

Vergleich von Methoden zur Bestimmung von stabilem und radioaktivem Iod in Umweltproben

zur Erfüllung der Prüfungsbedingungen für die Diplomhauptprüfung
im Fach Chemie an der Universität Hannover
vorgelegt von

Annette Schmidt
geboren am 14. März 1969 in Koblenz

Hannover 1995

Abstract

Schmidt, Annette

Vergleich von Methoden zur Bestimmung von stabilem und radioaktivem Iod in Umweltproben

Das essentielle Spurenelement Iod wird in der Schilddrüse von Säugetieren angereichert. Werden radioaktive Iodisotope, die bei der Kernspaltung entstehen, in die Umwelt freigesetzt, so können sie über den Weide-Kuh-Milch-Pfad zum Menschen gelangen. Sie können sich ebenfalls in der Schilddrüse konzentrieren und dort Schädigungen hervorrufen. Die wichtigsten radioaktiven Iodisotope sind ^{131}I (HWZ 8,02 d) und ^{129}I (HWZ 15,7 Ma). Das ^{129}I ist in radiologischer Hinsicht nur langfristig bedeutsam. Es kann aber zur Rekonstruktion von Belastungen mit ^{131}I herangezogen werden oder allgemein als Tracer in Umweltprozessen benutzt werden.

Es wurden Rinderschilddrüsen und Bodenproben mit der radiochemischen Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA) auf ihren Gehalt an ^{127}I und ^{129}I untersucht. Der Gesamtjodgehalt und die Isotopenzusammensetzung der gleichen Proben wurden mit der Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) in Kombination mit der Ionenaustauschchromatographie (HPIC) ermittelt. Die mit den verschiedenen Methoden bestimmten Werte für das Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ und den Gehalt an stabilem Iod wurden verglichen. Da sich teilweise systematische Abweichungen von bis zu 30 % ergaben, ist eine weitere Verfahrensprüfung durch die vergleichende Untersuchung von Standardreferenzmaterialien geplant.

Mit der AMS steht eine Methode zur Verfügung, mit der extrem geringe Mengen ^{129}I noch präzise erfaßt werden können. Dadurch entstehen gegenüber der RNAA Vorteile bei der Untersuchung von Umweltproben mit sehr geringem Iodgehalt. Die AMS kann außerdem im Gegensatz zur RNAA auch auf Proben angewendet werden, die nicht aus anthropogener Quelle belastet sind.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Vorkommen und biologische Bedeutung von Iod	1
1.2. Radioaktive Iodisotope	2
1.2.1. Natürlich vorkommendes radioaktives Iod und seine Verwen- dung als geologischer Tracer	3
1.2.2. Entstehung von radioaktivem Iod bei der neutroneninduzierten Kernspaltung	3
1.2.3. Inventar an radiologisch relevanten Iodisotopen im Kernreaktor	9
1.2.4. Freisetzung von radioaktivem Iod aus kerntechnischen Anlagen	10
1.3. Radioaktives Iod im Menschen und in der Umwelt	15
1.3.1. Radioökologie von Iod-129 und Iod-131	15
1.3.2. Medizinische Anwendung von Radioiod	23
1.4. Überblick über die Analytik des Iods	24
1.4.1. Analysemethoden für stabiles Iod	24
1.4.2. Analysemethoden für Iod-129	25
2. Aufgabenstellung	26
3. Experimentelles	28
3.1. Probenahme	31
3.2. Probenvorbereitung	32
3.2.1. Iodanreicherung durch Matrixabtrennung	32
3.2.2. Sublimation des Iods von der Aktivkohle für die RNAA	35
3.2.3. Desorption des Iods von der Aktivkohle für die HPIC und die AMS	35
3.2.4. Isotopenverdünnung für die AMS	36
3.2.5. Ausfällung des Iods aus der isotopenverdünnten Desorptions- lösung als Silberiodid für die AMS	38
3.3. Die Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA)	40
3.4. Die Beschleunigermassenspektrometrie (AMS)	47
3.5. Die Ionenaustauschchromatographie (HPIC)	50
3.6. Fehlerberechnungen	53

4. Experimentelle Ergebnisse.....	55
4.1. Modifikation der Probenvorbereitung für die IC und die AMS	55
4.1.1. Überführung von auf Aktivkohle adsorbiertem Iod in wäßrige Lösung.....	55
4.1.2. Anpassung der Desorptionslösung an das ionenchromato- graphische System.....	56
4.2. Vorbereitung der Umweltproben mit dem modifizierten Verfahren.....	61
4.3. Iodgehalt der Proben	63
4.4. Isotopenzusammensetzung der Proben.....	65
4.5. Überprüfung der Iod-129-Standardlösung für die Kalibration der NAA mit Hilfe der AMS.....	67
5. Diskussion der Ergebnisse.....	68
5.1. Probenvorbereitung	68
5.1.1. Modifizierung der Probenvorbereitung für die RNAA.....	68
5.1.2. Fehlerbetrachtung für die Probenvorbereitung.....	70
5.2. Methodenvergleich und Qualitätskontrolle	71
5.2.1. Bestimmung von stabilem Iod mit RNAA und HPIC.....	71
5.2.2. Bestimmung des Isotopenverhältnisses Iod-129/Iod-127 mit RNAA und AMS.....	78
5.2.3. Vergleich der Methoden	79
5.3. Einordnung der Umweltproben.....	81
6. Zusammenfassung und Ausblick.....	82
7. Literatur.....	84
8. Anhang	90
A. Symbole und Abkürzungen	90
B. Verwendete Chemikalien.....	91
C. Radiochemische Reinigung von Iod nach der Bestrahlung (nach [Ge51]).....	92
D. Spektren und Chromatogramme.....	95

1. Einleitung

1.1. Vorkommen und biologische Bedeutung von Iod

Obwohl das Iod mit einem Massenanteil von nur einem Zweimillionstel g/g (0,5 ppm) am Aufbau der Erdkruste zu den seltenen Elementen zählt [Gr90], ist es für Säugetiere einschließlich des Menschen, für Vögel und für Meeresorganismen wie Schwämme, Korallen und bestimmte Algenarten ein essentielles Spurenelement [Bo79].

Bei einem erwachsenen Menschen beträgt der Körpervorrat an Iod 15 bis 20 mg, von denen etwa 99 % [Rö87] in der Schilddrüse vorliegen. Das Iod wird dort vor allem zur Synthese der Schilddrüsenhormone Thyroxin und Triiodthyronin benötigt, die das Zellwachstum, die Aktivität der endokrinen Drüsen und den Kreislauf kontrollieren [Un77].

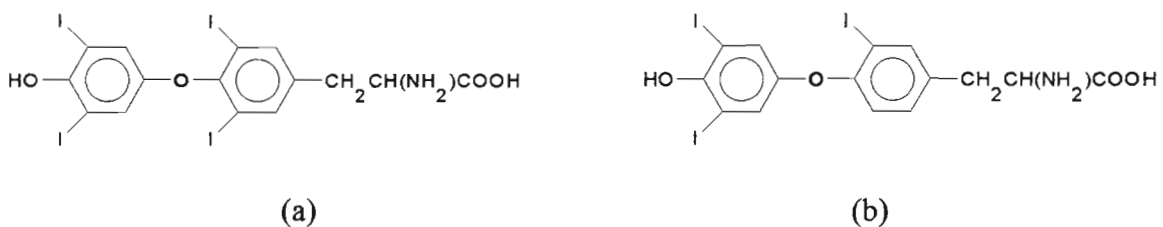


Abb. 1.1.: Die Schilddrüsenhormone Thyroxin (a) und Triiodthyronin (b).

Iodmangel kann zu Krankheiten wie Schilddrüsenhyperplasie (kompensierende Überfunktion), Hypothyreose (Unterfunktion), Kropfbildung, Zwergwuchs und sogar zu Kretinismus führen; die Auswirkungen sind dabei in der Regel schlimmer, wenn sich der Körper noch in der Wachstumsphase befindet [Un77].

