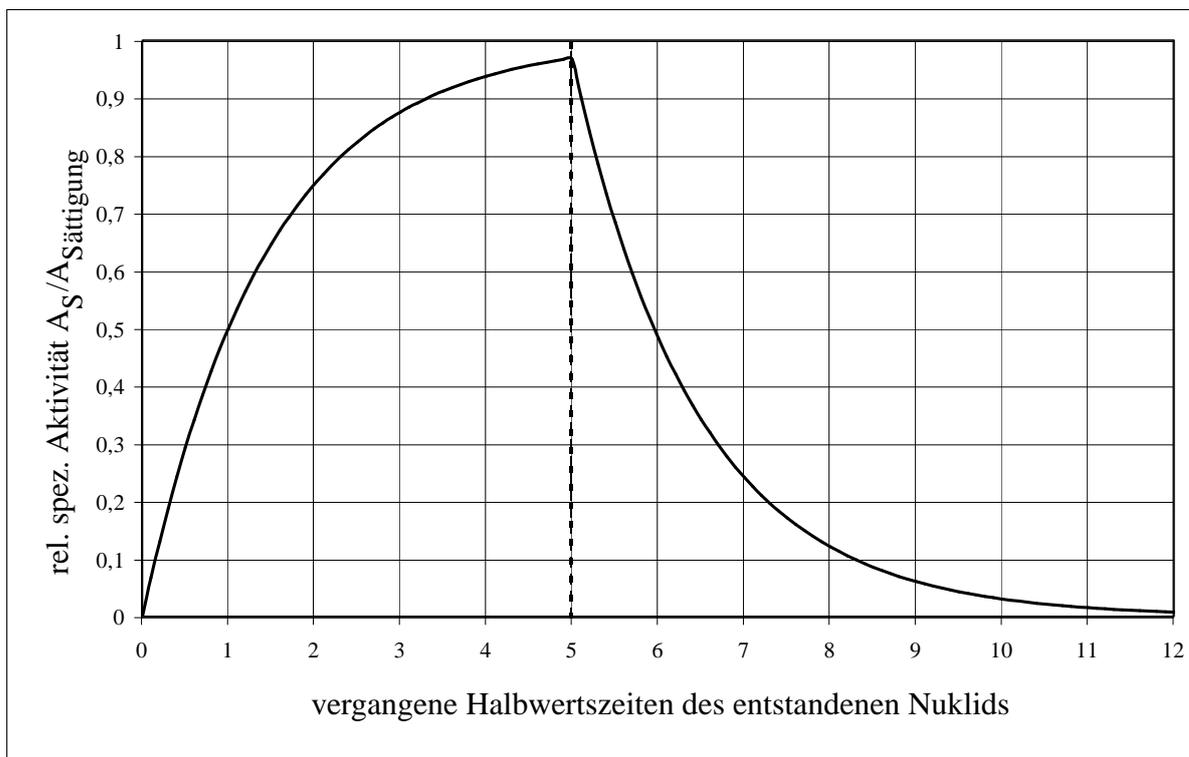


Abbildung 2.4: Verlauf der relativen Aktivität bei der Aktivierung und nach dem Ende der Bestrahlung

Tabelle 2.2: Einige Beispiele für Aktivierungsreaktionen [22]

$^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$	$^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$	$^{208}\text{Pb}(n,2n)^{207m}\text{Pb}$
$^{65}\text{Cu}(p,n)^{65}\text{Zn}$	$^{19}\text{F}(p,\alpha)^{16}\text{O}$	$^{10}\text{B}(d,n)^{11}\text{C}$
$^{24}\text{Mg}(d,\alpha)^{22}\text{Na}$	$^{14}\text{N}(t,2n)^{15}\text{O}$	$^{95}\text{Mo}(^3\text{He},n)^{97}\text{Ru}$
$^{27}\text{Al}(\alpha,n)^{30}\text{P}$	$^{16}\text{O}(\alpha,d)^{18}\text{F}$	$^{12}\text{C}(\gamma,n)^{11}\text{C}$

großen Wirkungsquerschnitt der (n,γ) -Reaktionen zunutze, die von thermischen Reaktor-neutronen bevorzugt ausgelöst werden. Auf Grund ihrer hohen Empfindlichkeit kann die Aktivierungsanalyse auch zur Bestimmung von Neben- und Spurenbestandteilen verwendet werden. So findet sie Anwendung in der Analyse von hochreinen Materialien, z.B. in der Halbleitertechnik, sowie in der Spurenanalytik von biologischen und geologischen Matrices.

Für die Bestimmung des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses in Umweltproben ist die Neutronenaktivierung ein seit über 20 Jahren am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie etabliertes Verfahren. Durch den anthropogenen Eintrag von ^{129}I in die Umwelt liegt das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis vielfach über $1 \cdot 10^{-10}$ und kann damit mit der Neutronenaktivierung bestimmt werden. Sowohl das ^{129}I als auch das ^{127}I werden durch die Bestrahlung aktiviert. Die Produkte zerfallen unter γ -Emission und können spektrometrisch gemessen werden. In Tabelle 2.3 sind die Aktivierungsreaktionen, die Halbwertszeiten der Produkte und die Energien der drei mit den größten Wahrscheinlichkeiten emittierten γ -Quanten angegeben.

Tabelle 2.3: Aktivierungsreaktionen zur Bestimmung von ^{129}I und ^{127}I ,
Daten für E_γ und I_γ aus [23]

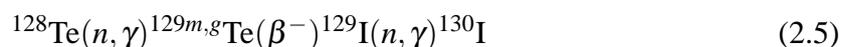
Kernreaktion	$T_{1/2}$	E_γ in keV; I_γ in %		
$^{127}\text{I}(n,\gamma)^{128}\text{I}$	24,99 min	442,91; 16,0	526,62; 1,5	969,40; 0,4
$^{127}\text{I}(n,2n)^{126}\text{I}$	13,02 d	388,63 ; 34,0	666,33; 33,0	511,01; 6,7
$^{129}\text{I}(n,\gamma)^{130}\text{I}$	12,36 h	536,09 ; 99,0	668,54; 96,1	739,48; 82,3

Die Bestimmung des ^{127}I über die erste angegebene Reaktion ist wegen der kurzen Halbwertszeit des ^{128}I nur möglich, wenn das γ -Spektrum kurze Zeit nach der Bestrahlung aufgenommen werden kann. Da die Gesamtaktivität der Probe direkt nach der Bestrahlung allerdings sehr hoch ist und sie auch erst vom Ort der Bestrahlung zum Messplatz befördert werden muss, verzichtet man meist auf die Messung des γ -Zerfalls des ^{128}I . Mit schnellen Neutronen, die ebenfalls im Reaktor vorliegen, geht ^{127}I die zweite in Tabelle 2.3 genannten Reaktion ein. Der Zerfall des dabei entstehenden ^{126}I ist wegen der größeren Halbwertszeit von 13,02 Tagen auch noch mehrere Stunden bzw. Tage nach dem Bestrahlungsende zu messen. Zur Bestimmung von ^{127}I und ^{129}I werden die Linien bei den beiden in Tabelle 2.3 fett gedruckten Energien der jeweiligen Aktivierungsprodukte herangezogen, da die γ -Quanten dieser Energien mit jeweils der höchsten Wahrscheinlichkeit emittiert werden. Die NAA wird häufig als Vergleichsmethode angewendet. Standards mit bekanntem Gehalt der

zu untersuchenden Nuklide und eine Probe werden gemeinsam unter den gleichen Bedingungen bestrahlt. Dies ist deshalb nötig, weil dann der Neutronenfluss im Reaktor nicht bestimmt werden muss und auch Inhomogenitäten des Neutronenspektrums oder der Flussdichte, die z.T. durch die Probe selbst verursacht werden, nicht berücksichtigt werden müssen.

Grundsätzlich ist bei der Neutronenaktivierungsanalyse mit zwei Arten von Störungen zu rechnen: Zum einen können bei der Bestrahlung die angestrebten Aktivierungsprodukte aus anderen als den zu bestimmenden Nukliden entstehen. Man spricht dann von nukleogenen Interferenzen. Zum anderen können auch weitere als die zu untersuchenden Kerne aktiviert werden und durch ihre z.T. hohe Aktivität eine starke Erhöhung des allgemeinen Untergrundes im γ -Spektrum bewirken. So würde die Auswertung schwacher Peaks erheblich erschwert. Entstehen Störnuklide, die γ -Strahlung mit einer Energie emittieren, die der auszuwertenden Linie sehr ähnlich ist, so kann diese Linie auch direkt gestört werden. Diese Arten der Störung nennt man spektroskopische Interferenzen.

Bei der Bestimmung von ^{129}I können folgende Kernreaktionen stören, da sie zum selben Aktivierungsprodukt führen:



In biologischen Matrices sind die oben genannten Nuklide ^{235}U , ^{133}Cs und ^{128}Te allerdings so selten, dass sie kaum zu Störungen führen.

Vor der Bestrahlung erfolgen zunächst eine Spuren-Matrix-Trennung und eine Aufkonzentrierung des zu bestimmenden Elements. Dazu wird eine Verbrennung der Schilddrüsenproben im N_2/O_2 -Strom durchgeführt und das freigesetzte Iod auf Aktivkohle adsorbiert. Abschliessend wird das Iod aus der Aktivkohle ausgeheizt und in der Bestrahlungsampulle auskondensiert. Durch diese beiden Schritte werden störende Nuklide abgetrennt, die unter den

gegebene Bedingungen entweder nicht oxidierbar oder schwer flüchtig sind. Auf diese Weise können allerdings die beiden Elemente Natrium und Brom nicht abgetrennt werden. Ihre Aktivierungsprodukte stören im γ -Spektrum. In Tabelle 2.4 sind die entsprechenden Kernreaktionen, die Halbwertszeiten von ^{24}Na und ^{82}Br sowie die wichtigsten Energien der ausgesandten γ -Quanten angegeben.

Tabelle 2.4: Die Störnuklide ^{24}Na und ^{82}Br ,
Daten für E_γ und I_γ aus [23]

Kernreaktion	$T_{1/2}$	E_γ in keV; I_γ in %		
$^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$	14,98 h	1368,63; 99,9	2754,03; 99,9	u.A.
$^{81}\text{Br}(n,\gamma)^{82}\text{Br}$	1,47 d	776,49; 83,4	554,32; 70,6	619,07; 43,1

Besonders der Compton-Untergrund der Linie des ^{82}Br bei 776,49 keV beeinträchtigt die Auswertung, da er den Untergrund im Bereich der zur ^{129}I -Bestimmung herangezogenen 536,09 keV Linie des ^{130}I anheben kann. Nach der Bestrahlung erfolgt daher eine chemische Aufbereitung der Probe, um die diese störenden Aktivierungsprodukte weitestgehend abzutrennen. Die Aufbereitung setzt sich aus einem Oxidations/Reduktions-Zyklus und der Ausfällung des Iods als Silberiodid zusammen. Letzteres wird γ -spektrometrisch untersucht. Eine detaillierte Beschreibung der Verfahren folgt im experimentellen Teil dieser Arbeit. Den Details zur γ -Spektrometrie und zu den verwendeten Detektoren widmet sich der folgenden Abschnitt.

2.5 γ -Spektrometrie

Wenn ein Atomkern von einem angeregten Zustand in einen Zustand niedriger Energie übergeht, so kann er γ -Strahlung aussenden (siehe z.B. Abbildung 2.3). Sie liegt in einem Energiebereich von etwa 10 keV bis 10^4 keV. Bei der Wechselwirkung dieser Strahlung mit Materie treten mehrere Effekte auf, von denen die wichtigsten kurz erläutert werden sollen:

- Beim **Photoeffekt** wird ein γ -Quant vollständig absorbiert und gibt seine gesamte Energie auf ein Hüllenelektron ab, so dass dieses frei gesetzt wird. Dieser Effekt überwiegt bei Energien der γ -Strahlung deutlich unter 1 MeV.
- Als **Comptoneffekt** bezeichnet man die inelastische Streuung von γ -Quanten an Elektronen. Ein γ -Quant trifft auf ein Elektron, gibt nur einen Teil seiner Energie ab und erfährt dabei eine Änderung seiner Frequenz und seiner Richtung. Bei γ -Energien um 1 MeV überwiegt dieser Effekt.
- Bei der **Paarbildung** entsteht im elektrischen Feld eines Atomkerns aus einem γ -Quant ein Elektron und ein Positron. Der Paarbildungseffekt, tritt ab einem Schwellenwert von 1,02 MeV auf, wird aber zumeist erst bei Energien oberhalb von 5 MeV wichtig.
- Bei noch höheren Energien der einfallenden Strahlung (ab etwa 8 MeV) tritt der **Kernphotoeffekt** auf. Hierbei werden Nukleonen (Neutronen, Protonen) oder sogar α -Teilchen aus dem Atomkern herausgeschlagen.

Beim Nachweis von γ -Strahlung macht man sich diese Effekte der Wechselwirkung der Strahlung mit Materie zu Nutze. Zur Detektion von γ -Strahlung werden hauptsächlich zwei Arten von Detektoren verwendet: Szintillationszähler und Halbleiterdetektoren [22, 24].

Szintillationszähler

Den prinzipiellen Aufbau eines Szintillationszähler gibt Abbildung 2.5 wieder. Er besteht aus einem Kristall, einer Photokathode und einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV).

Im Kristall, dem so genannten Szintillator, wird die Strahlung absorbiert und löst durch einen der oben genannten Effekte Elektronen aus. Diese Elektronen regen Atome oder Moleküle im

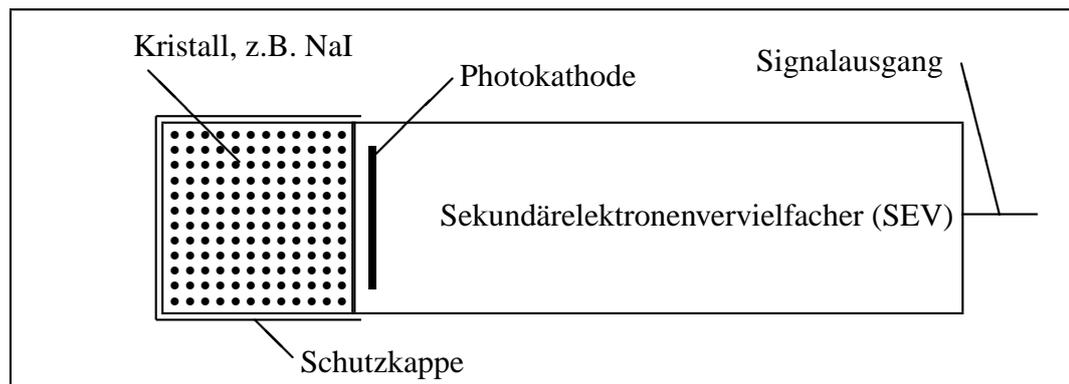


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau eines Szintillationszählers

Szintillatormaterial an. Beim anschließenden Übergang in den Grundzustand werden Lichtquanten ausgesandt. Dabei ist die Anzahl der Photonen ein Maß für die Energie der absorbierten Strahlung. Die Photonen erreichen eine Photokathode und erzeugen dort Elektronen, die im SEV verstärkt werden. Dadurch entstehen Impulse mit Amplituden von einigen mV, die proportional zur Energie der zuvor absorbierten Strahlung sind. Als Szintillatoren für die Detektion von γ -Strahlung eignen sich vor allem anorganische Kristalle mit großer Dichte, z.B. Natriumiodid (NaI) mit einer Dichte von $3,67 \text{ g cm}^{-3}$ oder Cäsiumiodid (CsI), dessen Dichte $4,51 \text{ g cm}^{-3}$ beträgt. Diese Kristalle haben einen großen Wirkungsquerschnitt für Photonenwechselwirkungen. Man erreicht damit eine relativ große Zählausbeute von bis zu 30 % bei γ -Strahlung. Da die über den Anregungsprozess erzeugten Lichtquanten nicht immer eine Wellenlänge haben, die sich zur Verstärkung im SEV eignet, werden dem Szintillator zusätzliche Stoffe zur Frequenzverschiebung zugesetzt. So werden Natriumiodidkristalle zu diesem Zweck mit Thallium-Atomen dotiert.