Wie bei allen essentiellen Spurenelementen muß sich auch beim Iod die tägliche Zufuhr in einem bestimmten Rahmen bewegen, um die Gesundheit des Individuums zu gewährleisten; ist die tägliche Aufnahme geringer, treten Mangelerscheinungen auf, liegt sie höher, wirkt das Element meist toxisch. Der Mensch nimmt normalerweise täglich zwischen 0,1 mg und 0,2 mg Iod auf, wobei 0,015 mg noch toleriert werden können, ohne daß die oben beschriebenen Mangelerscheinungen auftreten. Die Toxizität beginnt bei einer Tagesdosis von 2 mg, d.h. die obere Grenze des "essentiellen Fensters" liegt beim Iod etwa hundertmal höher als die untere Grenze [Bo79].

1.2. Radioaktive Iodisotope

Neben dem einzigen stabilen Iodisotop mit der Massenzahl 127 sind noch 33 weitere, radioaktive Isotope des Iods mit Massenzahlen zwischen 110 und 142 bekannt. Diejenigen Nuklide, die schwerer sind als das stabile Iod, entstehen (mit Ausnahme von ^{128}I und ^{130}I) als Spaltprodukte bei der Kernspaltung, während die übrigen Isotope ausschließlich durch Teilchenbeschuss in Kernreaktoren oder Beschleunigern erzeugt werden können [Nk81, Li91].

Gelangen radioaktive Nuklide in die Nahrung des Menschen, so können sie anstelle von stabilen Nukliden in den Körper eingebaut werden und dort Schädigungen hervorrufen. Da als Quelle für künstliche Radionuklide neben den oberirdischen Atomwaffenversuchen in den sechziger Jahren heute hauptsächlich die Nutzung der Kernspaltung zur Energieerzeugung in Frage kommt, wird in diesem Kapitel vor allem die Entstehung von radioaktiven Nukliden bei der Kernspaltung und ihre Freisetzung aus kerntechnischen Anlagen betrachtet.

Abgesehen von den künstlich erzeugten Radionukliden gibt es in unserer Umwelt jedoch auch eine ganze Reihe von natürlich auftretenden radioaktiven Nukliden. Den Ursprung dieser Stoffe kann man sich folgendermaßen vorstellen: Alle schweren Elemente, etwa ab der Massenzahl 7, sind durch thermonukleare Reaktionen in Sternen entstanden, und dabei wurden neben den stabilen Nukliden auch eine große Zahl von radioaktiven Nukliden, die sogenannten primordialen Radionuklide, erzeugt. Für die Elemente, die heute das Sonnensystem bilden, lief dieser Prozeß vor mehr als 4,5 Mrd. Jahren ab. Seitdem sind die meisten primordialen Radionuklide zerfallen, nur einige sehr langlebige sind heute noch vorhanden [Li91].

Durch Zerfall und Spontanspaltung der primordialen Kerne sowie durch Reaktionen der kosmischen Strahlung mit den oberen Schichten der Atmosphäre entstehen außerdem ständig weitere radioaktive Nuklide. Bei Spontanspaltung und Kernzerfall handelt es sich um monomolekulare Prozesse, d.h. es ist nur ein einziger Targetkern beteiligt. Die bimolekularen Kernreaktionen, zu denen auch die Reaktion zwischen Teilchen aus der kosmischen Strahlung und Elementen in der Atmosphäre gehört, werden dagegen durch den Zusammenstoß von zwei Reaktionspartnern verursacht, von denen der eine in der Regel sehr viel größer ist als der andere. Um dies zum Ausdruck zu bringen, wird der große Partner als target (Zielscheibe) und der kleine als Geschoß oder Teilchen bezeichnet. Die Kurzschreibweise für eine bimolekulare Kernreaktion lautet:

Targetkern **X** (Geschoßteilchen **g**, Produktteilchen **p**) Produktkern **P**

1.2.1. Natürlich vorkommendes radioaktives Iod und seine Verwendung als geologischer Tracer

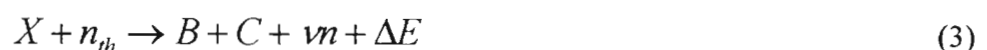
In der Natur findet sich außer dem stabilen ^{127}I noch ein weiteres Iodisotop, das radioaktive ^{129}I . Es hat eine Halbwertszeit von 15,7 Mio. Jahren, so daß es nicht mehr primordial vorhanden ist. Es entsteht einerseits durch spontane Spaltung primordialer Uranvorkommen und andererseits durch Spallationsreaktionen von Protonen bzw. sekundären Neutronen der kosmischen Strahlung mit dem Xenon in den äußeren Atmosphärenschichten:



Wenn man von einer konstanten Produktionsrate für ^{129}I ausgeht, so muß zwischen Zerfall und Neubildung ein Gleichgewicht herrschen und man wird überall dort, wo ein Austausch zwischen vorhandenem und neugebildetem ^{129}I stattfinden kann, ein über lange Zeiträume konstantes Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ antreffen. Bestimmt man nun in einem iodhaltigen geologischen Vorkommen die Isotopenzusammensetzung $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$, so kann man den Zeitpunkt berechnen, an dem der Stoff vom Gleichgewichtsreservoir getrennt wurde. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise Erdölvorkommen und Tiefseesedimente bis zu einem Alter von 80 Mio. Jahre datieren [Wö87, Fe90].

1.2.2. Entstehung von radioaktivem Iod bei der neutroneninduzierten Kernspaltung

Obwohl bei der Spontanspaltung von Uran Energie frei wird, verläuft die Reaktion nur sehr langsam. Um die resultierende Energie im technischen Maßstab nutzen zu können, wird die Reaktion durch Beschuß des Urans mit thermischen Neutronen beschleunigt. Diese neutroneninduzierte Spaltung ist, ebenso wie die oben erwähnte Xenonspallation, eine bimolekulare Kernreaktion. Der Unterschied zwischen diesen beiden Prozessen liegt in der Energie der Geschoßteilchen: Die sekundären Neutronen aus der kosmischen Strahlung haben wesentlich höhere Energien als die thermischen Neutronen. Während die Spallation am Xenon daher den Mittelenergiekernreaktionen zugeordnet wird, handelt es sich bei der neutroneninduzierten Kernspaltung um eine Niederenergiekernreaktion. Allgemein läßt sich eine solche Niederenergiekernspaltung folgendermaßen beschreiben:



Die freiwerdende Energie ΔE entsteht dadurch, daß die Bindungsenergie pro Nukleon bei den mittelschweren Produktkernen (B,C) größer ist als beim schweren Ausgangskern (A).

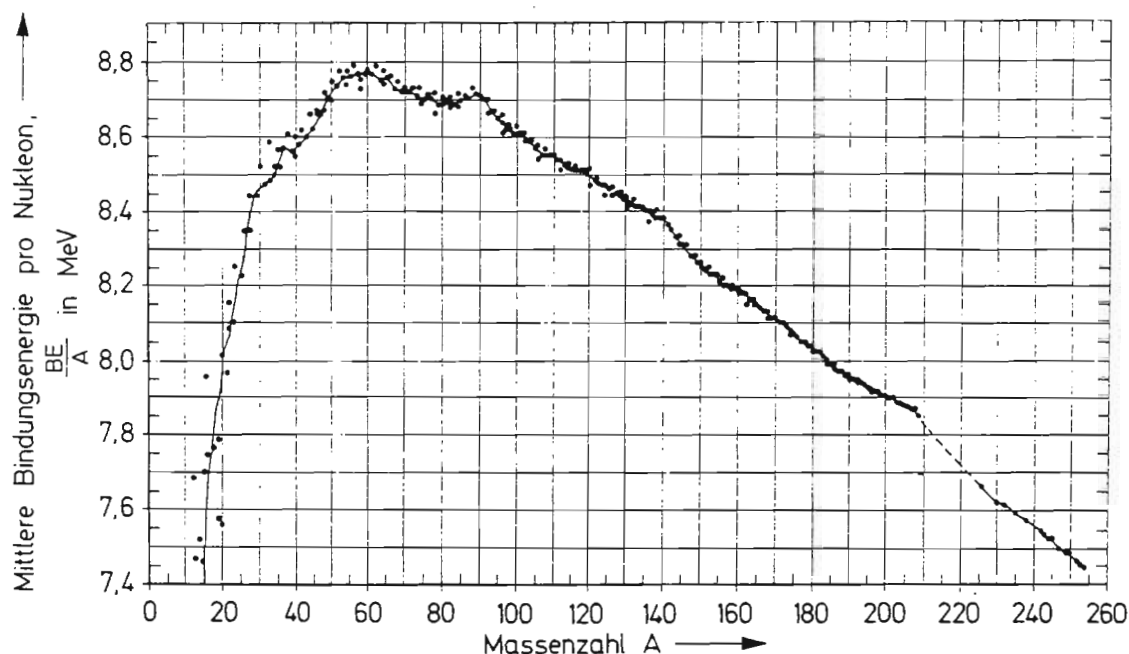


Abb. 1.2.: Mittlere Bindungsenergie pro Nukleon für mittelschwere und schwere Nuklide (aus [Li91]).