Im realen Kristall gibt es stets Signalverluste durch Photonen, die den Detektor verlassen, ohne an der Photokathode Elektronen zu erzeugen. Zudem werden durch statistische Prozesse bei der Auslösung des Szintillationslichtes sowie bei der Auslösung der Elektronen an der Kathode zusätzliche Schwankungen in der Höhe der erzeugten Impulse bewirkt. Dies führt zu einer Verbreiterung der Peaks im Spektrum. Im Idealfall ergäbe sich ein Linienspektrum. Als Maß für die Unterscheidbarkeit benachbarter Photonenenergien verwendet man

das Energieauflösungsvermögen, das als Quotient aus der Halbwertsbreite und der Energie des Peakmaximum definiert ist. Neben den genannten anorganischen Kristallen werden auch organische Kristalle, wie z.B. Anthracen, und organische Lösungen als Szintillatoren verwendet. Letztere eignen sich jedoch eher für die Detektion von β -Strahlung.

In dieser Arbeit wird für die Ausbeutebestimmung mit ^{125}I ein mit Thallium dotierter Natriumiodid-Detektor (kurz: NaI-Detektor) mit Vielkanalanalysator verwendet. Da auf diesem Gerät nur Vergleichsmessungen durchgeführt werden, brauchte er nicht kalibriert zu werden. Die Bestimmung der Nettopeaks erfolgt mit dem Programm *TMCA* [25], das den Untergrund unter dem Peak als Trapez berechnet und von den Bruttoereignissen in dem gewählten Bereich des Peaks subtrahiert.

Halbleiterdetektoren

Durch den Einfluss von ionisierender Strahlung, wie z.B. γ -Strahlung, werden in Materie Ladungsträgerpaare erzeugt. Dies macht man sich z.B. zur Messung von Strahlung in Ionisationskammern und Proportionalzählrohren zu Nutze. Dabei ist das Detektormaterial gasförmig. In Proportionalzählrohren werden vor allem Edelgase wie Argon und Xenon (mit speziellen Zusätzen), Kohlenwasserstoffe wie Methan und Butan sowie Argon-Methan-Gemische bei Drücken von 100 mbar - 1 bar verwendet.

Ebenso kann man ein festes Halbleitermaterial verwenden, das sich zwischen zwei Elektroden befindet, an die eine Spannung angelegt ist. Ionisierende Strahlung erzeugt in solchen Materialien paarweise freie Elektronen und Defektelektronen. Haben die freien Elektronen genug Energie, so können sie ihrerseits weitere Elektronen-Defektelektronenpaare bilden. Es kommt zu einem kaskadenartigen Prozess, der solange läuft (1-10 ps), bis die Energie der Elektronen nicht mehr ausreicht, weitere Ladungspaare zu erzeugen. Die Anzahl der erzeugten Elektronen-Defektelektronenpaare hängt also von der Energie ab, die von der Primärstrahlung an den Kristall abgegeben wurde. Die erzeugten Elektronen befinden sich im Leitungsband des Halbleiters, die Defektelektronen im Valenzband. Auf weitere Details

des Bändermodells von Halbleitern soll hier nicht eingegangen werden. Durch die angelegte Spannung werden Elektronen und Defektelektronen getrennt, an den Elektroden gesammelt und dort als Impuls registriert. Da der Abstand zwischen Leitungs- und Valenzband in einem Halbleiter sehr klein ist (z.B. 1,09 eV für Silicium und 0,79 eV für Germanium bei 20°C), werden in Halbleiterdetektoren durch Strahlung einer bestimmten Energie deutlich mehr Ladungsträgerpaare erzeugt als in anderen Detektortypen. So werden für die Bildung eines Ionenpaares in einem Ionisationsdetektor etwa 35 eV benötigt. Daraus resultieren für Halbleiterdetektoren eine größere Energieauflösung und kleinere statistische Schwankungen als für andere Detektoren. Zur Detektion von γ -Strahlung verwendet man meist Germanium-Kristalle, da diese eine große Dichte und damit einen höheren Absorptionskoeffizienten haben. So ist z.B. die Absorptionswahrscheinlichkeit eines γ -Quants der Energie 100 keV in Germanium etwa 40mal größer als in Silicium. Ein Nachteil von Halbleiterdetektoren sind die durch Wärme entstehenden Dunkelströme, zu deren Unterdrückung spezielle Kühlmaßnahmen erforderlich sind.

In dieser Arbeit wird ein Reinstgermanium-Detektor (kurz: Ge-Detektor, Modell GR2818-7500SL, FA. CANBERRA) mit Vielkanalanalyser für den Nachweis von ^{126}I und ^{130}I verwendet. Sein Auflösungsvermögen wird durch die Halbwertsbreite der 1332 keV Linie des ^{60}Co gegeben. Sie beträgt $\text{FWHM} = 1,76 \text{ keV}$. Die Gleichung der Kalibrationsgeraden für den benutzten Detektor lautet:

$$\text{Energie des Kanals} = 0,532 \cdot \text{Nr. des Kanals} - 6,355 \quad (2.6)$$

Die Auswertung der Spektren erfolgte entweder mit dem Programm *TMCA* [25] oder mit dem Programm *spekana* [26]. In *spekana* erfolgt die Berechnung des Untergrundes eines Peaks ebenfalls als Trapez. Hier werden die rechte und linke Höhe des Trapezes allerdings nicht durch die Kanalinhalt der ROI-Grenzen bestimmt, sondern durch die Werte eines Ausgleichspolynoms an diesen Stellen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Übersicht

Dieser Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über die durchgeführten praktischen Arbeiten, die dann im Folgenden detaillierter beschrieben werden. Zunächst wurden Messreihen zur Bestimmung der Unsicherheit beim Pipettieren durchgeführt, da diese Unsicherheiten in viele der späteren Berechnungen einfließen. Anschliessend wird das komplette bisher am ZSR durchgeführte Verfahren zur Bestimmung des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses in Schilddrüsen beschrieben.

Des Weiteren wurden Untersuchungen zu einer möglichen Optimierung der radiochemischen Reinigung durchgeführt. So wurde ermittelt, wie sich das störende Nuklid ^{82}Br bei der Abtrennung auf die einzelnen Phasen verteilt. Daraus sollen möglicherweise Schlüsse zur Verbesserung der Abtrennung des ^{82}Br gezogen werden. Nach MURAMATSU ET AL. [27, 28] eignet sich Pd^{2+} besser zu Fixierung von Iodid als Ag^+ , da ein homogenerer Niederschlag entsteht und eine Mitfällung des noch vorhandenem Bromid vermieden wird. Hierzu wurden zunächst eine Ausbeutebestimmung bei der PdI_2 -Fällung sowohl auf gravimetrischem als auch auf radiochemischem Wege durchgeführt. Anschließend wurde der Einfluss des Fällungsreagenzes auf den Restgehalt an ^{82}Br untersucht.

3.2 Unsicherheiten bei Pipettierungen

Es wurden hierzu drei Versuchsreihen mit derselben 100- μ L-Pipette durchgeführt, die für die Herstellung der Standards und zur Markierung mit dem Tracer verwendet wird. Um etwaige individuelle Unterschiede einzelner Experimentatoren zu finden, wurden drei Personen gebeten, die Pipettierungen jeweils einer Versuchsreihe durchzuführen.

Radiometrische Bestimmung

Für Reihe A und B wurden diese Personen gebeten, zehn mal jeweils 100 μ L einer ^{125}I -Lösung gleichmäßig auf Aktivkohlefilterpapiere zu pipettieren, die sich in Petrischalen befanden. Die Petrischalen wurden mit Hilfe eines Klebstoffes (Tangit Spezial-Klebstoff, FA. HENKEL) verschlossen und auf dem NaI-Szintillationsdetektor gemessen. Alle Proben wurden in der gleichen Position über dem Detektor und über die gleiche Zeitspanne von 600 s gemessen. Mit Hilfe des Programms TMCA wurden die Nettoereignisse im 27 keV Peak bestimmt.

Gravimetrische Bestimmung

Bei Versuchsreihe C erfolgte die Messung gravimetrisch. Wiederum zehn mal wurden 100 μ L destilliertes Wasser in Petrischalen pipettiert, die direkt auf einer Analysenwaage ausgewogen wurden. Dabei wurde so zügig gearbeitet, dass Verluste durch Verdunstung vernachlässigt werden konnten.

3.3 Bestimmung des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses in Schilddrüsen mittels radiochemischer Neutronenaktivierungsanalyse

Das gesamte Verfahren gliedert sich in mehrere Schritte, die sich wie folgt zusammenfassen lassen:

- **Vorbereitungen:** Hierzu zählt das Gefriertrocknen der Schilddrüsen ebenso wie das Homogenisieren der Schilddrüse und die Entnahme einer zur weiteren Verarbeitung geeigneten Analysenprobe. Vor der Verbrennung wird ^{125}I als Ausbeutetracer hinzugegeben. Zudem werden die Mix-Standards hergestellt. Sie tragen ihren Namen, da ^{127}I und ^{129}I gemeinsam in einem Standard verwendet werden. Früher wurden getrennte Standards mit ^{127}I und ^{129}I verwendet.
- **Verbrennung:** Die Analysenprobe wird bei ca. 1000°C in einem O_2/N_2 -Strom verbrannt und das freigesetzte Iod auf Aktivkohle adsorbiert.
- **Austreibung:** Das auf der Aktivkohle befindliche Iod wird durch starkes Erhitzen desorbiert und in der Bestrahlungsampulle kondensiert.
- **Bestrahlung:** Die Probenampulle und zwei Standards werden mit Neutronen bestrahlt, so dass die Aktivierungsreaktionen ablaufen.
- **Radiochemische Reinigung:** Die ebenfalls aktivierten und störenden Isotope ^{24}Na und ^{82}Br werden in diesem Schritt weitestgehend abgetrennt, das Iod als Silberiodid ausgefällt und so für die γ -Spektrometrie präpariert.
- **Herstellung eines Ausbeute-Standards:** Zur Bestimmung der Ausbeute wird frisch gefälltes Silberiodid mit der gleichen Menge ^{125}I -Lösung betropft, wie sie auch der Probe vor der Verbrennung zugegeben wurde.
- **Aufbereitung der Mix-Standards:** Die bestrahlten Standards werden ebenfalls bearbeitet und für die γ -Spektrometrie vorbereitet.

- **γ -spektrometrische Messung und Auswertung** Es werden Messungen zur Bestimmung der Aktivitäten von ^{130}I , ^{126}I und ^{125}I durchgeführt und anschließend zur Berechnung der Gesamtausbeute, der ^{127}I - bzw. ^{129}I -Konzentrationen und somit des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses verwendet.

3.3.1 Vorbereitungen

Insgesamt wurden 17 menschliche Schilddrüsen aus dem Großraum Hannover untersucht. Sie wurden freundlicherweise vom Institut für Rechtsmedizin der Medizinischen Hochschule Hannover (MHH) zur Verfügung gestellt. Dabei wurde die am ZSR übliche, durchgängige Probennummerierung beibehalten, so dass die Proben die Nummern 1139 bis 1155 tragen. Die Schilddrüsen wurden etwa drei Tage lang gefriergetrocknet. Dazu diente eine Anlage der Firma CHRIST vom Typ *Beta 1-16*.

Die gefriergetrockneten Schilddrüsen wurden in einer handelsüblichen Küchenmaschine zerkleinert und homogenisiert. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die später erhaltenen Ergebnisse dem durchschnittlichen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis in der gesamten Schilddrüse entsprechen.

Die Standards, die später zusammen mit der Probe bestrahlt werden, wurden aus im ZSR vorhandenen Stammlösungen von K^{127}I und K^{129}I hergestellt. Die Lösungen wurden in Quarzglasampullen pipettiert und diese mehrere Tage abgedeckt und im dunkeln stehen gelassen. Dabei verdunstete das Wasser und KI-Kristalle blieben zurück.

3.3.2 Verbrennung

Die am ZSR durch HANDL [29] etablierte Verbrennungsmethode zur Spuren-Matrix-Trennung wurde in ähnlicher Form auch von AUMANN ET AL. [30], KATAGIRI ET AL. [31] und MURAMATSU ET AL. [32, 33, 34] durchgeführt. In Abbildung 3.1 ist die Verbrennungsapparatur schematisch dargestellt. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte werden aus dieser

Apparatur in ein Adsorptionsröhrchen geführt, das mit Aktivkohle gefüllt ist. Ein Photo befindet sich im Anhang dieser Arbeit (Abbildung A.3).

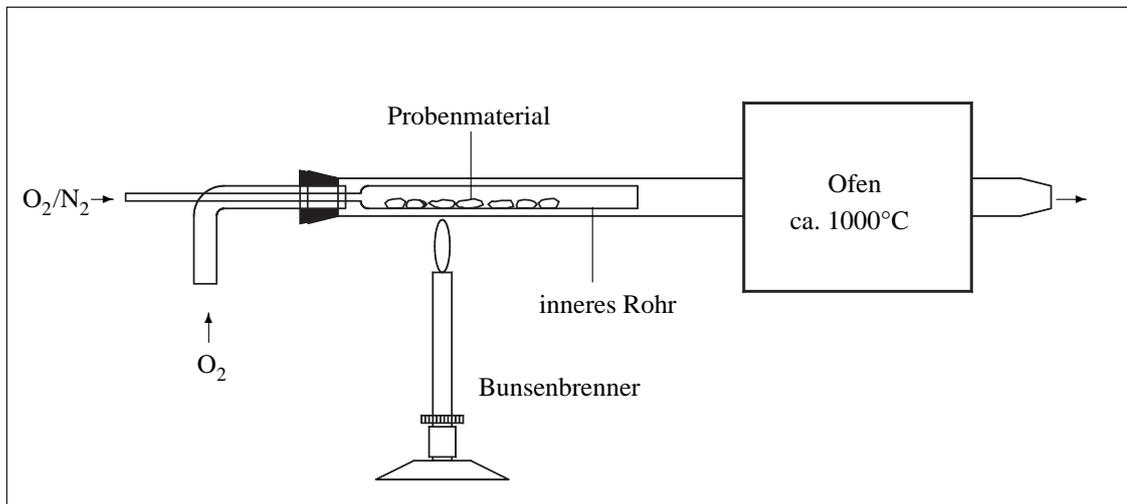


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Verbrennungsapparatur, nach [16]

Von der vorbereiteten Schilddrüse wurden je nach Verfügbarkeit etwa 6 g bis 8 g entnommen und in einem Porzellantigel mit 100 μL einer ^{125}I -Lösung betropft. Diese Menge an ^{125}I dient als Ausbeutetracer. Das Probenmaterial wurde in ein Quarzrohr gegeben, welches in ein größeres Quarzrohr eingeführt wurde. Beide Rohre wurden in den auf $1000^\circ C$ geheizten Rohrofen eingebracht, so dass das Probenmaterial zunächst noch außerhalb des Ofens lag. Es wurden die Gasanschlüsse und das mit zuvor ausgeheizter Aktivkohle gefüllte Adsorptionsrohr befestigt. Durch einen Heizstrahler wurde das Probenmaterial zunächst langsam erwärmt, wobei das $N_2:O_2$ -Verhältnis auf etwa 3:2 eingestellt wurde. Nach etwa einer Stunde wurde die Verbrennung durch direktes Erhitzen mit einem Bunsenbrenner fortgesetzt. Die während der Verbrennung an verschiedenen Stellen der Glasinnenwand kondensierten Ablagerungen wurden durch direktes Erhitzen mit der Brennerflamme vollständig verbrannt. Die Verbrennung muss langsam durchgeführt werden, da es sonst zu Verpuffungen kommen kann, bei denen organisches Material bis an den Anfang des Adsorptionsröhrchens geschleudert werden kann. Von dort ist es schwierig zu entfernen, so dass es zu Ausbeuteverlusten kommen kann. Nach insgesamt etwa zwei bis drei Stunden war das Probenmaterial zum größten Teil

verkohlt. Nun wurde das innere Quarzglasrohr bis in den Rohrofen hinein geschoben, und für etwa zwei Stunden nur noch O₂ eingeleitet, um die Verbrennung zu vervollständigen.

3.3.3 Austreibung

Die Aktivkohle mit dem adsorbierten Iod wurde so in eine Doppelampulle (siehe Abbildung A.4 im Anhang) gegeben, dass der kleinere Teil leer blieb und die Ampulle ihm gegenüber liegenden Ende abgeschmolzen werden konnte. Die Ampulle wurde in der Apparatur, die auf Abbildung A.5 im Anhang zu sehen ist, befestigt. So konnte der untere Teil, in dem sich die Aktivkohle befindet mit Hilfe des Ofens auf etwa 1000 °C aufgeheizt werden und der obere Teil gleichzeitig mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühlt werden. Das von der Aktivkohle thermisch desorbierte Iod kondensierte im oberen Teil der Ampulle. Nach zwei Stunden wurde der Ofen entfernt, und die Ampulle an der Verengung zugeschmolzen.

3.3.4 Bestrahlung

Die zuvor beschrifteten Ampullen wurden in der Zentralabteilung Forschungsreaktor des GKSS Forschungszentrums in Geesthacht bestrahlt. Die Bestrahlungsdauer betrug 90 Minuten, der Neutronenfluss etwa $8,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die Proben wurden jeweils am Tag nach der Bestrahlung aus Geesthacht abgeholt und, wie im Folgenden beschrieben, aufgearbeitet.

3.3.5 Radiochemische Reinigung

In Tabelle 3.1 sind die bei der radiochemischen Reinigung verwendeten Lösungen aufgeführt. Die bestrahlte Quarz-Ampulle wurde dem Transportbehälter entnommen, mit Aceton äußerlich gewaschen und mit einem Papiertuch getrocknet. In einer Aufbrechapparatur (Abbildung A.6 im Anhang) wurden 0,2 mL NaHSO₃-Lsg., 0,5 mL KBr-Lsg., 3 mL KI-Lsg. und 2 mL H₂O vorgelegt. NaHSO₃ reduziert evtl. vorhandenes elementares I₂, so dass dieses nicht entweichen kann. Die Kaliumsalze KBr und KI dienen als Träger. Die Ampulle wurde in die Aufbrechapparatur gegeben und diese zugeschraubt. Die Ampulle wurde mit Hilfe des drehbaren Stempels aufgebrochen, die Apparatur mehrfach geschüttelt und wieder geöffnet.

Tabelle 3.1: Lösungen bei der radiochemischen Reinigung

Lösung	Konzentration	Herstellung
NaHSO ₃	1 mol L ⁻¹	10,4 g NaHSO ₃ auf 100 mL mit H ₂ O
KBr	$c(\text{Br}^-) = 10 \text{ mg mL}^{-1}$	1,492 g KBr auf 100 mL mit H ₂ O
KI	$c(\text{I}^-) = 10 \text{ mg mL}^{-1}$	2,624 g KI auf 200 mL mit H ₂ O
AgNO ₃	0,1 mol L ⁻¹	3,4 g AgNO ₃ auf 200 mL mit H ₂ O
NaOH	2 mol L ⁻¹	20 g NaOH auf 250 mL mit H ₂ O
[NH ₃ OH]Cl	1 mol L ⁻¹	6,948 g [NH ₃ OH]Cl auf 100 mL mit H ₂ O
NaNO ₃	1 mol L ⁻¹	3,46 g NaNO ₃ auf 50 mL mit H ₂ O
H ₂ SO ₄	2 mol L ⁻¹	aus konz. H ₂ SO ₄
Ca(ClO) ₂	5 %	5 g Ca(ClO) ₂ auf 100 mL H ₂ O
HNO ₃	6 mol L ⁻¹	95,5 mL HNO ₃ (65%) auf 250 mL mit H ₂ O
HNO ₃ (1:1)	50 %	165,7 mL HNO ₃ (65%) + 50 mL H ₂ O

Der Inhalt der Aufbrechapparatur wurde über etwas Quarzwolle durch einen Trichter in ein Becherglas gespült. Dabei wurden die Glasbruchstücke der Ampulle abfiltriert. Es wurde mit Wasser nachgespült und dabei besonders auf das gründliche Abspülen der Glassplitter geachtet. Die Lösung (etwa 80 mL) wurde mit 3 Tropfen H₂SO₄ versetzt und auf einer Heizplatte auf etwa 35 mL eingedampft. Zur Verhinderung eines Siedeverzuges wurde dabei ein Magnetrührer verwendet.

Die warme Lösung wurde in einen Scheidetrichter überführt, mit 1 mL NaOH-Lsg. und 2 mL Ca(ClO)₂-Lsg. versetzt und geschüttelt. Nach dem Ablassen des Überdrucks ließ man die Lösung für 10 bis 30 Minuten zum Abkühlen im Scheidetrichter stehen. Nun wurden 3 mL HNO₃ (1:1), 3 mL [NH₃OH]Cl und 12 mL CHCl₃ zugegeben und der Scheidetrichter geschüttelt. Die iodhaltige, violette organische Phase wurde abgelassen und der Extraktionsvorgang zunächst mit 1,5 mL [NH₃OH]Cl und 6 mL CHCl₃ und dann mit 3 mL CHCl₃ wiederholt. Die organischen Phasen wurden vereinigt, die wässrige Phase wurde zum radio-

aktiven Abfall gegeben. Die organische Phase wurde in den Scheidetrichter überführt, das Iod durch Zugabe von 20 mL H₂O und etwa 0,5 mL NaHSO₃-Lsg. reduziert und in die wässrige Phase zurück extrahiert. Die farblose organische Phase wurde entsorgt.

Zur Bromabtrennung wurden zu der wässrigen Phase 1 mL HNO₃, 4 mL KBr-Lsg., 0,2 mL NaNO₂-Lsg. und 12 mL CHCl₃ gegeben. Das oxidierte Iod wurde durch Schütteln in die organische Phase überführt und diese in ein Becherglas abgelassen. Die Extraktion wurde zunächst mit 0,1 mL NaNO₂-Lsg. und 6 mL CHCl₃ und dann mit 3 mL CHCl₃ wiederholt. Die organischen Phasen wurden vereinigt und die wässrige Phase dem radioaktiven Abfall zugeführt. Mit 20 mL H₂O und etwa 0,5 mL NaHSO₃-Lsg. wurde das Iod wieder in eine wässrige Phase extrahiert. Es wurden 2 mL KI-Lsg. hinzugegeben. Die Lösung wurde γ -spektrometrisch auf etwaige noch vorhandene ⁸²Br-Aktivität (Peak bei 555 keV) untersucht und die Bromabtrennung bei Bedarf wiederholt.

Die erhaltene wässrige Phase wurde in ein Becherglas abgelassen, mit 0,5 mL HNO₃ versetzt und auf der Heizplatte kurz aufgeköcht. Aus der heißen Lösung wurde das Iod durch Zugabe von 6 mL AgNO₃ als AgI ausgefällt. Der gelbe Niederschlag wurde mit einem Filtrationsapparat (Glasfiltrationsgerät, FA. SARTORIUS, Saugflasche und Membranpumpe, siehe Photo A.7 im Anhang) auf einen Rundfilter abgenutscht. Der Filter mit dem Niederschlag wurde in PE-Folie eingeschweißt und in einer Kunststoffpetrischale fixiert (siehe Photo A.8).

3.3.6 Herstellung eines Ausbeute-Standards

In ein Becherglas wurden 20 mL H₂O, 5 mL KI-Lsg., 0,5 mL HNO₃ und 0,3 mL NaHSO₃-Lsg. gegeben und aufgeköcht. Durch Zugabe von 6 mL AgNO₃-Lsg. zur noch heißen Lösung, wurde Kaliumiodid ausgefällt und anschließend auf ein Rundfilterpapier abgenutscht. Auf das frisch gefällte AgI wurden 100 μ L der ¹²⁵I-Tracerlösung getropft und dabei auf gleichmäßige Verteilung geachtet. Der so hergestellte Ausbeute-Standard wurde ebenfalls eingeschweißt und in einer Petrischale fixiert.

3.3.7 Aufbereitung der Mix-Standards

Um die Standards in der gleichen Form wie die Probe γ -spektrometrisch messen zu können, wurden das enthaltene Iod ebenfalls als AgI gefällt.

In der Aufbrechapparatur wurden 5 mL KI-Lsg., 0,3 mL NaHSO₃-Lsg., 2 mL dest. Wasser und 100 μ L ¹²⁵I-Lsg. vorgelegt. Dabei diente die ¹²⁵I-Lsg. als Ausbeutetracer. Nach der Zugabe der zuvor äußerlich gereinigten Ampulle wurde die Aufbrechapparatur verschlossen, die Ampulle aufgebrochen und die Lösung mit den Glasbruchstücken über Quarzwolle in ein Becherglas abfiltriert. Die Lösung wurde kurz aufgeköcht und Silberiodid durch Zugabe von 6 mL AgNO₃-Lsg. aus der heißen Lösung ausgefällt. Der Niederschlag wurde abgenutscht, der Filter in PE-Folie eingeschweißt und in einer Petrischale fixiert.

3.3.8 Messung

Zur Ausbeutebestimmung wurden die Probe und die beiden Mix-Standards jeweils im Vergleich zum Ausbeute-Standard auf dem NaI-Detektor γ -spektrometrisch untersucht. Durch das geringe Auflösungsvermögen des NaI-Detektors, erhält man einen breiten Summenpeak, dessen Maximum bei etwa 27 keV liegt. Ein Beispiel für ein solches Spektrum (Ausschnitt) ist im Anhang dargestellt (Abbildung A.2). Darin enthalten sind die γ -Linien des ¹²⁵I bei 27,20 keV, 27,47 keV, 31,00 keV und 35,49 keV. Bei der Verwendung eines Ge-Detektors mit höherer Auflösung findet man weitere kleine Peaks, die einigen Röntgenlinien des Silbers zuzuordnen sind. Vergleichende Ausbeutebestimmungen haben ergeben, dass diese Linien, die in den Summenpeak, den man auf dem NaI-Detektor erhält, einfließen, die Berechnung der Ausbeute nicht stören. Probe und Standard wurden in der gleichen Position über dem Detektor und für die gleiche Zeit gemessen. Mit dem Programm *TMCA* wurden die Nettoereignisse im 27 keV Peak des ¹²⁵I ermittelt, wobei jeweils auch die gleiche ROI gewählt wurde.

Für die Bestimmung der Gehalte an ¹²⁷I und ¹²⁹I wurden die Probe und die beiden Mix-Standards auf dem Ge-Detektor gemessen. Die Messdauer betrug für die Probe 18 Stunden und für die Standards 1 Stunde. Mit dem Programm *spekana* wurden die Peaks der Aktivie-

rungsprodukte ^{126}I (389 keV) und ^{130}I (536 keV) ausgewertet und die Nettoereignisse zur weiteren Berechnung verwendet. Ein Ausschnitt aus einem Probenspektrum mit 18 Stunden Messzeit ist im Anhang in Abbildung A.1 dargestellt.

3.4 Untersuchungen zur Optimierung der radiochemischen Reinigung

3.4.1 Verteilung des ^{82}Br auf die Fraktionen der radiochemischen Reinigung

Bei der in Abschnitt 3.3.5 beschriebenen radiochemischen Reinigung wurden je drei wässrige und organische Phasen verworfen. Hierbei werden neben ^{24}Na und ^{42}K vor allem ^{82}Br von den zu untersuchenden Iod-Isotopen abgetrennt. Um einen Überblick über die Verteilung der ^{82}Br -Aktivität auf diese einzelnen Phasen zu gewinnen, wurde diese im Laufe der radiochemischen Reinigung der Proben 1145, 1147 und 1149 in 100-mL-PE-Flaschen aufgefangen. Aus jeder Flasche wurden 10 mL entnommen und in jeweils eine weitere PE-Flasche überführt. Die sechs Flaschen wurden je nach zu erwartender Aktivität für verschiedene Zeiten auf dem Ge-Detektor gemessen. Zur Auswertung mit dem Programm *spekana* wurde der Peak bei 776 keV herangezogen, da dieser der intensivste des ^{82}Br ist und keine spektroskopischen Interferenzen auftreten.

3.4.2 Ausbeute bei der PdI_2 -Fällung

Die Ausbeutebestimmung wurde sowohl auf radiometrischem, als auch auf gravimetrischem Weg durchgeführt. Zunächst wurde eine Pd^{2+} -Lösung durch Auflösen von 0,6665 g PdCl_2 in 20 mL dest. H_2O hergestellt. Die Konzentration dieser Lösung an Pd^{2+} -Ionen beträgt $c(\text{Pd}^{2+}) = 20 \text{ mg mL}^{-1}$.

Radiometrische Ausbeutebestimmung

Herstellung des im Folgenden mit X bezeichneten Standards für die radiometrische Ausbeutebestimmung : In einem Becherglas wurden 20 mL H₂O und 4 mL KI-Lsg. vorgelegt. Dies entspricht einer Stoffmenge an I⁻ von 0,315 mmol. Durch Zugabe von 1 mL PdCl₂-Lsg. (0,188 mmol Pd²⁺) wurde PdI₂ ausgefällt. Der feine, schwarze Niederschlag wurde auf einen Rundfilter abgenutscht. Auf den Filter wurden 100 µL einer ¹²⁵I-Tracerlösung pipettiert und dabei auf eine möglichst gleichmäßige Verteilung geachtet. Die Herstellung von drei Proben (Bezeichnung A, B und C) erfolgte mit einer Ausnahme analog der des Standards. Die ¹²⁵I-Lösung wurde hier vor dem Ausfällen zugegeben. Die Filterpapiere wurden in PE-Folie eingeschweißt und in Petrischalen fixiert. Sowohl die Proben, als auch der Standard wurden jeweils drei mal auf dem NaI-Detektor γ -spektrometrisch untersucht. Die Petrischalen wurden zwischen den Messungen jeweils um 60 Grad gedreht. Die Messzeit betrug jeweils 300 s.

Gravimetrische Ausbeutebestimmung

Wiederum wurden 20 mL H₂O und 4 mL KI-Lsg. (entspricht 0,315 mmol I⁻) in einem Becherglas vorgelegt und durch Zugabe von 1 mL PdCl₂-Lsg. das PdI₂ ausgefällt. Der Niederschlag wurde auf zuvor für etwa 24 h in einem Exsiccator getrocknete Filterpapiere abfiltriert, welche vorher auf einer Analysenwaage ausgewogen wurden. Der Niederschlag auf den Filterpapieren wurde für 6 Tage in einem Exsiccator getrocknet, die Bruttomasse durch erneutes Auswiegen bestimmt und die Nettomasse berechnet.

3.4.3 Vergleich AgI- und PdI₂-Fällung

Um mögliche Unterschiede bei der Bromabtrennung bei der Fällung des Iods als Silberiodid bzw. als Palladiumiodid zu bestimmen wurden drei identische Proben (A, B und C) mit K¹²⁹I und KBr hergestellt. Dazu wurden jeweils gleiche Mengen an KBr-Lösung und K¹²⁹I-Lösung in Quarzglasampullen einpipettiert. Die Ampullen wurden zwei Wochen im Dunkeln stehen gelassen, so dass das Wasser verdunstete und Kristalle der beiden Salze zurückblie-

ben. Die Ampullen wurden zugeschmolzen, im Forschungsreaktor des GKSS Forschungszentrums in Geesthacht bestrahlt und zur Aufbereitung nach Hannover transportiert. Die drei Proben wurden ähnlich dem in Abschnitt 3.3.5 beschriebenen Verfahren aufgearbeitet. In die Aufbrechapparatur wurden jeweils 100 μL einer ^{125}I -Lösung als Ausbeutetracer gegeben.