Dieser Energiegewinn, der pro Spaltung von ^{235}U mit thermischen Neutronen bei etwa 200 MeV liegt, ist die Grundlage für die Energieproduktion in Kernreaktoren. Als zu spaltende Nuklide werden meistens ^{233}U , ^{235}U oder ^{239}Pu verwendet, da diese leicht zugänglich sind und außerdem einen hohen Wirkungsquerschnitt für die Spaltung mit niederenergetischen, thermischen Neutronen aufweisen (sog. starke Kernbrennstoffe). Bremst man die bei der Spaltung entstehenden Neutronen auf thermische Energien ab, so lassen sich weitere Kernspaltungen auslösen; es resultiert eine Kettenreaktion. Je nach Masse und Anordnung des spaltbaren Materials kann diese Kettenreaktion entweder explosionsartig (Kernwaffen) oder aber kontrolliert (Kernreaktoren) ablaufen.

Die Schreibweise unterscheidet sich etwas von der allgemeinen Schreibweise für bimolekulare Kernreaktionen. Sie lautet, am Beispiel der Spaltung von ^{235}U mit thermischen Neutronen:



Der erste Buchstabe in der Klammer bedeutet wiederum das Geschossteilchen, f steht für "Fission" (Spaltung) und der Kern ${}^A_Z E$ ist ein Kern der Massenzahl A und der Ordnungszahl Z , der bei der Spaltung entsteht. In der obigen Formel ist kein bestimmter Produktkern angegeben, da es mehrere mögliche Spaltprodukte gibt. Betrachtet man für eine große Menge gespaltenes ${}^{235}\text{U}$ die Anteile, in denen die verschiedenen möglichen Produktkerne gebildet werden, so zeigt sich, daß nur sehr selten die symmetrische Spaltung stattfindet, bei der beide Produktkerne die gleiche Masse besitzen. Statt dessen bilden sich bevorzugt Nuklide mit Massenzahlen $A = 90-100$ und $133-143$. Der prozentuale Anteil an allen entstehenden Kernen, mit dem ein Kern einer bestimmten Massenzahl gebildet wird, die sog. Isobarenausbeute, ist in Abb. 1.3. am Beispiel der Spaltung von ${}^{235}\text{U}$ dargestellt.

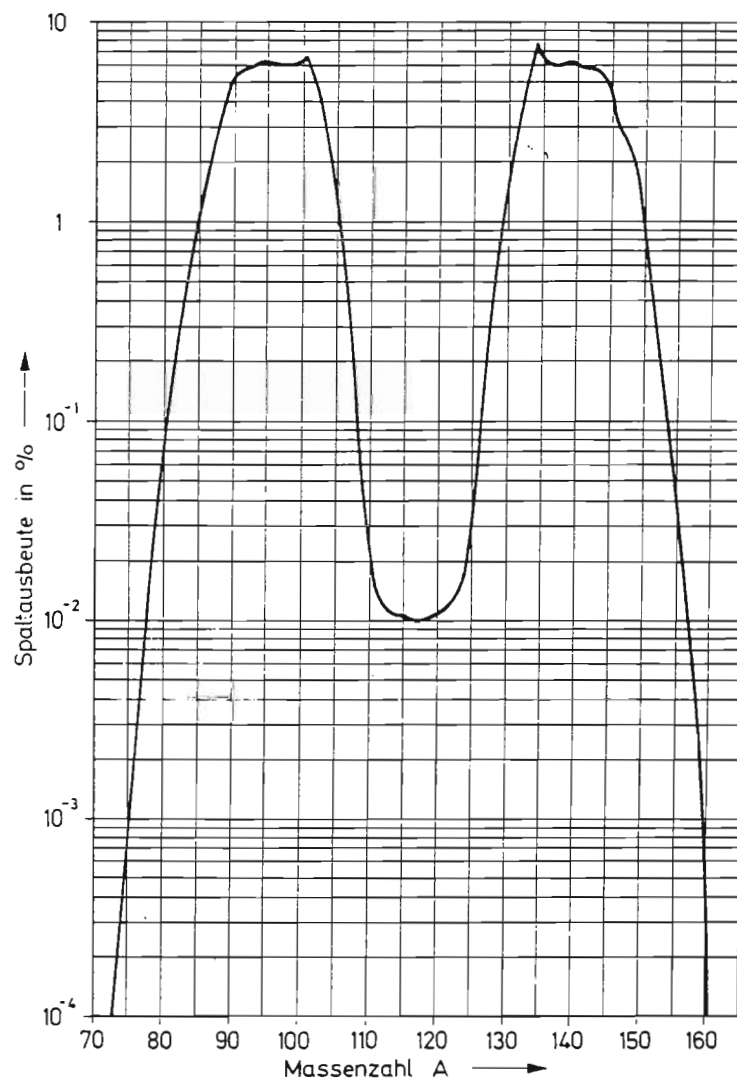


Abb. 1.3.: Isobarenausbeute für die Spaltung des ${}^{235}\text{U}$ durch thermische Neutronen (aus [Li91]).

Die Spaltprodukte der thermischen Kernspaltung weisen immer einen Neutronenüberschuß auf, weil die schweren Nuklide eine im Verhältnis zur Ordnungszahl größere Anzahl von Neutronen besitzen als mittelschwere Nuklide. Trägt man die Ordnungszahlen der stabilen Nuklide gegen ihre Neutronenzahlen auf, so erhält man daher keine Gerade, sondern eine zu schweren Nukliden hin flacher verlaufende Kurve (Abb. 1.4.), die auch als Linie der β -Stabilität bezeichnet wird.

Die Produktkerne der Kernspaltung befinden sich rechts von der Linie der β -Stabilität, d.h. sie sind instabil, da sie zuviele Neutronen besitzen. Die hauptsächlich auftretende Zerfallsart dieser Kerne ist der β -Zerfall. Dabei entsteht unter Aussendung eines Elektrons ein Kern, der ein Neutron weniger und ein Proton mehr besitzt.

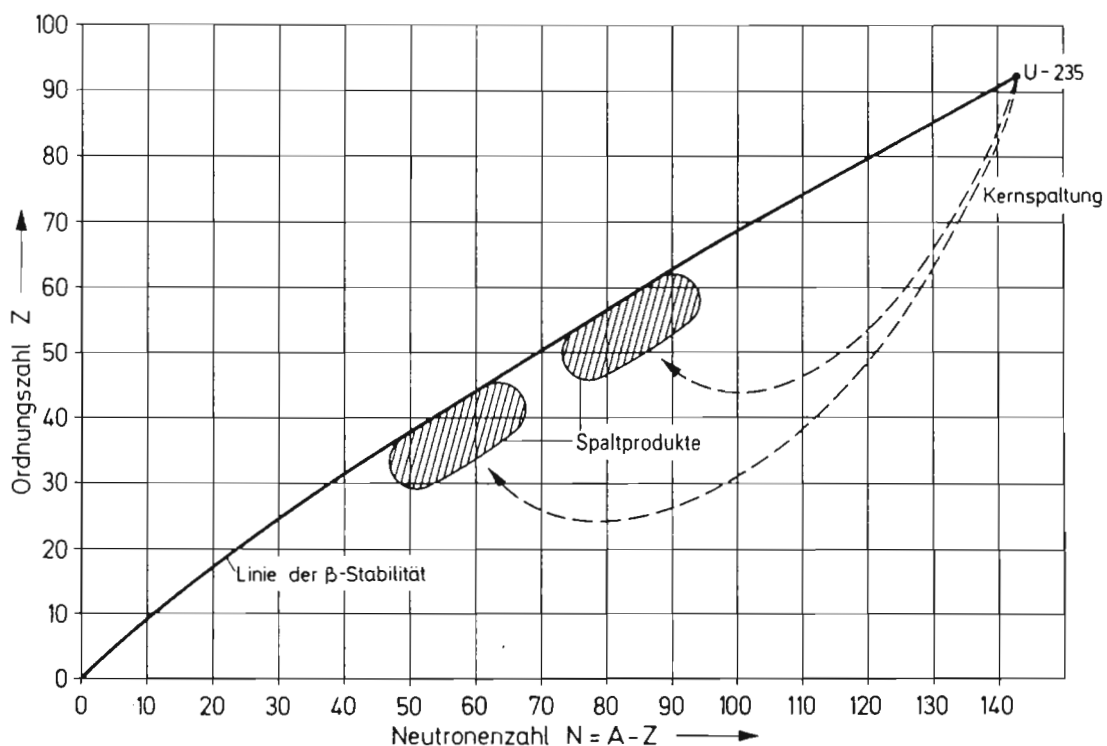


Abb. 1.4.: Neutronenüberschuß der Spaltprodukte bei der Kernspaltung (aus [Li91]).