- Probe A durchlief das komplette Verfahren einschließlich zweifacher Bromabtrennung. Das enthaltene Iod wurde abschließend als Silberiodid ausgefällt.
- Bei Probe B wurde auf die zusätzliche Bromabtrennung verzichtet und nur ein einfacher Oxidations/Reduktions-Zyklus mit $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ und NaHSO_3 durchgeführt. Anschließend wurde das Iod als Palladiumiodid ausgefällt.
- Probe C durchlief das komplette Verfahren einschließlich zweifacher Bromabtrennung. Das enthaltene Iod wurde abschließend als Palladiumiodid ausgefällt.

Die Ausbeutebestimmung erfolgte durch Vergleichsmessung der 27 keV Linie des ^{125}I auf dem NaI-Detektor mit separat hergestellten Standards. Diese Standards wurden durch Ausfällen von inaktivem Silber- bzw. Palladiumiodid, Abnutschen auf Rundfilterpapiere und Auftropfen von 100 μL der ^{125}I -Tracerlösung hergestellt.

Die Proben wurden auf dem Ge-Detektor γ -spektrometrisch untersucht und die Linien bei 536 keV (^{130}I) und 776 keV (^{82}Br) zur Auswertung herangezogen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Unsicherheiten bei Pipettierungen

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der drei Pipettierreihen dargestellt. Der 8. Wert in Reihe B wurde bei der Berechnung des Mittelwertes und der Standardabweichung ausgeschlossen, da hier beim Einsaugen der Flüssigkeit ein Verhaken der Pipette bemerkt wurde. Falls solch ein Fehler beim Erstellen von Standards oder beim Markieren mit dem ^{125}I -Tracer bemerkt wird, wird die Pipettenspitze verworfen und der Vorgang wiederholt. Daher fließt dieser niedrige Wert nicht in die Berechnung der Unsicherheit der Pipettierung ein. Es folgt die graphische Darstellung der gemessenen Werte. Die waagerechte Linie stellt den Mittelwert dar, als Fehlerbalken ist die Standardabweichung eingetragen.

Die ermittelten experimentellen Standardabweichungen liegen bei der Bestimmung mittels γ -Spektrometrie (Reihe 1 und 2) deutlich höher als bei der gravimetrischen Bestimmung in Reihe 3. Ein Grund hierfür ist sicher die Tatsache, dass es sich bei dem gemessenen γ -Zerfall des ^{125}I wie bei allen Kernzerfällen um einen statistischen Prozess handelt. Da die Ergebnisse einer solchen Prozesses einer Poisson-Verteilung unterliegen, kann die Unsicherheit $u(n)$ der ermittelten Nettoereignisse n eines Peaks durch folgende Formel berechnet werden.

$$u(n) = \sqrt{n + 2 \cdot n_{\text{Background}}} \quad (4.1)$$

Dabei ist $n_{\text{Background}}$ die Anzahl der Impulse unter dem Peak. Beispielsweise ergibt für die erste Messung der 1. Reihe mit $n = 19616$ und $n_{\text{Background}} = 1136$ eine Unsicherheit von

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Pipettierreihen

Nr.	Reihe A	Reihe B	Reihe C
	Nettoereignisse im 27 keV Peak		Masse in g
1	19616	19546	0,098
2	19983	20280	0,101
3	19708	19867	0,098
4	20189	20366	0,101
5	19050	20312	0,101
6	20035	19248	0,100
7	20095	20380	0,101
8	19788	(16242)	0,101
9	20120	20154	0,100
10	19916	20307	0,100
Mittelwert	19850	20051	0,100
Standardabweichung	337,1	408,9	0,001
rel. Standardabweichung	1,7 %	2,0 %	1,0 %

147,9 bzw. 0,75 %. Dies erklärt die ermittelten größeren Unsicherheiten bei Verwendung der radiometrischen Bestimmung in Reihe 1 und 2. Am unterschiedlichen Mittelwert der vergleichbaren Reihen 1 und 2 zeigt sich jedoch auch noch ein Einfluss des Experimentators auf das Pipettierergebnis, das in Reihe 2 um etwa 1 % höher liegt. Die Unsicherheiten der zählenden Kernstrahlungsmessung werden bei den späteren Auswertungen ebenfalls mit berücksichtigt. Als rel. Unsicherheit des Pipettierens wird im Folgenden ein Wert von 2 % verwendet. Er wurde aus der in Reihe 3 ermittelten Unsicherheit und der Tatsache abgeschätzt, dass verschiedene Personen Pipettierungen im Laufe eines Verfahrens durchführen. Die vom Hersteller der Pipette angegebenen Unrichtigkeit von 0,6 % ist in dieser Abschätzung berücksichtigt worden.

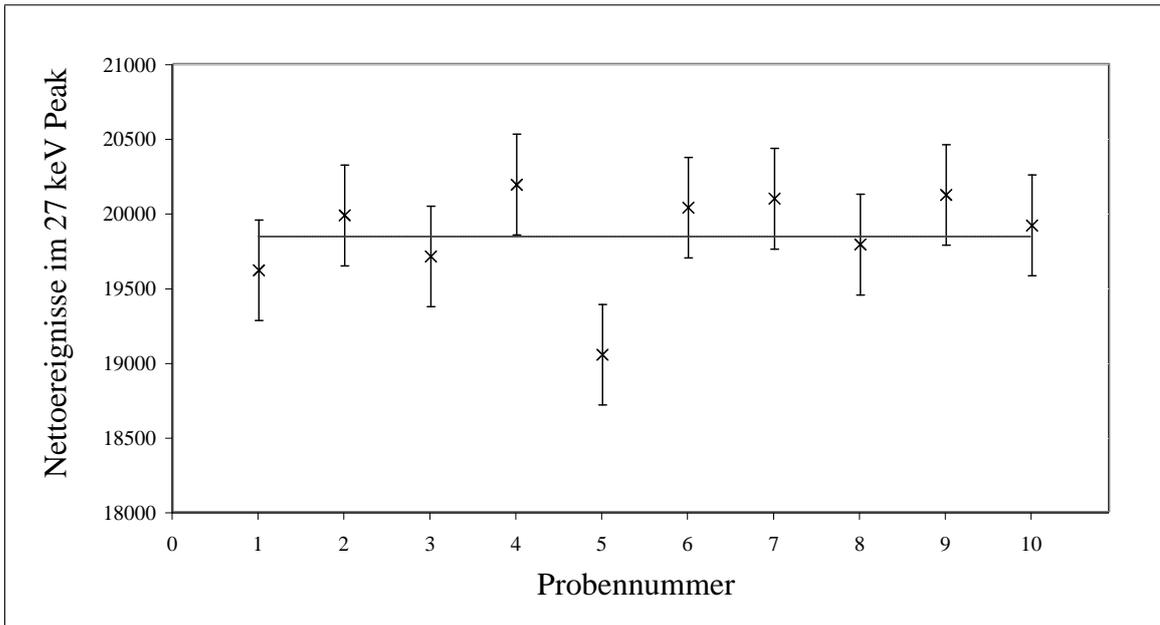


Abbildung 4.1: Ergebnisse der Pipettiersuchsreihe 1

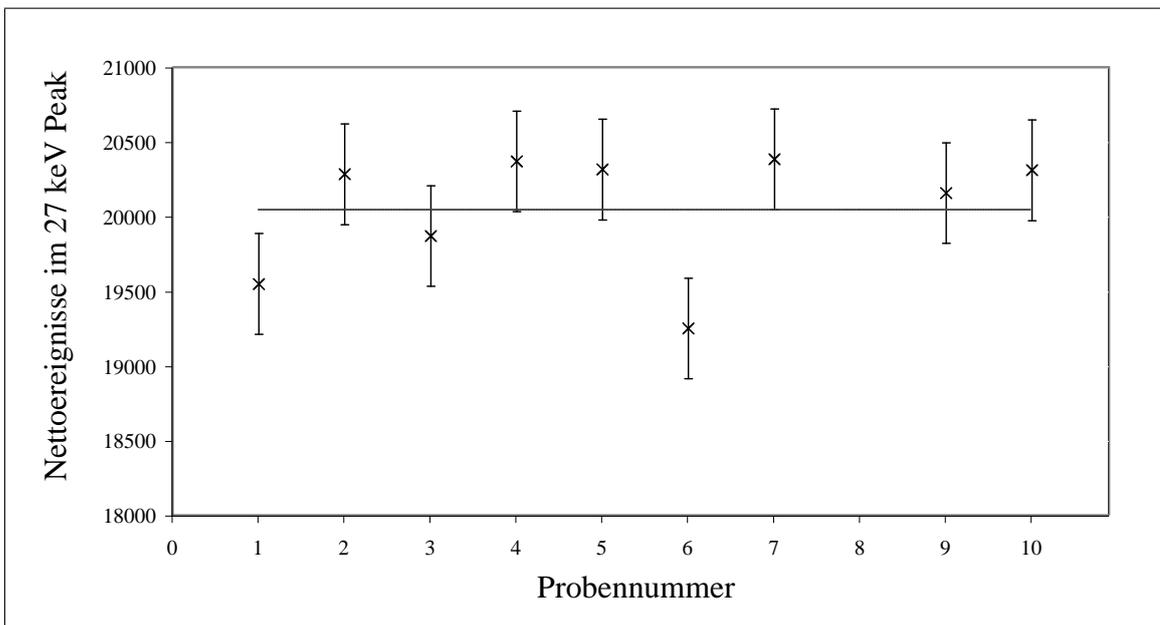


Abbildung 4.2: Ergebnisse der Pipettiersuchsreihe 2

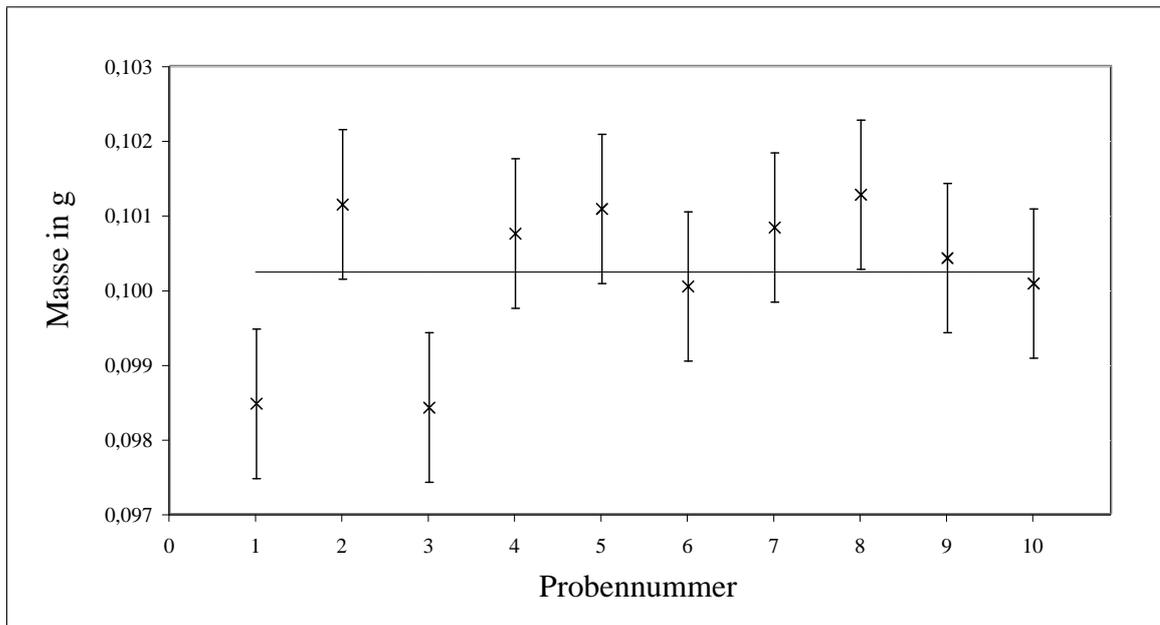


Abbildung 4.3: Ergebnisse der Pipettierversuchsreihe 3

4.2 Bestimmung des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses in Schilddrüsen mittels radiochemischer Neutronenaktivierungsanalyse

In diesem Abschnitt wird zunächst die Berechnung der Unsicherheiten der ^{127}I - und ^{129}I -Gehalte der Mix-Standards diskutiert. Es folgt die Beschreibung des Modells der Auswertung mit dem aus den Messergebnissen letztendlich die ^{127}I - und ^{129}I -Konzentrationen in den Schilddrüsenproben und damit das $^{127}\text{I}/^{129}\text{I}$ -Isotopenverhältnis berechnet werden. Als charakteristische Grenzen des Verfahrens werden die Erkennungs- und die Nachweisgrenze bestimmt. Im folgenden Abschnitt werden dann die Ergebnisse für die untersuchten Schilddrüsenproben angegeben und diese mit früheren Ergebnissen verglichen.

4.2.1 Die Mix-Standards

Die im Folgenden als Mix-Standards bezeichneten Standards enthalten $(0,50 \pm 0,01)$ mg $^{127}\text{I}^-$ und $(0,111 \pm 0,003)$ Bq ^{129}I . Die relative Unsicherheit des ^{127}I -Gehaltes wird als 2 % angenommen. Sie setzt sich zusammen aus einer Pipettierunsicherheit von etwa 2 % und

einer Wägeunsicherheit, die als minimal angesehen wird. Nach Angaben des Herstellers (FA. AMERSHAM) ist für die Konzentration der ^{129}I -Lösung mit einer Unsicherheit von

$$u_{rel}(A_{Stammlösung,129}) = 1,06 \%$$

zu rechnen. Hinzu kommt wiederum eine Pipettierunsicherheit von

$$u_{rel}(Pipette) = 2 \%$$

Da vor der Pipettierung der Standards noch ein Verdünnungsschritt durchgeführt wird, geht diese Unsicherheit doppelt in die Gesamtunsicherheit ein. Die gesamte relative Unsicherheit der ^{129}I -Aktivität in den Mix-Standards ergibt sich nach folgender Formel:

$$\begin{aligned} u_{rel}(A_{129,Standard}) &= \sqrt{u_{rel}(A_{Stammlösung,129})^2 + 2 \cdot u_{rel}(Pipette)^2} & (4.2) \\ &= \sqrt{1,06^2 + 2 \cdot 2^2} \% \\ &= 3,02 \%. \end{aligned}$$

Dies entspricht der oben angegebenen absoluten Unsicherheit der ^{129}I -Aktivität des Mix-Standards von 0,00335 Bq.

4.2.2 Modell der Auswertung

Zunächst erfolgt die Berechnung der chemischen Ausbeuten für die Probe und die beiden Mix-Standards (a_P bzw. a_{S_i} mit $i = 1, 2$). Dazu werden die bei jeweils gleicher Messzeit erreichten Netto-Impulse des 27 keV Peaks des Ausbeutetracers ^{125}I der Probe bzw. der Mix-Standards ($n_{P,31}$ bzw. $n_{S_i,31}$) durch die Netto-Impulse des Ausbeutestandards ($n_{A,31}$) dividiert:

$$a_P = \frac{n_{P,31}}{n_{A,31}}, \quad (4.3)$$

$$a_{S_i} = \frac{n_{S_i,31}}{n_{A,31}}. \quad (4.4)$$

Es folgt die Berechnung der Zählrate r (in s^{-1}) zum Zeitpunkt des Bestrahlungsendes (EOI) für die Peaks der Aktivierungsprodukte ^{126}I und ^{130}I bei 389 keV bzw. 536 keV. Dabei ist $n_{k,x}$

die Anzahl der Nettoimpulse der Probe ($k = P$) oder des Standards ($k = S_i$) im Peak der Energie x . Das Symbol λ_A bezeichnet die Zerfallskonstante für das Nuklid mit der Massenzahl A . Mit der Division durch a_k wird die oben berechnete chemische Ausbeute mit einbezogen. BOC und EOC stehen für die Zeitpunkte des Starts und des Endes der Messung (begin bzw. end of counting), EOI für den Zeitpunkt des Endes der Bestrahlung (end of irradiation).

$$r_{k,x,EOI} = \frac{n_{k,x} \cdot \lambda_A}{a_k} \cdot \left(e^{-\lambda_A \cdot (BOC_k - EOI)} - e^{-\lambda_A \cdot (EOC_k - EOI)} \right)^{-1}. \quad (4.5)$$

Insgesamt ergeben sich sechs dieser Gleichungen, da die Berechnung für jeweils beide Peaks in der Probe und in den beiden Standards durchzuführen ist.

Bestimmung der ^{129}I -Konzentration

Für die Berechnung des ^{129}I -Gehaltes der Probe wird nun ein Faktor q_{129} bestimmt, der die Zählrate der Standards am Bestrahlungsende pro Aktivität in den Standards angibt. Das Symbol A_M bezeichnet die ^{129}I -Aktivität in den Mix-Standards, die in dieser Arbeit stets $A_M = (0,111 \pm 0,003)$ Bq beträgt.

$$q_{129} = \frac{r_{S_1,536,EOI} + r_{S_2,536,EOI}}{2} \cdot \frac{1}{A_M}. \quad (4.6)$$

Damit gilt für die ^{129}I -Aktivität der Probe $A_{P,129}$ in Bq:

$$A_{P,129} = \frac{r_{P,536,EOI}}{q_{129}}. \quad (4.7)$$

Um die Masse von ^{129}I in der Probe zu erhalten, wird zunächst nach folgender Zahlenwertgleichung ein weiterer Faktor p_{129} berechnet. In früheren aktivierungsanalytischen Arbeiten [17, 29] wurde bei der Berechnung dieses Umrechnungsfaktors zwischen Aktivität und Masse eine Halbwertszeit des ^{129}I von $T_{1/2} = 1,7 \cdot 10^7$ a eingesetzt. In dieser Arbeit wird die aktuelle Halbwertszeit von $T_{1/2} = 1,57 \cdot 10^7$ a verwendet. Soweit auf frühere Ergebnisse zurückgegriffen wurde, wurden diese entsprechend korrigiert (Abbildung 4.4, Abschnitt 4.3).

$$p_{129} = 1 \cdot 10^9 \cdot \frac{M \cdot T_{1/2}}{N_A \cdot \ln 2}. \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned}
&= 1 \cdot 10^9 \cdot \frac{129 \text{ g mol}^{-1} \cdot 4,95115 \cdot 10^{14} \text{ s}}{6,022094 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot \ln 2} \\
&= 153,011 \text{ ng s} \\
&= 153,011 \text{ ng Bq}^{-1} .
\end{aligned}$$

Die Konzentration von ^{129}I in der Probe der Masse m_P (c_{129} in ng g^{-1}) ergibt sich dann wie folgt, wobei m_P in der Einheit Gramm einzusetzen ist:

$$c_{129} = \frac{A_{P,129} \cdot p_{129}}{m_P} . \quad (4.9)$$

Bestimmung der ^{127}I -Konzentration

Für die Berechnung des ^{127}I -Gehaltes in der Probe wird zunächst ein Faktor q_{127} berechnet: q_{127} ist die mittlere Zählrate in den Mix-Standards pro Masse m_M an ^{127}I in den Mix-Standards. Dabei ist m_M in Milligramm einzusetzen.

$$q_{127} = \frac{r_{S_1,389,EOI} + r_{S_2,389,EOI}}{2} \cdot \frac{1}{m_M} . \quad (4.10)$$

Die Konzentration an ^{127}I pro Masse m_P der Probe (c_{127} in mg g^{-1}) ergibt sich dann nach folgender Gleichung, wobei m_P in Gramm einzusetzen ist:

$$c_{127} = \frac{r_{P,389,EOI}}{q_{127}} \cdot \frac{1}{m_P} . \quad (4.11)$$

Bestimmung des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisses

Das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis $R_{129/127}$ errechnet sich dann letztendlich durch Division der beiden Konzentrationen. Durch die Multiplikation von c_{127} mit 1000 wird berücksichtigt,

dass c_{127} in mg g^{-1} und c_{129} in ng g^{-1} angegeben werden.

$$R_{129/127} = \frac{c_{129}}{1000 \cdot c_{127}}. \quad (4.12)$$

Das Modell der Auswertung wurde in ein Excel-Sheet eingegeben und steht so zur routinemäßigen Anwendung bereit. Zusätzlich zu den Ergebnissen werden so auch die absoluten und relativen Standardunsicherheiten der Zwischenergebnisse und des Endergebnisses nach [35, 36] berechnet. Dabei wurden die Unsicherheiten der Zeitmessungen und der Halbwertszeiten vernachlässigt. Die Poisson-Unsicherheit der Nettoereigniszahlen wurden nach Gleichung (4.1) bestimmt. Die Unsicherheiten der übrigen Eingangsgrößen der Gleichungen (4.3) bis (4.12) wurden nach dem ISO-Guide [35] bei der Berechnung der kombinierten Standardmessunsicherheiten berücksichtigt.

Damit ist die Berechnung der Erkennungs- und die Nachweisgrenze möglich, die im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

4.2.3 Bestimmung der charakteristischen Grenzen

Die Bestimmung der Erkennungs- und der Nachweisgrenze sowie des Vertrauensbereiches wird im Folgenden am Beispiel der Konzentration des ^{129}I in der Probe (c_{129}) dargestellt. Die Berechnungen erfolgen nach DIN 25482 Teil 10 [37], deren Anwendung in [38] dargestellt ist. Die Berechnungen bei den einzelnen Proben wurden in das oben genannte Excel-Sheet implementiert. Analog werden so auch die charakteristischen Grenzen für die Konzentration an ^{127}I berechnet.

Erkennungsgrenze

Nur wenn das Messergebnis x größer ist als die Erkennungsgrenze x^* , gilt ein Beitrag der Probe als mit dem Messverfahren erfasst. Zur Berechnung der Erkennungsgrenze wird zunächst vereinfachend angenommen, dass sich die Konzentration c_{129} als Produkt aus der Nettoereigniszahl im Proben-Peak bei 536 keV ($n_{p,536}$) und einem Faktor k zusammensetzt.

Dieser Faktor k beinhaltet dabei die weiteren Eingangsgrößen des Modells der Auswertung nach Abschnitt 4.2.2. Es folgt also:

$$c_{129} = n_{P,536} \cdot k \quad (4.13)$$

oder

$$n_{P,536} = \frac{c_{129}}{k} \quad (4.14)$$

mit

$$k = \frac{p_{129} \cdot \lambda_{130}}{m_p \cdot q_{129} \cdot a_p} \cdot \left(e^{-\lambda_{130} \cdot (BOC_P - EOI)} - e^{-\lambda_{130} \cdot (EOC_P - EOI)} \right)^{-1}. \quad (4.15)$$

Die Unsicherheit von c_{129} berechnet sich wie folgt:

$$u^2(c_{129}) = u^2(n_{P,536}) \cdot k^2 + u^2(k) \cdot n_{P,536}^2 \quad (4.16)$$

$$= (n_{P,536} + 2 \cdot n_{UG}) \cdot k^2 + u^2(k) \cdot n_{P,536}^2 \quad (4.17)$$

$$= (n_{Brutto} + n_{UG}) \cdot k^2 + u^2(k) \cdot n_{P,536}^2. \quad (4.18)$$

Wenn kein Einfluss der Probe im Spektrum vorliegt, d.h. wenn $c_{129} = 0$ bzw. $n_{P,536} = 0$ vorliegt (so genannte Nullhypothese), so folgt aus Gleichung (4.17) für die Standardmessunsicherheit $\tilde{u}(0)$:

$$\tilde{u}^2(0) = 2 \cdot n_{UG} \cdot k^2. \quad (4.19)$$

Die Erkennungsgrenze x^* eines Messergebnisses x ist definiert als [38]:

$$x^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0). \quad (4.20)$$

Mit Gleichung (4.19) folgt in diesem Fall für die Erkennungsgrenze von c_{129} :

$$c_{129}^* = k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{2 \cdot n_{UG}} \cdot k. \quad (4.21)$$

Der Faktor $k_{1-\alpha}$ ist ein Quantil der Standardnormalverteilung, das sich aus der gewählten Wahrscheinlichkeit α für das Auftreten eines Fehlers 1. Art ergibt. Er berücksichtigt, dass es

sich bei der Beurteilung, ob ein Probenbeitrag vorliegt, um einen statistischen Hypothesentest handelt, bei dem die Nullhypothese $H_0 : c_{129} = 0$ gegen die Alternativhypothese $H_1 : c_{129} > 0$ getestet wird. Ein Fehler 1. Art liegt dann vor, wenn die Nullhypothese verworfen wird, obwohl in Wirklichkeit kein Probenbeitrag vorliegt. Diese Wahrscheinlichkeit wird im Folgenden als $\alpha = 0,05$ gewählt. Damit ergibt sich $k_{1-\alpha} = 1,645$.

Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze ξ^* ist der kleinste wahre Wert der Messgrösse x , der mit dem Messverfahren noch zuverlässig nachgewiesen werden kann. Sie ist so festgelegt, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Fehler 2. Art gleich β ist. Einen Fehler 2. Art begeht man, wenn man die Nullhypothese fälschlicherweise annimmt, obwohl ein Beitrag der Probe vorliegt. Diese Wahrscheinlichkeit wird ebenfalls mit $\beta = 0,05$ gewählt. Das entsprechende Quantil der Standardnormalverteilung ist dann $k_{1-\beta} = 1,645$. Die Nachweisgrenze ist wie folgt definiert:

$$\xi^* = x^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(\xi^*) . \quad (4.22)$$

Aus Gleichung (4.14) folgt mit $n_{P,536} = n_{Brutto} - n_{UG}$:

$$n_{Brutto} = \frac{c_{129}}{k} + n_{UG} . \quad (4.23)$$

Setzt man die Gleichungen (4.23) und (4.14) in Gleichung (4.18) ein, so erhält man:

$$\tilde{u}^2(c_{129}) = \left(\frac{c_{129}}{k} + 2 \cdot n_{UG} \right) \cdot k^2 + u^2(k) \cdot \frac{(c_{129})^2}{k^2} . \quad (4.24)$$

Damit ist in diesem Fall die Nachweisgrenze durch folgende implizite Gleichung gegeben:

$$\xi_{129}^* = c_{129}^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{\left(\frac{\xi_{129}^*}{k} + 2 \cdot n_{UG} \right) \cdot k^2 + \frac{u^2(k)}{k^2} \cdot (\xi_{129}^*)^2} . \quad (4.25)$$

Diese Gleichung wird in Excel iterativ gelöst, wobei als Startwert $\xi_{129}^* = 2 \cdot c_{129}^*$ vorgegeben wird.

Vertrauensbereich

Der Vertrauensbereich für die Messgröße X wird bei vorliegendem Messergebnis x und der diesem zugeordneten Standardmessunsicherheit $u(x)$ durch die untere und obere Vertrauensgrenze ξ_l (l für lower) und ξ_u (u für upper) eingeschlossen. Diese Vertrauensgrenzen sind so definiert, dass der Vertrauensbereich den wahren Wert der Messgröße mit der Wahrscheinlichkeit $1 - \gamma$ enthält [38]. In dieser Arbeit ist

$$1 - \gamma = 0.95 \quad (4.26)$$

gewählt worden. Das zugehörige Quantil der Standardnormalverteilung ist dann

$$k_{1-\gamma} = 1,96. \quad (4.27)$$

Häufig kann für die Berechnung der Vertrauensgrenzen folgende Näherung angenommen werden:

$$\xi_{u,l} = x \pm k_{1-\gamma} \cdot u(x). \quad (4.28)$$

Diese Näherung gilt dann als hinreichend, wenn

$$x > \approx 2 \cdot k_{1-\gamma} \cdot u(x) \quad (4.29)$$

ist. Es hat sich gezeigt, dass Gleichung (4.29) bei der Bestimmung der Konzentrationen von ^{127}I und ^{129}I nahezu immer erfüllt ist. Daher wurde die oben genannten Näherung bei der ebenfalls in das Excel-Sheet implementierten Berechnung der Vertrauensgrenzen verwendet.

4.3 Ergebnisse der neutronenaktivierungsanalytischen Untersuchung der Schilddrüsenproben

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der neutronenaktivierungsanalytischen Untersuchung von 17 menschlichen Schilddrüsen aus dem Großraum Hannover auf ^{127}I und ^{129}I dargestellt. Die Jahresangabe geben den Todeszeitpunkt der Person an. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf das Frischgewicht der Schilddrüsen.

Die Erkennungs- und die Nachweisgrenze bei der Bestimmung der Konzentrationen von ^{127}I und ^{129}I sind abhängig von verschiedenen Faktoren. Neben der Ausbeute bei der radiochemischen Reinigung spielt auch die durch Störnuklide bewirkte spektroskopische Interferenz eine Rolle.

Die niedrigste Erkennungsgrenze für die ^{127}I -Konzentration liegt bei $c_{127}^* = 0,31 \text{ ng g}^{-1}$. Die kleinste Nachweisgrenze ist $\xi_{127}^* = 0,62 \text{ ng g}^{-1}$. Die ermittelten ^{127}I -Konzentrationen liegen mit $52,75 \text{ ng g}^{-1}$ bis $895,35 \text{ ng g}^{-1}$ deutlich über der jeweiligen Nachweisgrenze.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der neutronenaktivierungsanalytischen Untersuchung von 17 menschlichen Schilddrüsen aus dem Großraum Hannover auf ^{127}I und ^{129}I . Aus Darstellungsgründen werden z.T. auch nichtsignifikante Stellen angegeben.