Die Produktkerne der Kernspaltung rücken beim Zerfallen auf die Linie der β -Stabilität zu; sie bilden eine sog. Spaltkette (siehe Abb. 1.6.). Da sich bei β -Zerfällen die Massenzahl nicht ändert, besitzen alle Glieder einer Spaltkette die gleiche Masse. Eine Auftragung der unabhängigen Spaltausbeuten, das sind die Anteile, in denen die einzelnen Isobaren einer Spaltkette primär gebildet werden, gegen die Ordnungszahlen der Isobaren liefert eine Gaußkurve (Abb. 1.5.). Summiert man über alle unabhängigen Spaltausbeuten einer Spaltkette, so ergibt sich die schon bekannte Isobarenausbeute.

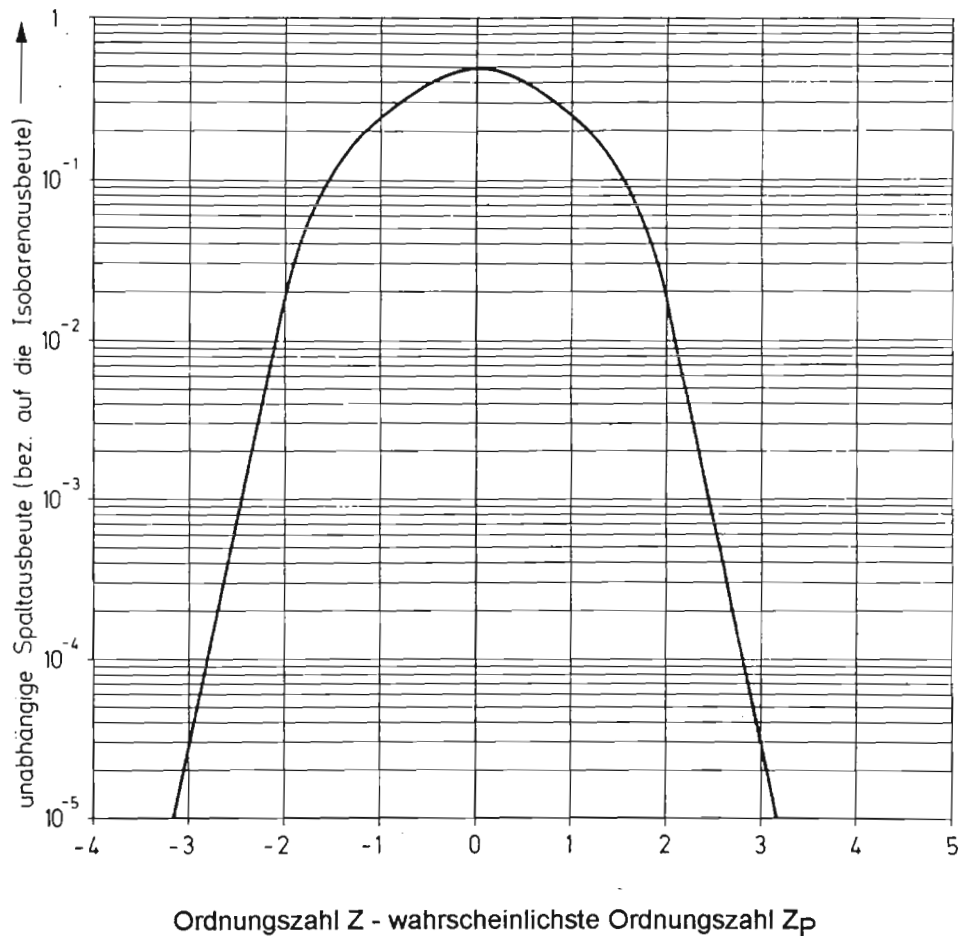


Abb. 1.5.: Unabhängige Spaltausbeute für die Spaltung von ^{235}U mit thermischen Neutronen (aus [Li91]).

Prinzipiell entstehen bei der Kernspaltung alle Iodisotope mit Massenzahlen größer 127 mit Ausnahme von ^{128}I und ^{130}I . Die unabhängige Spaltausbeute für diese beiden Nuklide ist nämlich extrem klein, wie sich aus der logarithmischen Gaußkurve in Abb. 1.5. entnehmen läßt, und da der jeweilige Vorläufer in der Spaltkette ein sehr langlebiges Nuklid ist, kann zur unabhängigen Spaltausbeute kein weiteres ^{128}I bzw. ^{130}I durch β -Zerfall mehr hinzukommen. Sehr viele der anderen Iodisotope haben Halbwertszeiten im Minuten- und Sekundenbereich, so daß sie in weniger als einer Stunde weitestgehend zerfallen sind (siehe Abb. 1.6.). Von allen gebildeten Iodisotopen bleiben schließlich nur fünf übrig, die bei einer Freisetzung relevant werden können: Das ^{129}I mit einer Halbwertszeit von $1,57 \cdot 10^7$ Jahren, das ^{131}I mit einer Halbwertszeit von 8,06 Tagen und die Isotope mit Halbwertszeiten zwischen 1 und 20 Stunden. Zwar werden sie auch mit sehr geringen unabhängigen Spaltausbeuten gebildet, sie

6	128	25.0 m β ⁻ 2.1 Y 443, 527	129	9.0 m β ⁻ 1.19 Y 55, 135	130	12.35 h β ⁻ 1.19 Y 55, 135	131	8.02 d β ⁻ 0.08 Y 10, 107	132	83.6 m β ⁻ 1.5 Y 68, 175	133	9 s β ⁻ 1.19 Y 10, 107	134	3.5 m β ⁻ 1.5 Y 68, 175	135	6.61 h β ⁻ 1.5, 2.2, 3.02 Y 13, 167, 145, 153	136	45 s β ⁻ 1.13 Y 107, 131	137	24.2 s β ⁻ 5.0 Y 121, 601 In 0.37, 0.48	138	6.4 s β ⁻ 589, 875 Y 202, 484	139	2.29 s β ⁻ 598, 671 Y 537, 648	140	0.86 s β ⁻ 377, 458	141	0.43 s β ⁻ 579, 303 Y 387, 192	142	~0.2 s β ⁻								
5	127	9.35 h β ⁻ 0.7 Y 108, 141	128	31.69 a β ⁻ 0.0015, 0.200	129	33.80 a β ⁻ 0.002, 0.270	130	1.0 · 10 ²¹ a β ⁻ 21	131	3.7 h β ⁻ 1.5 Y 68, 175	132	76.3 h β ⁻ 0.2 Y 228, 50	133	55.4 m β ⁻ 1.2, 2.4 Y 32, 133	134	41.8 m β ⁻ 0.6, 2.0 Y 75, 312 G 278, 78, 566	135	18 s β ⁻ 5.4, 6.0 Y 604, 870 267	136	17.5 s β ⁻ 25, 4, 4, 519 Y 244, 244, 325 In 0.43, 9	137	3.5 s β ⁻ 244	138	1.4 s β ⁻	139		140		141		142							
4	125	9.5 m β ⁻ 0.3 Y 108, 64, 87	126	~10 ⁵ a β ⁻ 0.3 Y 108, 64, 87	127	2.1 h β ⁻ 0.7 Y 108, 64, 87	128	59.1 m β ⁻ 0.7 Y 108, 64, 87	129	2.2 m β ⁻ 0.7 Y 108, 64, 87	130	17 m β ⁻ 1.4 Y 145, 104	131	40 s β ⁻ 1.8 Y 85, 340, 247 899, 992, 9	132	40 s β ⁻ 1.8 Y 85, 340, 247 899, 992, 9	133	1.42 s β ⁻ 7.5 Y 963	134	1.7 s β ⁻ 1, 279 In 1.45, 1.04, 1.19	135	0.8 s β ⁻ 1, 279 In 1.45, 1.04, 1.19	136	1.04 s β ⁻	137		138		139		140		141		142			
3	124	2.45 s β ⁻ 3.1 Y 112, 110, 103	125	12.25 a β ⁻ 4.1 Y 112, 110, 103	126	1.53 s β ⁻ 6.4 Y 112, 110, 103	127	1.12 s β ⁻ 6.4 Y 112, 110, 103	128	0.9 s β ⁻ 3.0 Y 112, 110, 103	129	0.53 s β ⁻ 0.53 Y 112, 110, 103	130	0.33 s β ⁻ 0.33 Y 112, 110, 103	131	0.33 s β ⁻ 0.33 Y 112, 110, 103	132	0.22 s β ⁻ 5 Y 292, 374 4041	133	0.22 s β ⁻ 5 Y 292, 374 4041	134	0.22 s β ⁻ 5 Y 292, 374 4041	135	0.22 s β ⁻ 5 Y 292, 374 4041	136	0.22 s β ⁻ 5 Y 292, 374 4041	137	0.22 s β ⁻ 5 Y 292, 374 4041	138	0.22 s β ⁻ 5 Y 292, 374 4041	139	0.22 s β ⁻ 5 Y 292, 374 4041	140	0.22 s β ⁻ 5 Y 292, 374 4041	141	0.22 s β ⁻ 5 Y 292, 374 4041	142	0.22 s β ⁻ 5 Y 292, 374 4041