Probe-Nr.	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155
Jahr	1999	2000	2000	2000	1987	1987	2001	2001	2001	2001	2001	2001	2001	2001	2001	2001	2001
c_{127} in ng g^{-1}	494,8	218,4	52,8	895,4	288,1	556,2	293,7	175,6	247,6	330,2	437,3	202,3	447,7	149,3	349,7	403,0	207,1
$u(c_{127})$ in ng g^{-1}	14,0	6,8	1,7	27,9	9,9	16,0	9,5	5,3	11,1	8,8	14,0	6,1	14,5	4,1	10,9	14,0	7,5
$u_{rel}(c_{127})$ in %	2,8	3,1	3,2	3,1	3,4	2,9	3,2	3,0	4,5	2,7	3,2	3,0	3,2	2,7	3,2	3,5	3,61
c_{127}^* in ng g^{-1}	0,84	0,58	0,45	0,80	1,41	0,40	0,67	0,55	1,11	0,35	1,57	0,83	0,95	0,31	0,53	0,99	1,51
ξ_{127}^* in ng g^{-1}	1,69	1,16	0,91	1,62	2,84	0,81	1,34	1,11	2,25	0,71	3,17	1,67	1,92	0,62	1,06	2,01	3,05
ξ_{127} in ng g^{-1}	467,3	205,1	49,5	840,6	268,8	524,8	275,0	165,1	225,8	312,9	409,9	190,2	419,3	141,4	328,3	375,6	192,4
ξ_{127} in ng g^{-1}	522,3	231,6	56,0	950,1	307,5	587,6	312,3	186,0	269,4	347,5	464,8	214,3	476,1	157,3	371,0	430,4	221,7
c_{129} in pg g^{-1}	6,77	2,35	0,81	4,48	5,95	10,72	4,39	0,85	1,65	3,83	5,11	6,04	5,17	0,77	2,89	3,31	2,27
$u(c_{129})$ in pg g^{-1}	0,30	0,17	0,11	0,27	0,42	0,40	0,25	0,19	0,23	0,17	0,48	0,34	0,30	0,10	0,19	0,28	0,35
c_{129} in $\mu\text{Bq g}^{-1}$	44,3	15,3	5,3	29,2	38,9	70,0	28,7	5,6	10,8	25,0	33,4	39,5	33,8	5,0	18,9	21,6	14,8
$u(c_{129})$ in $\mu\text{Bq g}^{-1}$	1,97	1,13	0,74	1,75	2,76	2,60	1,61	1,22	1,48	1,12	3,12	2,24	1,98	0,65	1,24	1,84	2,28
$u_{rel}(c_{129})$ in %	4,5	7,4	14,1	6,0	7,1	3,7	5,6	21,8	13,8	4,5	9,3	5,7	5,9	12,8	6,5	8,5	15,4
c_{129}^* in pg g^{-1}	0,29	0,24	0,18	0,33	0,56	0,19	0,29	0,30	0,32	0,16	0,70	0,39	0,35	0,15	0,24	0,39	0,53
ξ_{129}^* in pg g^{-1}	0,58	0,48	0,36	0,66	1,12	0,39	0,59	0,60	0,66	0,33	1,41	0,78	0,70	0,30	0,49	0,78	1,07
ξ_{129} in pg g^{-1}	6,18	2,01	0,59	3,95	5,12	9,94	3,90	0,49	1,20	3,49	4,17	5,37	4,58	0,58	2,52	2,75	1,59
ξ_{129} in pg g^{-1}	7,36	2,69	1,03	5,00	6,77	11,49	4,87	1,22	2,09	4,16	6,04	6,71	5,77	0,97	3,26	3,86	2,95
c_{129}^* in $\mu\text{Bq g}^{-1}$	1,9	1,5	1,2	2,1	3,6	1,3	1,9	2,0	2,1	1,1	4,6	2,5	2,3	1,0	1,6	2,5	3,4
ξ_{129} in $\mu\text{Bq g}^{-1}$	3,8	3,1	2,3	4,3	7,3	2,5	3,9	3,9	4,3	2,2	9,2	5,1	4,6	2,0	3,2	5,1	7,0
ξ_{129} in $\mu\text{Bq g}^{-1}$	40,4	13,1	3,8	25,8	33,5	64,9	25,5	3,2	7,9	22,8	27,3	35,1	29,9	3,8	16,5	18,0	10,4
ξ_{129} in $\mu\text{Bq g}^{-1}$	48,1	17,6	6,8	32,7	44,3	75,1	31,8	8,0	13,7	27,2	39,5	43,9	37,7	6,3	21,3	25,2	19,3
$R_{129/127} \cdot 10^9$	13,7	10,8	15,4	5,0	20,6	19,3	14,9	4,9	6,6	11,6	11,7	29,9	11,6	5,2	8,3	8,2	11,0
$u(R_{129/127}) \cdot 10^9$	0,7	0,9	2,2	0,3	1,6	0,9	1,0	1,1	1,0	0,6	1,2	1,9	0,8	0,7	0,6	0,8	1,7
$u_{rel}(R_{129/127})$ in %	5,3	8,0	14,4	6,7	7,9	4,7	6,5	22,1	14,5	5,2	9,9	6,4	6,7	13,1	7,2	9,2	15,8
$\xi^*(R_{129/127}) \cdot 10^9$	1,18	2,19	6,77	0,74	3,90	0,70	2,01	3,43	2,67	1,00	3,23	3,88	1,57	2,03	1,39	1,94	5,17
$\xi_{129}(R_{129/127}) \cdot 10^9$	12,3	9,1	11,0	4,3	17,5	13,0	2,8	4,8	10,4	9,4	26,1	10,0	3,8	7,1	6,7	7,6	7,6
$\xi_{129}(R_{129/127}) \cdot 10^9$	15,1	12,4	19,7	5,7	23,8	21,0	16,8	7,0	8,5	12,8	13,9	33,6	13,1	6,5	9,4	9,7	14,3

Bei der Bestimmung der Konzentration von ^{129}I berechnet sich die niedrigste Erkennungs- bzw. Nachweisgrenze zu $c_{129}^* = 0,15 \text{ pg g}^{-1}$ ($1,0 \text{ }\mu\text{Bq g}^{-1}$) bzw. $\xi_{129}^* = 0,30 \text{ pg g}^{-1}$ ($2,0 \text{ }\mu\text{Bq g}^{-1}$). Die bestimmten ^{129}I -Konzentrationen liegen im Bereich von $0,77 \text{ pg g}^{-1}$ ($5,0 \text{ }\mu\text{Bq g}^{-1}$) bis $10,72 \text{ pg g}^{-1}$ ($70,0 \text{ }\mu\text{Bq g}^{-1}$) und somit teilweise recht nah an der entsprechenden Nachweisgrenze. Dies führt z.B. bei Probe 1146 zu einer recht großen relativen Unsicherheit bei der Bestimmung der ^{129}I -Konzentration von $u_{rel}(c_{129}) = 21,8 \%$.

Das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis liegt in einem Bereich von $4,9 \cdot 10^{-9}$ bis $2,99 \cdot 10^{-8}$. In allen Proben ist $R_{129/127}$ damit erwartungsgemäß deutlich größer als das prä nukleare Isotopenverhältnis von etwa $1 \cdot 10^{-12}$. Die in der Tabelle dargestellten Werte von $\xi^*(R_{129/127})$ wurde für jede Probe durch Division von ξ_{129}^* durch c_{127} berechnet. Die folgende Grafik zeigt einen Vergleich dieser neuen Daten aus den Jahren 1987 und 1999 bis 2001 mit älteren Daten (menschliche Schilddrüsen aus Deutschland), die von HANDL ET AL. [29] ermittelt wurden.



Abbildung 4.4: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse in menschlichen Schilddrüsen

Die Ergebnisse der erst jetzt untersuchten Schilddrüsen aus dem Jahr 1987 fügen sich gut in die alten Daten ein. Wenn man trotz der Schwankungsbreite in den Ergebnissen von einer Tendenz sprechen will, so ist über die vergangenen Jahre eher eine leichte Abnahme des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisses in menschlichen Schilddrüsen in Deutschland festzustellen.

Die Iod-Isotopenverhältnisse in den untersuchten Schilddrüsen spiegeln nicht die Isotopenverhältnisse im Niederschlag wieder, sondern liegen etwa zwei Zehnerpotenzen niedriger im Bereich der in Oberflächenwässern beobachteten Werte (siehe Abbildung 2.2 und [11]). Geht man davon aus, dass die im Verhältnis zum Niederschlag niedrigeren Werte in Oberflächenwässern durch Isotopenaustausch mit in Böden sorbiertem Iod zu erklären sind, so weist dies darauf hin, dass die Strahlenexposition durch ^{129}I nach Fallout-Ereignissen nur auf der Grundlage einer detaillierten Modellierung der Wege des ^{129}I durch die verschiedenen Umweltkompartimente möglich ist.

4.4 Untersuchungen zur Optimierung der radiochemischen Reinigung

4.4.1 Verteilung des ^{82}Br auf die Fraktionen der radiochemischen Reinigung

Die Verteilung der ^{82}Br -Aktivität auf die einzelnen Fraktionen bei der radiochemischen Reinigung wurde durch γ -spektrometrische Messungen untersucht. Durch die Entnahme von geeigneten Aliquots von jeweils 10 mL der abgetrennten Fraktionen konnte ein Einfluss der Messgeometrie auf die Zählrohrbeute vermieden werden. Durch die unterschiedlichen Dichten der Lösungen, die zum einen durch die beiden verschiedenen Lösungsmittel Wasser und Trichlormethan und zum anderen durch ungleiche Konzentrationen verschiedenster Ionen bedingt sind, kommt es zwar zu Absorptionsprozessen der γ -Strahlung in den Lösungen, die aber für die betrachteten Energien vernachlässigt werden können. Die abgetrennten Fraktionen sind mit den Ziffern 1-6 bezeichnet, wobei chronologisch vorgegangen wurde. Die Ziffern 1,3 und 5 entsprechen also den wässrigen Fraktionen, die Ziffern 2,4 und 6 den organischen Fraktionen mit Chloroform als Lösungsmittel. Für jede Fraktion wurde der 776 keV Peak des ^{82}Br ausgewertet, aus den Nettoereignissen durch Division durch die Messzeit die Aktivität bestimmt, und diese auf den Zeitpunkt des Bestrahlungsendes zurückgerechnet. Dabei wurde näherungsweise, auch bei längeren Messzeiten, davon ausgegangen, dass das Ergebnis die Aktivität zur Messzeitmitte ist. Die Ergebnisse beziehen sich auf die gesamte abgetrennte Fraktion. In der dritten Zeile jeder Tabelle ist der Anteil der einzelnen Fraktionen bezogen auf die in allen sechs Fraktionen gefundene ^{82}Br -Aktivität in Prozent angegeben.

Tabelle 4.2: Probe 1145:

Aktivität des ^{82}Br in den Fraktionen der radiochemischen Reinigung

Fraktion	1	2	3	4	5	6	Gesamt
Aktivität in Bq	182,1	3,1	0,9	0,1	0,2	0,0	186,4
Prozent	97,7	1,7	0,5	0,0	0,1	0,0	100,0

Tabelle 4.3: Probe 1147:

Aktivität des ^{82}Br in den Fraktionen der radiochemischen Reinigung

Fraktion	1	2	3	4	5	6	Gesamt
Aktivität in Bq	432,6	9,8	2,4	0,1	0,3	0,0	445,2
Prozent	97,2	2,2	0,5	0,0	0,1	0,0	100,0

Tabelle 4.4: Probe 1149:

Aktivität des ^{82}Br in den Fraktionen der radiochemischen Reinigung

Fraktion	1	2	3	4	5	6	Gesamt
Aktivität Bq	336,2	10,8	1,5	0,1	0,3	0,0	348,9
Prozent	96,4	3,1	0,4	0,0	0,1	0,0	100,0

Es zeigt sich, dass der bei weitem größte Teil (96-98 %) der ^{82}Br -Aktivität schon beim ersten Überführen des Iods in die organische Phase in der wässrigen Phase zurückbleibt. Beim zurückextrahieren des Iods in die wässrige Phase bleiben weitere 2-3 % in der organischen Phase zurück. Sollte sich das abschließende Ausfällen des Iods als Palladiumiodid als vorteilhaft erweisen, so könnte dies möglicherweise bereits nach diesem ersten Extraktionszyklus geschehen. Dadurch könnte dann eventuell eine deutliche Erhöhung der Ausbeute erreicht werden.

4.4.2 Ausbeute bei PdI_2 -Fällungen

Radiometrische Ausbeutebestimmung

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt. Als X ist der Standard bezeichnet, auf den sich die Ausbeuteangaben der Proben A-C beziehen. Es sind die gezählten Nettoereignisse im 27 keV γ -Peak des ^{125}I bei 300 s Messzeit für die jeweils drei Einzelmessungen dargestellt. Es wurde der Mittelwert der neun Probenmessungen gebildet und zum Mittelwert der drei Standardmessungen ins Verhältnis gesetzt.

Tabelle 4.5: Radiometrische Ausbeutebestimmung

Probe	Nettoereignisse			Mittelwert	Ausbeute in %
X	3142	3148	3066	3119	100
A	2913	3027	2917	2971	95,25
B	3107	3001	2850		
C	2906	3016	2998		

Die experimentelle Standardabweichung der neun Probenmessungen beträgt 79 Impulse bzw. 2,67 %. Als Standardabweichung der drei Standardmessungen erhält man 46 Impulse bzw. 1,47 %. Damit ergibt sich für die Ausbeute eine relative Unsicherheit von 3,05 %.

Gravimetrische Ausbeutebestimmung

Da beim Wägen der Filterpapiere ein Schwanken der letzten und zum Teil auch der vorletzten Nachkommastelle der 5-stelligen Anzeige in g beobachtet wurde, sind die Ergebnisse nur bis zur vierten Nachkommastelle abgelesen worden. Beim Wiegen auf einer digitalen Waage kann für die Wahrscheinlichkeitsverteilung des wahren Wertes der Messgröße eine Rechteckverteilung mit der Breite $2a$ und der Höhe $0,5a$ angenommen werden. Um die auftretenden Unsicherheiten nicht zu klein zu wählen, wurde die Breite dieser Rechteckverteilung als $2a = 1 \text{ mg}$ geschätzt. Die Unsicherheit der Messgrößen Tara-Masse $u(m_t)$ und Brutto-Masse

$u(m_b)$ ergibt sich dann wie folgt [38]:

$$\begin{aligned} u(m_t) = u(m_b) &= \frac{a}{\sqrt{3}} & (4.30) \\ &= \frac{0,5 \text{ mg}}{\sqrt{3}} \\ &= 0,289 \text{ mg} . \end{aligned}$$

Für die jeweilig Unsicherheit $u(m_n)$ der ermittelten Differenz, d.h. der Netto-Masse $m_n = m_b - m_t$ des Niederschlags, folgt:

$$\begin{aligned} u(m_n) &= \sqrt{u(m_t)^2 + u(m_b)^2} & (4.31) \\ &= \sqrt{0,167} \text{ mg} \\ &= 0,409 \text{ mg} . \end{aligned}$$

Die Unsicherheit $u(\bar{m}_n)$ des Mittelwertes \bar{m}_n ergibt sich wie folgt:

$$u(\bar{m}_n) = \frac{1}{3} \sqrt{\sum_{i=1}^3 u(m_{n,i})^2} . \quad (4.32)$$

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der gravimetrischen Ausbeutebestimmung dargestellt. Es sind die Tara-, Brutto- und Netto-Massen des Filterpapiers angegeben. Der Mittelwert der Netto-Massen, d.h. der Masse des ausgefällten Palladiumiodids wurde berechnet und zur maximal erreichbaren Ausbeute ins Verhältnis gesetzt. Da Pd^{2+} im Überschuss eingesetzt wurde, berechnet sich die maximale Ausbeute an PdI_2 aus der eingesetzten Stoffmenge (0,315 mmol) an Iodid. Es können aufgrund der Stöchiometrie maximal 0,1575 mmol PdI_2 entstehen, dies entspricht einer Masse von 56,736 mg.

Die Unsicherheit des Mittelwertes ist nach Formel (4.32) $u(\bar{m}_n) = 0,71 \text{ mg}$, bzw. 1,33 %. Dies ist zugleich die relative Unsicherheit der prozentualen Ausbeute.

Tabelle 4.6: Gravimetrische Ausbeutebestimmung

Probe	m_t in mg	m_b in mg	m_n in mg	Mittelwert \bar{m}_n in mg	Ausbeute in %
1	152,7	206,0	53,3	53,2	93,8
2	147,4	200,3	52,9		
3	145,0	198,4	53,4		
theoretische Ausbeute				56,736	100

4.4.3 Vergleich AgI-Fällung und PdI₂-Fällung

Die von den Probe A, B und C erhaltenen γ -Spektren wurde mit dem Programm *spekana* ausgewertet und die Aktivität zum Zeitpunkt des Bestrahlungsendes (A'_{EOI} in s^{-1}) aus den Nettoimpulsen nach folgender Gleichung bestimmt.

$$A'_{EOI} = n \cdot \lambda_{130} \cdot \left(e^{-\lambda_{130} \cdot (BOC - EOI)} - e^{-\lambda_{130} \cdot (EOC - EOI)} \right)^{-1} \quad (4.33)$$

Es wird an dieser Stelle A' verwendet, da in die eigentliche Aktivität A noch eine Konstante einfließen muss, welche die Efficiency und die Intensität der jeweiligen Linie enthält. Auf die Berechnung dieser Konstante wurde hier verzichtet, da sie für den angestrebten Vergleich der drei Proben nicht notwendig ist. Das Symbol n bezeichnet die bei der Probenmessung erhaltenen Nettoimpulse des jeweiligen Peaks. λ_{130} ist die Zerfallskonstante des Kerns ^{130}I . Durch Vergleichsmessung der Proben mit den Standards auf dem NaI-Detektor wurde die chemische Ausbeute der jeweiligen Aufarbeitungen bestimmt und in die folgenden Ergebnisse mit einbezogen. Sowohl bei den Probenmessungen, als auch bei den Messungen der Standards wurden die Unsicherheiten bei der Peakauswertung analog Gleichung (4.1) bestimmt. Zusätzlich wurde eine relative Pipettierunsicherheit von 2 % berücksichtigt. In der folgenden Tabelle sind die so erhaltenen Ergebnisse für die drei Proben A, B und C dargestellt.