Abb. 1.6.: Ausschnitt aus der Nuklidkarte [Nk81] mit allen bei der Kernspaltung gebildeten Iodisotopen; die Spaltketten der Massenzahlen 129 und 131 sind grau unterlegt.

stellen aber in ihren Spaltketten die ersten längerlebigen Nuklide dar, so daß die kurzlebigen Vorgängernuklide rasch zu ^{129}I , ^{131}I , ^{132}I , ^{133}I , ^{134}I und ^{135}I zerfallen und man als resultierende Ausbeute praktisch die gesamte Isobarenausbeute der jeweiligen Spaltkette erhält. Das sind bei Spaltung von ^{235}U mit thermischen Neutronen 2,892 % für ^{131}I und 0,757 % für ^{129}I [Nk81].

1.2.3. Inventar an radiologisch relevanten Iodisotopen im Kernreaktor

Um die Größenordnung der Iodproduktion in Kernreaktoren abschätzen zu können, ist in Tab. 1.1. das Inventar an radioaktivem Iod beim Abschalten am Beispiel eines häufig gebauten Reaktortyps aufgeführt:

Tab. 1.1.: Inventar an radioaktiven Iodisotopen beim Abschalten für einen Druckwasserreaktor, bei dem je ein Drittel des Brennstoffs einen Abbrand von $10.000 \text{ MWd}/t_{\text{Uran}}$, $19.600 \text{ MWd}/t_{\text{Uran}}$ und $33.500 \text{ MWd}/t_{\text{Uran}}$ aufweist.

Isotop	Menge [kg]	Halbwertszeit	Aktivität [GBq]
^{129}I	14,4	$1,57 \cdot 10^7 \text{ a}$	96
^{131}I	0,822	8,02 d	$3,7 \cdot 10^9$
^{132}I	0,014	2,3 h	$5,6 \cdot 10^9$
^{133}I	0,144	20,8 h	$7,4 \cdot 10^9$

Das ^{129}I wird in etwa gleicher Menge wie ^{131}I , ^{132}I und ^{133}I gebildet; da es aber eine sehr viel längere Halbwertszeit hat, ist das entstandene ^{129}I während des Betriebs im Gegensatz zu den anderen aufgeführten Iodisotopen noch nicht merklich zerfallen. Das Inventar an ^{129}I ist daher beim Abschalten des Reaktors zeh- bis tausendmal größer als das an ^{131}I , ^{132}I und ^{133}I . Trotzdem trägt das ^{129}I aufgrund seiner langen Halbwertszeit kaum zur spezifischen Aktivität des Iodinventars bei.

Die spezifische Aktivität einer Probe eines Elementes, die auch radioaktive Isotope enthält, läßt sich bestimmen, wenn von dieser Probe sowohl die Aktivität

$$A = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} N = \lambda N \quad [Bq] \quad (5)$$

als auch die Masse bekannt ist. Die Zahl der Zerfälle wird dann auf die Masseneinheit des betreffenden Elementes, d.h. auf die Summe aller vorhandenen Isotopen des Elementes, bezogen:

$$A_s = \frac{A}{m} = \frac{\ln 2 \cdot N}{m \cdot t_{1/2}} \quad [Bq \cdot g^{-1}] \quad (6)$$

Der antiproportionale Zusammenhang zwischen spezifischer Aktivität und Halbwertszeit erklärt den im Vergleich zum ^{131}I extrem geringen Beitrag des ^{129}I zur spezifischen Aktivität des Iodinventars im Kernreaktor.

1.2.4. Freisetzung von radioaktivem Iod aus kerntechnischen Anlagen

In einem Kernkraftwerk ist der Kernbrennstoff und der Hauptanteil der radioaktiven Spaltprodukte durch mehrere passive Sicherheitsbarrieren von der Umgebung getrennt:

- Die Spaltprodukte sind zum größten Teil an ihren Entstehungsorten im Kristallgitter des Brennstabs fixiert.
- Die Brennstäbe sind von Brennstabhüllrohren umschlossen.
- Der gesamte Reaktorkern ist von einem zylindrischen Stahlbehälter, dem sog. Druckbehälter, umgeben.
- Meist gibt es noch eine weitere Barriere, den Sicherheitsbehälter.

Die Anzahl der in einem Reaktor enthaltenen Brennstäbe liegt in der Größenordnung von mehreren zehntausend, von denen statistisch gesehen jeder 50.000 te eine beschädigte Brennstabhülle aufweist [Ke83a]. Aus diesen Defekten können geringe Mengen Spaltiod austreten. Da aber die Iodrückhaltung kein technisches Problem darstellt [Ke77], können die Abgaberaten so niedrig gehalten werden, wie es im Rahmen einer Kosten-Nutzen-Analyse sinnvoll erscheint. Typische Emissionsraten für ^{131}I liegen bei einem Kraftwerk mit 1.000 MW elektrischer

Leistung zwischen 0,56 und 1,85 GBq/a [Bo82]. Die freigesetzten Aktivitäten an ^{129}I sind vernachlässigbar. Bei Wiederaufarbeitungsanlagen dagegen ist die ^{129}I -Aktivität der begrenzende Faktor für die Emission von Iod, da die Brennelemente vor dem Öffnen der Brennstabhüllen zum Abklingen kurzlebiger Aktivitäten ein Jahr gelagert werden; in diesem Zeitraum ist aber das ^{131}I weitgehend zerfallen und die Radiotoxizität des ^{129}I mehr als 24mal höher als die des noch vorhandenen ^{131}I [Ke77]. Nach Kosten-Nutzen-Analysen wird eine 99,5-prozentige Rückhaltung des ^{129}I als ausreichend angesehen; das bedeutet eine typische Emissionsrate von 7,4 bis 18,5 MBq/a [Bo82].

Tritt in einem Kernreaktor ein schwerer Unfall ein, so werden mehrere oder alle der passiven Sicherheitsbarrieren zerstört und die Spaltprodukte können zum Teil in die Umwelt gelangen. Vergleicht man die freigesetzten Anteile am Gesamtinventar der einzelnen Radionuklide nach dem schweren Unfall in Tschernobyl 1986 (Tab. 1.2.), so läßt sich eine Einteilung in drei Gruppen von Elementen mit unterschiedlichem Freisetzungsverhalten vornehmen: Zunächst die Edelgase Xenon und Krypton, die annähernd quantitativ entwichen sind, dann die Elemente Iod, Tellur und Cäsium, von denen 15 % bis 20 % des Inventars in die Umwelt gelangten, und schließlich die übrigen Elemente, deren Freisetzungsraten praktisch alle kleiner als 5,6 % waren.

Tab. 1.2.: Freisetzung von Radioaktivität aus zerstörtem Tschernobyl 4-RBMK in die Umgebung (nach [Us86]).

Radioisotop	freigesetzter Anteil des Kerninventars [%]
^{133}Xe , $^{85\text{m}}\text{Kr}$, ^{85}Kr	bis zu 100
^{131}I	20
^{132}Te	15
^{137}Cs	13
^{98}Sr , ^{90}Sr , ^{239}Pu , etc.	weniger als 5,6

Diese Unterschiede im Freisetzungsverhalten lassen sich nur verstehen, wenn man die chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der jeweiligen Elemente in Betracht zieht:

Edelgase

Die Edelgase Xenon und Krypton sind flüchtig und chemisch inert; sie werden leicht aus den Brennstäben freigesetzt und können, da sie nicht mit anderen Stoffen reagieren, ungehindert aus dem Reaktor entkommen. Edelgase werden nicht inkorporiert werden, sodaß die entsprechenden Radionuklide trotz der hohen Freisetzungsraten radiologisch betrachtet nicht relevant sind.

Iod, Cäsium und Tellur

Im Unterschied zu den meisten anderen Spaltprodukten passen diese Elemente aufgrund ihrer großen Ionenradien nur schlecht in das Kristallgitter der Brennstäbe. Sie wandern daher an die Korngrenzen, von wo sie bei Überhitzung der Brennstäbe leicht verdampft werden können [Ne90]. Im Folgenden wird speziell das weitere Verhalten des Iods erläutert. Iod besitzt im Vergleich zu den anderen Halogenen eine relativ geringe Elektronegativität, was dazu führt, daß es leichter oxidiert und reduziert werden kann [Ho85]. In Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen können sich leichtflüchtige Iodspezies bilden, die zu einer verstärkten Freisetzung von Iod aus dem Reaktor führen. Tab. 1.3. gibt eine Übersicht über die wichtigsten Oxidationsstufen des Iods mit einigen Eigenschaften der zugehörigen Spezies, die für das Verhalten des Spaltiods maßgeblich sind.

Tab. 1.3.: Iodspezies und deren physikalisch-chemische Eigenschaften.

Oxidationsstufe	Chemische Spezies	Eigenschaften
-1	anorganische Iodide [I ⁻] Iodwasserstoffsäure [HI] organische Iodide [CH ₃ I u. a.]	sehr wenig flüchtig flüchtig, sehr gut wasserlöslich flüchtig
0	elementares Iod [I ₂]	flüchtig
+1	Hypoiodige Säure [HOI]	flüchtig, unbeständig
+5	Iodate [IO ₃ ⁻]	sehr wenig flüchtig
+7	Periodate [IO ₄ ⁻]	sehr wenig flüchtig

In welcher Form das Spaltiod hauptsächlich vorliegt und welches Freisetzungsverhalten es zeigt, hängt davon ab, ob im Reaktor nach einem Unfall bauartbedingt eine wasserdampfgesättigte Atmosphäre entstehen kann oder nicht.

In einem wassergekühlten Reaktor mit intaktem Sicherheitsbehälter befinden sich die Brennstäbe in einer wässrigen Umgebung. Das Iod kann mit dem Wasser und dessen Radiolyseprodukt Wasserstoff sowie mit den Spaltprodukten Cäsium und Silber eine ganze Reihe von Reaktionen eingehen. Schließlich stellt sich ein komplexes Gleichgewichtssystem ein, in dem das Iod zum größten Teil in Form von nichtflüchtigen Spezies im Sumpf des Sicherheitsbehälters vorliegt (Abb. 1.7.).

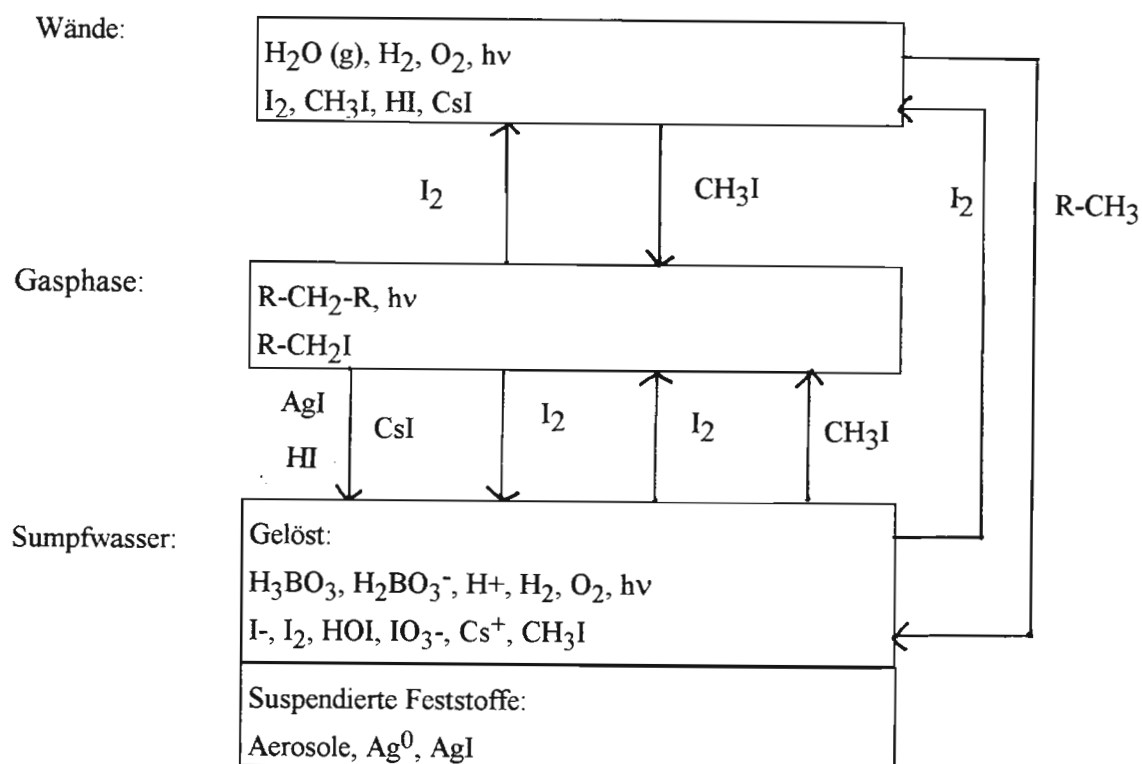


Abb. 1.7.: Chemische Reaktionen von Spaltiod im Sicherheitsbehälter (nach [Ne90]).

Handelt es sich dagegen um einen Reaktortyp ohne Wasserkühlung, so befinden sich die Brennelemente in einer trockenen Atmosphäre und das Spaltiod hat keine Gelegenheit zur chemischen Reaktion mit der Umgebung. Es liegt zu einem großen Anteil in Form von elementarem Iod, organisch gebundenem Iod und anderen flüchtigen Spezies vor [Mo88], was zu einer erhöhten Freisetzungsrates führt.

Ähnlich sieht es in einem Reaktor wie dem in Tschernobyl aus, der zwar eine Wasserkühlung, aber keinen Sicherheitsbehälter aufweist. Bei Beschädigung des Druckbehälters können gasförmige Stoffe und Aerosole ungehindert entweichen. Das im Reaktor vorhandene Wasser verdampft und das Iod liegt, wie im Reaktor ohne Wasserkühlung auch, zu einem großen Teil in flüchtiger Form vor [Mo88]. Daß flüchtige Iodspezies tatsächlich die entscheidende Rolle für die Freisetzung von Radioiod spielen, konnte Devell [De88] in einer Untersuchung über den Reaktorunfall in Tschernobyl zeigen.

Der Zusammenhang zwischen Wasserdampfatmosphäre im Reaktor und Iodfreisetzung bei Unfällen zeigt sich deutlich, wenn man die Freisetzungsraten an ^{131}I nach den Unfällen in den Reaktoren in Windscale, in Harrisburg und in Tschernobyl vergleicht (Tab. 1.4.).