Erwartungsgemäß erhält man für den Gehalt an ^{130}I annähernd gleiche Werte ($51,14 s^{-1}$ bis $60,31 s^{-1}$). Dass die Schwankungen nicht vollständig innerhalb der angegebenen Unsicherheiten liegen, könnte darauf zurückzuführen sein, dass kein stabiles Iod als Träger mit-

Tabelle 4.7: Ergebnisse der Vergleichsmessungen zur AgI- und PdI₂-Fällung. Dargestellt sind die auf das Bestrahlungsende zurückgerechneten und mit einem Ausbeutefaktor korrigierten Impulse pro Sekunde, die ein direktes Maß für die Stoffmenge des Nuklid darstellen.

Nuklid	Probe	A'_{EOI} in s ⁻¹	$u(A'_{EOI})$ in s ⁻¹	$u_{rel}(A'_{EOI})$ in %
¹³⁰ I	A	51,14	2,59	5,06
	B	60,31	3,00	4,98
	C	56,91	3,13	5,49
⁸² Br	A	5,43	0,26	4,82
	B	10,67	0,62	5,80
	C	3,18	0,25	7,97

bestrahlt wurde. Dies kann dazu geführt haben, dass geringe Menge des ¹²⁹I nicht aus der Bestrahlungsampulle herausgelöst werden konnten. Zudem kann es zu weiteren Schwankungen des ¹²⁹I-Gehaltes kommen, die bei der Probenbehandlung, wie etwa dem Zuschmelzen, entstanden sind.

Für den Gehalt an ⁸²Br erhält man unterschiedliche Ergebnisse, die auf der jeweils unterschiedlichen Aufarbeitung beruhen. Die deutlich niedrigeren Werte bei den Proben A und C belegen die Effektivität der zusätzlich zur Aufbereitung der Probe B durchgeführten Bromabtrennung. Wie der Vergleich der Ergebnisse der Proben A und C zeigt, kann durch das Ausfällen des Iods als Palladiumiodid eine weitere Abtrennung von Brom erreicht werden.

Zusammenfassung

Der größte Teil des zu spektroskopischen Interferenzen führenden ⁸²Br wird bereits zusammen mit anderen Störnukliden wie ²⁴Na und ⁴²K zu Beginn der radiochemischen Reinigung

abgetrennt. Die zusätzliche Bromabtrennung erweist sich als sehr sinnvoll, da der Gehalt an ^{82}Br hierdurch deutlich abgesenkt wird. Die Verwendung von Pd^{2+} anstelle von Ag^+ als Fällungsreagenz führt zu einer weiteren, jedoch geringfügigen, Absenkung des ^{82}Br -Gehaltes. Bei der Verwendung von Pd^{2+} wurde zudem eine geringere Ausbeute beobachtet. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass der sehr feinkörnige PdI_2 -Niederschlag mitunter stark an den verwendeten Geräten wie Bechergläsern oder Filterhalterungen haftet. Aus praktischen Gesichtspunkten sollte also das bisher verwendete Verfahren für die Routineanalytik beibehalten werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In 17 menschlichen Schilddrüsen aus den Jahren 1987 und 1999 bis 2001 aus dem Großraum Hannover wurden mittels radiochemischer Neutronenaktivierungsanalyse die Konzentrationen von ^{127}I und ^{129}I bestimmt. Das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis wurde berechnet. Es wurden die Unsicherheiten der Ergebnisgrößen, sowie die charakteristischen Grenzen des Verfahrens bestimmt. Mit diesen Untersuchungen wurden die von SZIDAT [11] und SCHMIDT [16] begonnenen, qualitätssichernden Maßnahmen bei der Iodanalytik im ZSR fortgesetzt und auf die RNAA ausgedehnt. Weitere Untersuchungen zur Qualitätssicherung sind geplant, u.a. Untersuchungen zur Langzeitstabilität der verwendeten Standardlösungen.

Die in der Literatur beschriebene Verwendung von Palladium(II) an Stelle von Silber(I) als Fällungsreagenz für Iodid führt zwar zu einer geringfügig verbesserten Abtrennung des Störnuklides ^{82}Br , bewirkt aber zugleich eine Verringerung der chemischen Ausbeute. Zu einer Änderung des Verfahrens besteht aus diesem Grund kein Anlass.

Die aufgrund des andauernden Eintrags von ^{129}I durch den Niederschlag erwartete Erhöhung der Iod-Isotopenverhältnisse in menschlichen Schilddrüsen wurde nicht beobachtet. Vielmehr zeigt sich, dass die Iod-Isotopenverhältnisse in menschlichen Schilddrüsen eher den um zwei Zehnerpotenzen niedrigeren, in Oberflächenwässern beobachteten Verhältnissen entsprechen. Dies deutet darauf hin, dass das langfristige Ziel, die Strahlenexposition durch ^{129}I nach Fallout-Ereignissen zu modellieren, nur auf der Grundlage eines komplexen

radioökologischen Modells möglich sein wird. Im ZSR sind derartige Untersuchungen, die eine vollständige, radioökologische Modellierung der Wege des ^{129}I zum Menschen ermöglichen sollen, im Rahmen eines vom BMU geförderten Projektes in Arbeit.

Literaturverzeichnis

- [1] CD Römpp, 9., erweiterte und überarbeitete Auflage des Römpp Chemie Lexikons auf CD-ROM, Version 1.0; Hrsg.: J. Falbe und M. Regitz; Thieme-Verlag, Stuttgart, New York
- [2] *Ernährungsbericht 2000*, Hrg.: Deutsche Gesellschaft für Ernährung e.V., Frankfurt am Main
- [3] Empfehlung der Strahlenschutzkommission: *Iodblockade der Schilddrüse bei kerntechnischen Unfällen*, Bonn, 1997, URL: <http://www.ssk.de>
- [4] Empfehlung der Strahlenschutzkommission: *Strahlenschutzgrundsätze für die Radioiod-Therapie*, Bonn, 1997, URL: <http://www.ssk.de>
- [5] Empfehlung der Strahlenschutzkommission: *Iodmerkblätter: Verwendung von Iodtabletten zur Iodblockade der Schilddrüse bei einem kerntechnischen Unfall*, Bonn, 1998, URL: <http://www.ssk.de>
- [6] Bericht der Strahlenschutzkommission (SSK) des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Heft 24, 2000: *Radiologische Grundlagen für Entscheidungen über Maßnahmen zum Schutz der Bevölkerung bei unfallbedingten Freisetzungen von Radionukliden*, Urban und Fischer, München
- [7] Sattler, B.: *Zur Messung der Aktivitätsverteilung bei der Radioiodtherapie der Schilddrüse*, Dissertation 1999, Technische Universität Ilmenau, S. 3f.

- [8] Wendel, J.: *Markierung von Radiopharmaka für die nuklearmedizinische Diagnostik mit Fluor-18 und Iod-123 durch heterogene Katalyse*, Dissertation 1994, S. 2ff., Universität Karlsruhe.
- [9] Michel, R.: *Long-Lived Radionuclides as Tracers in Terrestrial and Extraterrestrial Matter*, *Radiochimica Acta* 87 (1999) 47-73.
- [10] Fabryka-Martin, J., Bentley, H., Elmore, D., and Airey, P.: *Natural iodine-129 as an environmental tracer*, *Geochim. Cosmochim. Acta* 49 (1985) 337-347.
- [11] Szidat, S.: *Iod-129: Probenvorbereitung, Qualitätssicherung und Analyse von Umweltmaterialien*, Dissertation 2000, Universität Hannover.
- [12] Straume, T., Marchetti, A., Anspaugh, L., Khrouch, V., Gavrilin, Y., Shinkarev, S., Drozdovitch, V., Ulanovsky, A., Korneev, S., Brekeshev, M., Leonov, E., Voigt, G., Panchenko, S., and Mimenko, V.: *The feasibility of using 129-I to reconstruct 131-I deposition from the chernobyl reactor accident*, *Health Physics* 71 (1996) 733-740.
- [13] Dickin, A. P.: *Radiogenic Isotope Geology*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne, 1995.
- [14] Kohman, T. P., and Edwards, R.R.: *Iodine-129 as a geochemical and ecological tracer*, Report NYO-3624-1, Department of Chemistry, Carnegie Institute of Technology.
- [15] Michel, R., Ernst, Th., Szidat, S., Schnabel, Ch. und Synal, H.-A.: *Langfristige Entwicklung von Iod-129 in der Umwelt*, Klausurtagung des Radioökologieausschusses, Berichte der Strahlenschutzkommission (SSK), 2001, im Druck
- [16] Schmidt, A.: *Iod-129 und stabiles Iod in Umweltproben - Qualitätskontrolle von Analysemethoden und Untersuchungen zur Radioökologie und zur retrospektiven Dosimetrie*, Dissertation 1998, Universität Hannover.
- [17] Schmidt, A., Schnabel, C., Handl, J., Jakob, D., Michel, R., Synal, H., Lopez, J., and Suter, M.: *On the analysis of iodine-129 and iodine-127 in environmental materials*

- by accelerator mass spectrometry and ion chromatography, *Sci. Total Environ.* 233 (1998) 131-156.
- [18] Fréchet, C., Calmet, D., Bouisset, P., Piccot, D., Yiou, F., and Raisbeck, G.: ^{129}I and $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio determination in environmental biological samples by RNAA, AMS and direct γ -X spectrometric measurement, 5th International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry, Kailua-Kona, Hawaii, 9.-14. April 2000.
- [19] Fréchet, C., Calmet, D., Bertho, X., and Gaudry, A.: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio measurement in bovine thyroids from the North Cotentin area, Radiochemical Measurements Conference, Honolulu, Hawaii, 3.-8. November 2001.
- [20] Michel, R.: *Environmental Radioactivity Measuring Methods*, Proceedings ECORAD 2001, Aix En Procenve, 3-7 September 2001, in *Radioactive Pollutants - Impact on the Environment*, Publishers: Bréchingnac, F., and Howard, B.J, EDP Sciences, Les Ulis, France (2001), 27-62
- [21] Schnell, D.: *Stabiles Iod und das langlebige radioaktive Spaltprodukt Iod-129 in Böden in Deutschland*, Dissertation 1997, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.
- [22] Lieser, K.H.: *Einführung in die Kernchemie*, 3. Aufl. 1991, VCH Verlag; Weinheim, New York, Basel, Cambridge.
- [23] Nuclides 2000: An Electronic Chart of the Nuclides, Version 1.00, ©European Communities, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements, Karlsruhe, Germany, 1999.
- [24] Vogt, H-G.: *Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes*, 2. Aufl. 1992, S. 81ff., Hanser; München, Wien.
- [25] *Software zum Vielkanalanalysatorsystem TMCA2*, FA. TARGET SYSTEMELECTRONIC, Solingen, URL: <http://www.target-systems-gmbh.de/>

- [26] *spekana - Software zur Spektrenauswertung*, Institutssoftware am ZSR, programmiert von Herrn R. SACHSE, E-mail: sachse@zsr.uni-hannover.de
- [27] Muramatsu, Y., Ohmomo, Y., and Christoffers, D.: *Neutron activation analysis of iodine-129 and iodine-127 in environmental samples*, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles 83/2 (1984) 353-361.
- [28] Muramatsu, Y., Uchida, S., Sumiya, M., and Ohmomo, Y.: *Iodine separation procedure for the determination of 129-I and 127-I in soil by neutron activation analysis*, J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters 94/5 (1985) 329-338.
- [29] Handl, J., Pfau, A., and Huth, F.W.: *Measurement of ^{129}I in human and bovine thyroids in Europe - Transfer of ^{129}I into the food chain*, Health Physics 58 (1990) 609.
- [30] Aumann, D., Faleschini, H., and Friedmann, L.: *Determination of 129-I and 127-I at Natural Levels by Neutron Activation Analysis*, Radiochim. Acta 29 (1981) 209-215
- [31] Katagiri, H., Narita, O., Yamato, A., and Kinoshita, M.: *Low Level Measurements Of 129-I In Environmental Samples*, J. Radioanal. Nucl. Chem. 138 (1990) 187-192.
- [32] Muramatsu, Y., Uchida, S., and Ohmomo, Y.: *Determination of I-129 and I-127 in soil and tracer experiments on the adsorption of iodine on soil*, J. Radioanal. Nucl. Chem. 138 (1990) 377-384.
- [33] Muramatsu, Y., and Yoshida, S.: *Neutron Activation Analysis Of Iodine In Soil*, J. Radioanal. Nucl. Chem. 169 (1993) 73-80
- [34] Muramatsu, Y., and Yoshida, S.: *Determination of 129-I and 127-I in environmental samples by neutron activation analysis (NAA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)*, J. Radioanal. Nucl. Chem. 197 (1995) 149-159.
- [35] ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. ISO International Organization for Standardization, Geneva 1993, corrected reprint 1995.

- [36] Eurachem, *Die Ermittlung der Messunsicherheit in der Analytischen Chemie*, 1. Ausgabe 1998, deutsche Ausgabe von *Quantifying Uncertainty in Analytical Chemistry*, 1st edition, 1995.
- [37] DIN 25482: Nachweisgrenzen und Erkennungsgrenzen bei Kernstrahlungsmessungen, Teil 10: Allgemeine Anwendungen, Beuth Verlag, Berlin, 2000.
- [38] Michel, R. und Kirchhoff, K.: *Nachweis-, Erkennungs- und Vertrauensgrenzen bei Kernstrahlungsmessungen*, Publikationsreihe *Fortschritte im Strahlenschutz* des Fachverbandes für Strahlenschutz e.V., TÜV-Verlag, 1999.