Tab. 1.4.: Spaltproduktfreisetzung nach Unfällen (nach [Mo88]).

	Windscale 1	Three Mile Island 2 (bei Harrisburg)	Tschernobyl 4
Moderator	Graphit	Wasser	Graphit
Kühlmittel	Luft	Wasser	Wasser
Sicherheitsbehälter	Nein	Ja	Nein
Unfallart	Brand	Kühlungsausfall, teilweise Kernschmelze	Kritikalität und teilweise Kernschmelze
Atmosphäre	Trocken	Wasserdampf	Wasserdampf / Trocken
Freisetzungsrates ^{131}I [%]	12	0,00001	20

Übrige Spaltprodukte

Die übrigen Spaltprodukte (Cäsium, Strontium,...) liegen, soweit sie überhaupt aus dem Kristallgitter der Brennstäbe austreten konnten, in nichtflüchtiger Form als Metalle oder Metalloxide vor. Diese verdampfen in heißen Zonen des Reaktors und bilden in kühleren Zonen Aerosole. Sie gehen keine weiteren chemischen Reaktionen ein [Ne90].

1.3. Radioaktives Iod im Menschen und in der Umwelt

Dieses Kapitel beschäftigt sich zunächst mit der Radioökologie des Iods; dabei wird das Verhalten von Spaltiod in ökologischen und biologischen Systemen untersucht und Auswirkungen der dadurch verursachten Strahlenbelastung diskutiert.

Bei der Behandlung der Problematik der radioaktiven Iodisotope im Menschen gibt es neben den oben aufgezählten Punkten noch einen weiteren Aspekt, der wegen seiner Bedeutung in einem gesonderten Kapitel behandelt wird. Es handelt sich dabei um die Verwendung von Radioiod in der Nuklearmedizin, wo es für die Diagnose und die Therapie einer ganzen Reihe von Erkrankungen ein unverzichtbares Instrument darstellt.

1.3.1. Radioökologie von Iod-129 und Iod-131

Radioaktive Iodisotope, die aus einer kerntechnischen Anlage freigesetzt werden, können auf vielen Wegen in den Menschen gelangen (Abb. 1.8.):

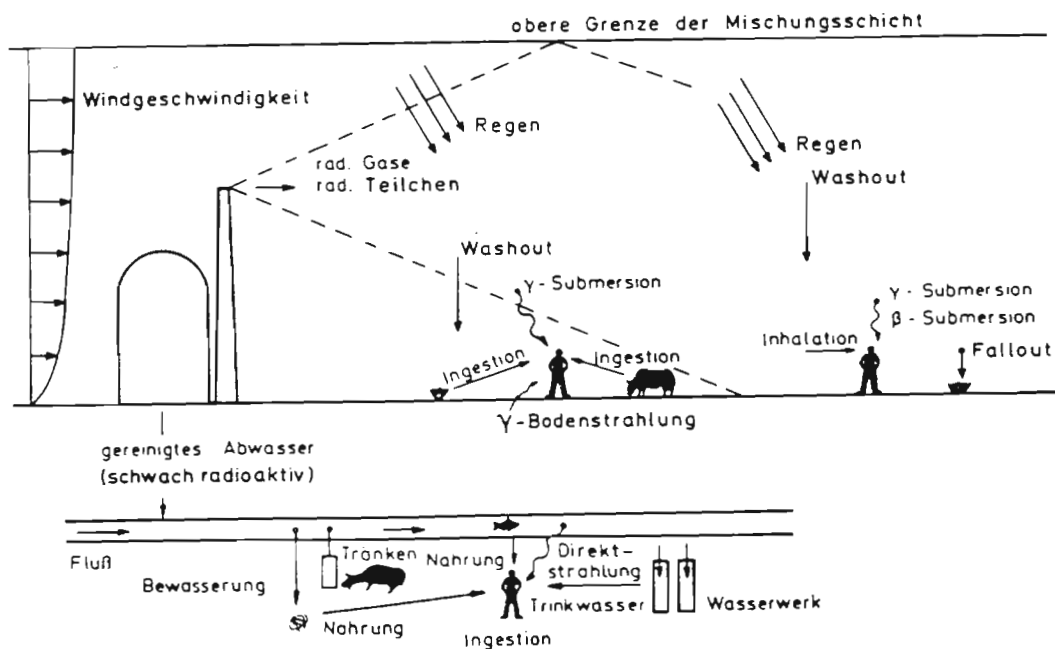


Abb. 1.8.: Strahlenexposition des Menschen durch freigesetzte radioaktive Stoffe aus kerntechnischen Anlagen (aus [Bo82]).

Da sich alle Isotope eines Elementes chemisch identisch verhalten, reichert sich radioaktives Iod, das vom menschlichen Körper aufgenommen wird, ebenso wie das stabile Iod in der Schilddrüse an. Durch diese Konzentration von Radionukliden in einem sehr kleinen Bereich des Körpers entstehen hohe lokale Strahlenbelastungen; die Schilddrüse wird daher in diesem Zusammenhang auch als "kritisches Organ" für die Aufnahme von radioaktivem Iod bezeichnet. Eine Strahlenbelastung, die durch in den Körper eingebaute Radionuklide hervorgerufen wird, bezeichnet man als interne Strahlenbelastung. Die Strahlung kann dabei unabgeschirmt aus unmittelbarer Nähe auf das Gewebe einwirken, so daß Teilchenstrahlungen, wie α - oder β -Strahlung bei gleicher Energiedosis (= absorbierte Strahlungsenergie) größere Schäden hervorrufen als γ -Strahlung. Zur Charakterisierung der internen Strahlenbelastung wird daher die Energiedosis mit einem Bewertungsfaktor multipliziert, der für die jeweilige Strahlungsart charakteristisch ist; das Resultat wird als Äquivalentdosis bezeichnet und in der Einheit [J/kg = Sv] angegeben. Zur internen Strahlenbelastung tragen hauptsächlich die Ingestion (Aufnahme durch Verzehr) und die Inhalation (Aufnahme über die Atemwege) bei. Bei der externen Strahlenbelastung ist die Abschirmung durch die Haut, durch die Kleidung und durch die Luft stark genug, um die α -Strahlung völlig und die β -Strahlung weitgehend zu absorbieren; die Belastung durch β -Strahlung spielt nur dann eine Rolle, wenn sich die betreffenden Nuklide im Luftraum befinden (sog. β -Submersion). Die stärkste externe Strahlenbelastung wird durch die γ -Strahlung verursacht, da diese das größte Durchdringungsvermögen hat; neben der γ -Submersion muß hier auch die γ -Bodenstrahlung berücksichtigt werden. Im Falle des ^{129}I , das ein sehr langlebiger niederenergetischer β - und γ -Strahler ist, ist die externe Strahlenbelastung vernachlässigbar. Die kurzlebigen Iodisotope ^{131}I , ^{132}I , ^{133}I und ^{135}I strahlen höherenergetische γ - und β -Quanten ab; hier tritt aber die externe Strahlenbelastung gegenüber der internen völlig in den Hintergrund und wird in diesem Kontext nicht näher behandelt.

Nach Seidel [Se77] spielt die Ingestion für die Iodaufnahme die größte Rolle, während Inhalation und Hautresorption weniger wichtige Belastungspfade darstellen. Die Metabolisierung des Iods verläuft in allen Fällen schnell und weitgehend unabhängig von der chemischen Form [Un77, Ke77]; bei der Ingestion ist nach 2 Stunden der größte Teil der verschluckten Iodmenge aus dem Magen-Darm-Trakt resorbiert worden.