A Anhang

A.1 Verzeichnis von Abkürzungen und Formelzeichen

α	α -Teilchen, ^4He
α	Wahrscheinlichkeit, einen Fehler 1. Art zu begehen
a_P	chemische Ausbeute einer Probe bei der RNAA
a_{S_i}	chemische Ausbeute eines Mix-Standards bei der RNAA
A	Aktivität
$A_{P,129}$	Aktivität an ^{129}I in einer Probe bei der RNAA
A_S	spezifische Aktivität, auf eine Masse bezogene Aktivität
$A_{\text{Sättigung}}$	Sättigungsaktivität bei der Aktivierung
AMS	<u>a</u> ccelerator <u>m</u> ass <u>s</u> pectrometry, Beschleunigermassenspektrometrie
β	Wahrscheinlichkeit, einen Fehler 2. Art zu begehen
BMU	<u>B</u> undes <u>m</u> inisterium für <u>U</u> mwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BOC	Zeitpunkt des Starts einer Messung (<u>B</u> egin <u>o</u> f <u>c</u> ounting)
$c_{127/129}$	Konzentrationen an ^{127}I und ^{129}I in einer Probe bei der RNAA
d	Deuteron, ^2H
EOC	Zeitpunkt des Endes einer Messung (<u>E</u> nd <u>o</u> f <u>c</u> ounting)
EOI	Zeitpunkt des Endes einer Bestrahlung, (<u>E</u> nd <u>o</u> f <u>i</u> rradiation)
FWHM	<u>f</u> ull <u>w</u> idth <u>h</u> alf <u>m</u> aximum, Halbwertsbreite eines Peaks

γ	Wahrscheinlichkeit, dass der Vertrauensbereich den wahren Wert der Messgrösse nicht enthält; meist im umgekehrten Sinn als $1 - \gamma$ angegeben
H	Häufigkeit eines Nuklids in einem Element
$I_{129/127}$	Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in einer Probe bei der RNAA
IC	Ionen-Chromatographie
ICP-MS	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie, <u>inductively coupled plasma mass spectrometry</u>
k	zusammenfassender Faktor in der Berechnung der Erkennungsgrenze (Abschnitt 4.2.3)
$k_{1-\alpha}$	Quantil der Standardnormalverteilung zu einer Wahrscheinlichkeit α einen Fehler 1. Art zu begehen
$k_{1-\beta}$	Quantil der Standardnormalverteilung zu einer Wahrscheinlichkeit β einen Fehler 2. Art zu begehen
$k_{1-\gamma}$	Quantil der Standardnormalverteilung zu einer Wahrscheinlichkeit $1 - \gamma$, dass der Vertrauensbereich den wahren Wert der Messgrösse enthält
λ_A	Zerfallskonstante eines Nuklids mit der Massenzahl A
M	molare Masse
MHH	<u>Medizinische Hochschule Hannover</u>
n	Neutron
$n_{k,x}$	Nettoereignisse in einem Peak im Spektrum der Probe k bei der Energie x
n_{UG}	Zählereignisse im Untergrund eines Peaks
NAA	<u>Neutronenaktivierungsanalyse</u>
p	Proton
p_{129}	Umrechnungsfaktor von der ^{129}I -Aktivität auf die Masse an ^{129}I
PE	<u>Polyethylen</u>
Φ	Flussdichte
$q_{127/129}$	Ein Faktor im Modell der Auswertung zur Bestimmung der Konzentrationen von ^{127}I und ^{129}I (Abschnitt 4.2.2)

$r_{k,x,EOI}$	Zählrate einer Probe k für einen Peak der Energie x , zurückgerechnet auf das Betrachtungsende (EOI) und korrigiert um die chemische Ausbeute
RNAA	radiochemische <u>N</u> eutronen <u>a</u> ktivierungs <u>a</u> nalyse
σ	Wirkungsquerschnitt einer Kernreaktion
t_{irr}	Bestrahlungszeit
$T_{1/2}$	Halbwertszeit eines Nuklids
T3	das Schilddrüsenhormon 3,3',5-Triiod-L-Thyronin
T4	das Schilddrüsenhormon L-Thyroxin
TMCA	Software zur Spektrenauswertung [25]
$u(X)$	(absolute) Unsicherheit einer Messgröße X
$u_{rel}(X)$	relative Unsicherheit einer Messgröße X
SEV	<u>S</u> ekundäre <u>e</u> lektronen <u>v</u> ervielfacher
WHO	<u>W</u> orld <u>H</u> ealth <u>O</u> rganization, Weltgesundheitsorganisation
x^*	Erkennungsgrenze eines Messergebnisses x
ξ^*	Nachweisgrenze einer Messgröße X
ξ_l	untere Vertrauensgrenze, l für <u>l</u> ower
ξ_u	obere Vertrauensgrenze, u für <u>u</u> pper
ZSR	<u>Z</u> entrum für <u>S</u> trahlenschutz und <u>R</u> adioökologie der Universität Hannover

A.2 Beispielspektren

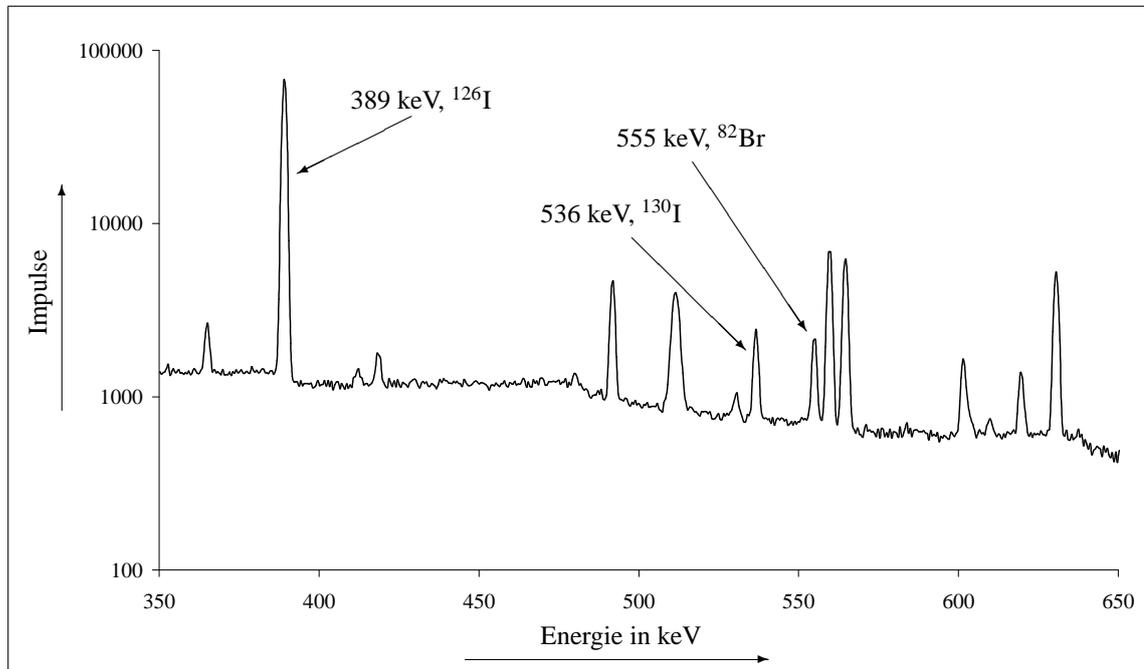


Abbildung A.1: Ausschnitt aus einem Probenspektrum, gemessen auf dem Ge-Detektor. Die Impulsachse wurde logarithmisch skaliert, um den sehr intensiven Peak des ¹²⁶I bei 389 keV vollständig abbilden zu können.

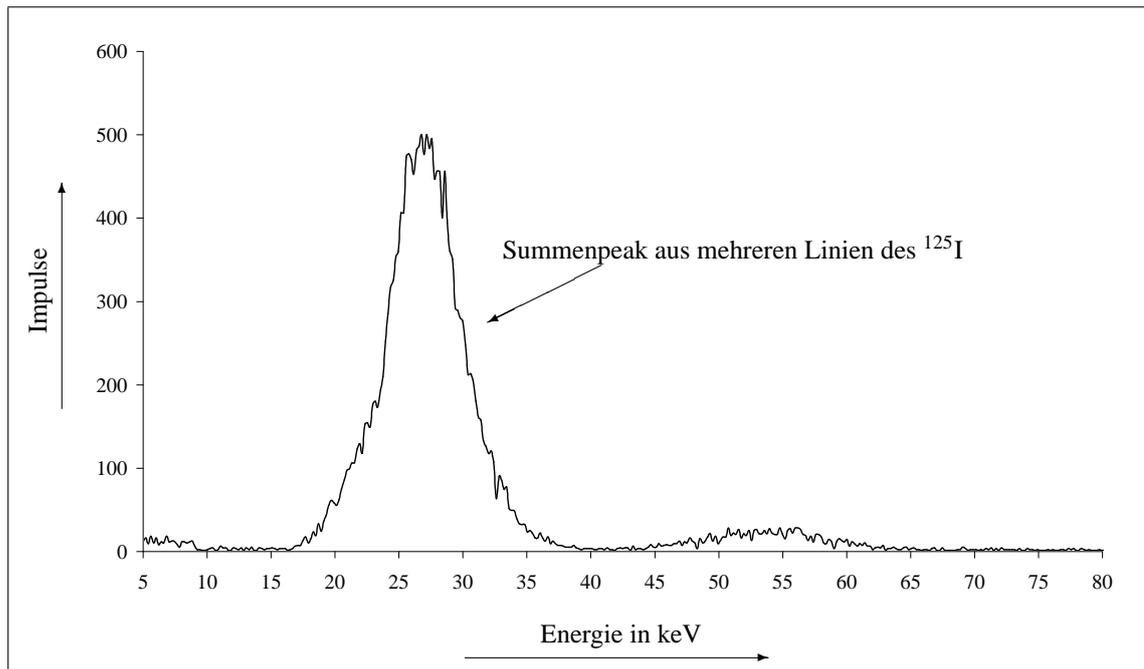


Abbildung A.2: Ausschnitt aus einem Spektrum, gemessen zur Ausbeutebestimmung mittels ¹²⁵I auf dem NaI-Detektor. Der wegen der niedrigen Auflösung des NaI-Detektors erhaltene Summenpeak mit einem Maximum bei etwa 27 keV enthält mehrerer Linien des ¹²⁵I.

A.3 Photos einiger Materialien und Geräte

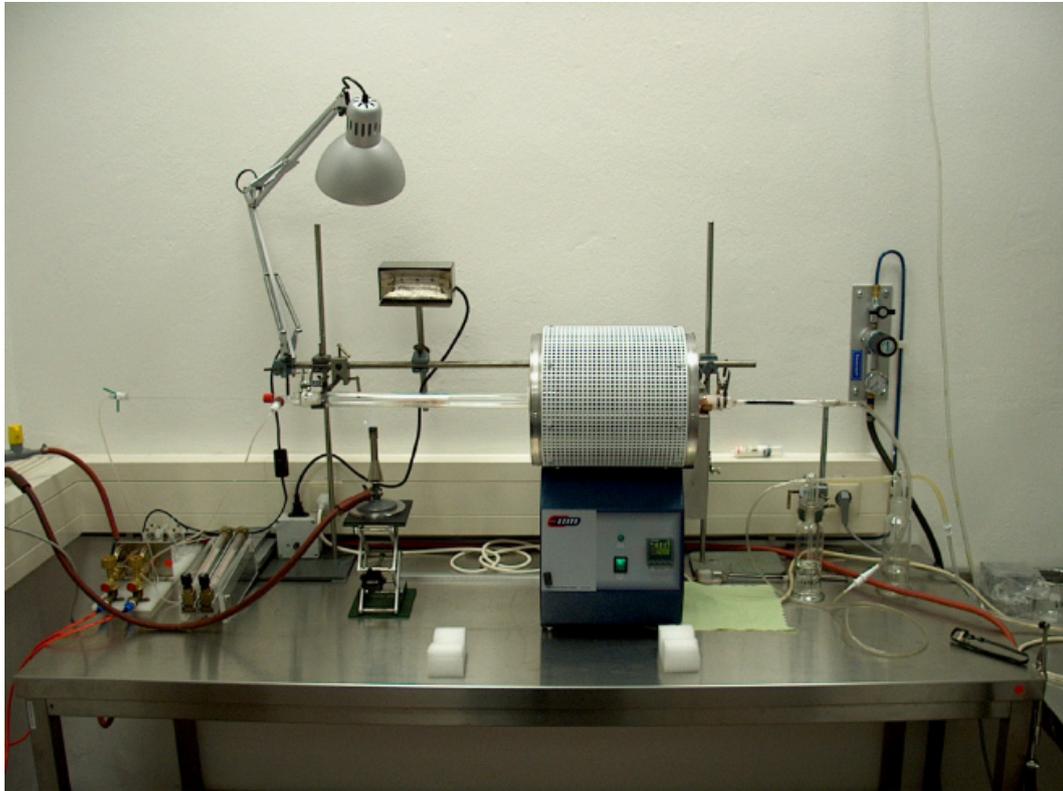


Abbildung A.3: Verbrennungsapparatur



Abbildung A.4: Doppelampulle bei verschiedenen Bearbeitungsschritten

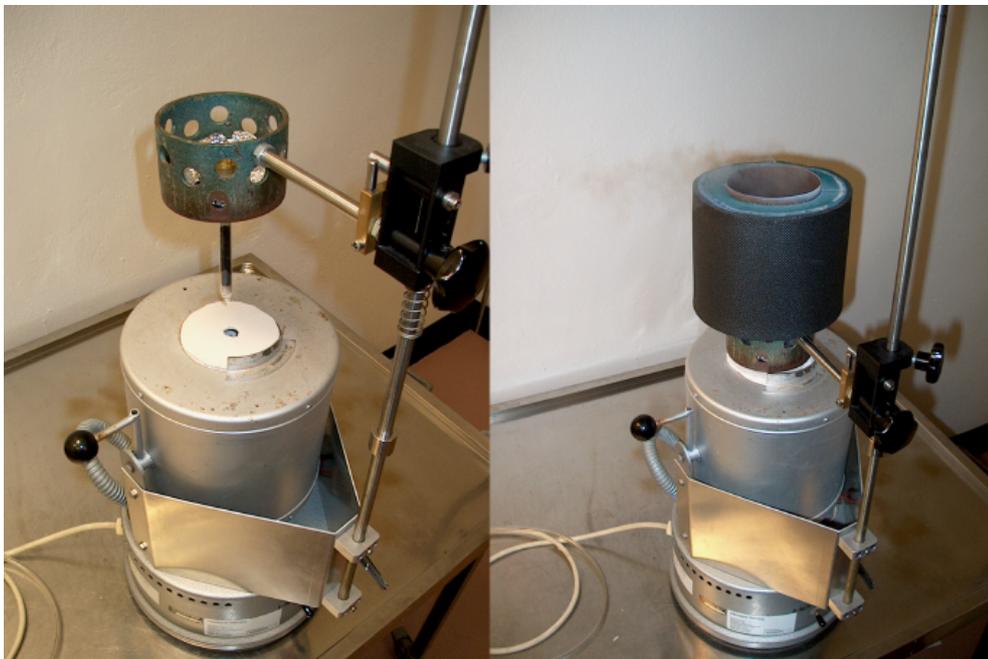


Abbildung A.5: Apparatur zur Austreibung



Abbildung A.6: Aufbrechapparatur



Abbildung A.7: Filtrationsapparatur

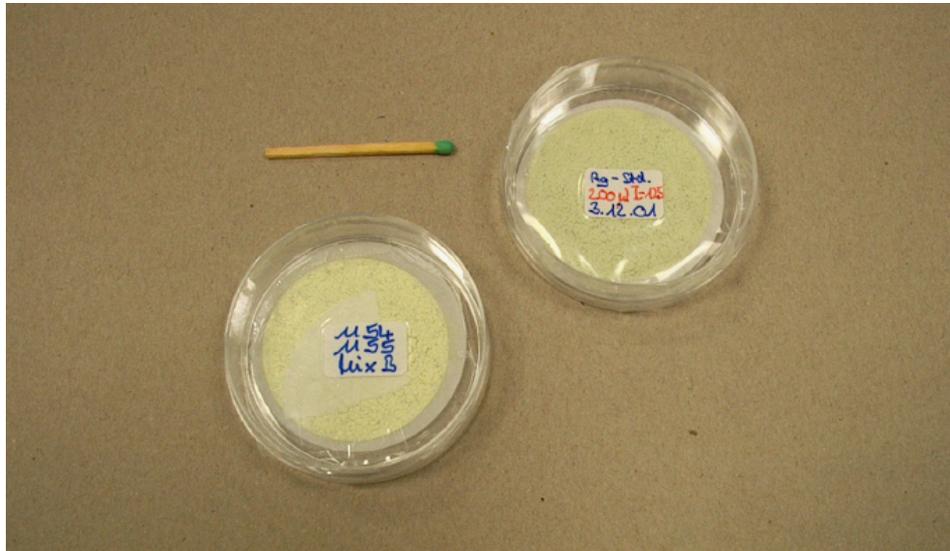


Abbildung A.8: Fertige Proben für die γ -Spektrometrie