Seefisch und Meeresfrüchte enthalten zwar sehr viel Iod (Tab. 1.5.), da diese Nahrungsmittel aber nur Küstenbewohnern ständig zur Verfügung stehen, decken die meisten anderen Menschen ihren Iodbedarf hauptsächlich aus Fleisch, Gemüse und Milch. Bei der Bewertung des Iodgehalts in pflanzlicher Nahrung hinsichtlich der Aufnahme von radioaktivem Iod muß

man berücksichtigen, daß bei kurzlebigen Radionukliden nach Fallout oder Washout nicht die in den Pflanzen enthaltenen radioaktiven Stoffe sondern vor allem die Ablagerung auf Blattoberflächen zur Kontamination beitragen. Auf dem Weide-Kuh-Milch-Pfad findet eine Iodanreicherung statt, so daß der Genuß von Kuhmilch zu besonders hohen Radioiodbelastungen führt. Kleinkinder ernähren sich ausschließlich von Milch und stellen deswegen für die Aufnahme von Radioiod die kritische Bevölkerungsgruppe dar. Der Übergang von Iod aus kontaminiertem Weidegras in die Kuhmilch erfolgt innerhalb kurzer Zeit: Aus Versuchen an Kühen ist bekannt, daß bei täglicher Verfütterung von mit radioaktivem Iod markiertem Futter die Aktivitätsmenge in der Milch nach zwei Tagen etwa 4 % der täglich zugeführten Aktivitätsmenge erreicht [Ha90a]. Auch kurzlebigere Iodisotope wie ^{131}I können daher in die Milch gelangen.

Tab. 1.5.: Mittlerer Iodgehalt in Nahrungsmitteln (TG=Trockengewicht, FG=Frischgewicht).

Nahrungsmittel	Literatur	Iodgehalt [mg/kg TG]	Iodgehalt [mg/kg FG]
Seefisch/ Meeresfrüchte	[Un77] [Bo79]	1,0 - 2,5	0,54
Gemüse	[Bo79] [Un77]	0,07 - 10	0,28
Fleisch	[Ha90a] [Un77]	0,05 - 0,5	0,18
Kuhmilch	[Ha90a]	k.A.*	0,04
Gras	[Ha90a] [Bo82]	0,05 - 3,9	0,04 - 0,1
Obst	[Un77]	k.A.*	0,018

*keine Angaben gefunden

Die Strahlenbelastung, die bei konstanter Aktivitätsaufnahme \dot{A} durch die Nahrung in einem Organ l (z.B. Schilddrüse) verursacht wird, kann bei bekanntem Ingestionsdosisfaktor g_l durch die Dosisleistung \dot{D} (= Äquivalentdosis pro Zeit) im Organ l zur Zeit t_g nach Beginn der Aktivitätsaufnahme ausgedrückt werden:

$$\dot{D}_l(t_g) = \dot{A} \cdot g_l \left[\frac{J}{\text{kg} \cdot a} = \frac{\text{Sv}}{a} \right] \quad (7)$$

Der Ingestionsdosisfaktor g_l besitzt die Einheit Sv/Bq; er ist für die einzelnen Nuklide für verschiedene Altersgruppen in [He85] aufgelistet.

Die Iodkonzentration in der Schilddrüse ist sehr stark altersabhängig: Versuche mit Schafen ergaben, daß bei Injektion von Radioiod in den mütterlichen Organismus jeweils etwa derselbe Prozentsatz des injizierten Iods in der kindlichen wie in der mütterlichen Schilddrüse abgelagert wurde (Abb. 1.9.).

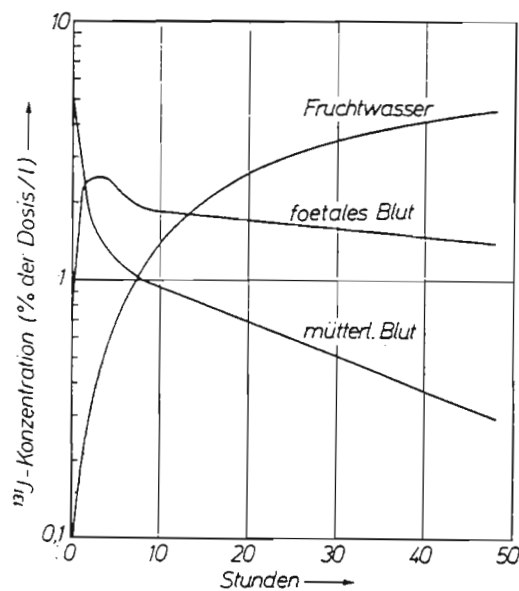


Abb. 1.9.: ^{131}I -Konzentration in mütterlichem Blut, foetalem Blut und Fruchtwasser vom Schaf nach intravenöser Injektion bei der Mutter (aus [Se77]).

Die kindliche Schilddrüse ist aber um den Faktor 10 bis 15 leichter als die des Erwachsenen und erfährt schon allein dadurch, daß sich die gleiche Menge an radioaktivem Iod in einem kleineren Volumen befindet, eine höhere Strahlenbelastung. Außerdem wird durch altersabhängige Unterschiede im Schilddrüsenstoffwechsel die Mehrbelastung der kindlichen Schilddrüse gegenüber der des Erwachsenen noch erhöht.

Iod-131

Daß die Belastung der kindlichen Schilddrüse bei sonst gleichen Bedingungen tatsächlich sehr viel höher ist als die des Erwachsenen, zeigte sich vier Jahre nach dem Unfall im Kernkraftwerk Tschernobyl am 25.04.1986: In der Umgebung des Kraftwerks wurde ab dem Jahr 1990 eine signifikante Erhöhung der Schilddrüsenkrebsrate bei Kindern von 1 Fall pro Million auf 80 Fälle pro Million beobachtet [Ka92]. Es sind nur Kinder betroffen, die zur Zeit des Unfalls nicht älter als 8 Jahre alt waren. Einige der Kinder waren noch im Mutterleib; hier trat Schilddrüsenkrebs nur auf, wenn die Schwangerschaft im dritten Monat oder weiter fortgeschritten war. Der Zeitrahmen der erhöhten Gefährdung durch Radioiod umfaßt also genau die Wachstumsphase, in der die Schilddrüse erhöhte Aktivität zeigt und besonders viel Iod anreichert. Wegen der kurzen Halbwertszeiten von ^{131}I , ^{132}I , ^{133}I und ^{135}I war der Kontaminationszeitraum nicht sehr lang und konnte offenbar nur bei den Kindern zu Schädigungen führen, da diese wegen der hohen Iodkonzentrationen in der kindlichen Schilddrüse einer viel stärkeren Strahlenbelastung ausgesetzt waren.

Der Weg der radioaktiv beladenen Wolke, die nach dem Unfall aus dem Reaktor in Tschernobyl entwich, wurde später anhand von Messungen der leicht und selektiv zu detektierenden γ -Strahlung des ^{137}Cs im Boden rekonstruiert [Va88, Gr87]. Eine direkte Messung der radiologisch relevanten Iodisotope ^{131}I , ^{132}I , ^{133}I und ^{135}I war zum Zeitpunkt dieser Untersuchung nicht mehr möglich, da sie längst zerfallen waren. Die Übertragung der Werte aus der ^{137}Cs -Messung auf die Belastung mit Radioiod setzt allerdings voraus, daß sich Iod und Cäsium im gleichen Maße und aufgrund derselben Mechanismen ausgebreitet haben. Da Iod hauptsächlich in elementarer Form und damit unabhängig vom Cäsium freigesetzt wird, muß das nicht unbedingt der Fall sein. Trotzdem zeigt sich für einige Gebiete ein Zusammenhang zwischen den Schilddrüsenkrebsfällen und der Falloutbelastung. Über der nördlich von Tschernobyl liegenden Region Gomel beispielsweise zog die radioaktive Wolke zuerst durch, wobei große Teile der freigesetzten Radionuklide als Fallout niedergingen. In Gomel und in den ebenfalls stark betroffenen Regionen Grodno und Brest wurden erhöhte Fallzahlen für kindlichen Schilddrüsenkrebs beobachtet (Tab. 1.6.), die wahrscheinlich auf die Strahlenexposition durch ^{131}I im Fallout zurückzuführen sind [Ia94].

Tab. 1.6.: Auftreten von Schilddrüsenkrebs bei Kindern in den Regionen um Tschernobyl [Ka92].

Region in Weißrußland	Jahr							Gesamt
	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992 (1.Halbjahr)	
Brest	0	0	1	1	6	5	5	18
Vitebsk	0	0	0	0	1	3	0	4
Gomel	1	2	1	2	14	38	13	71
Grodno	1	1	1	2	0	2	6	13
Minsk	0	1	1	1	1	4	4	12
Mogilev	0	0	0	0	2	1	1	4
Minsk City	0	0	1	0	5	2	1	9
Total	2	4	5	6	29	55	30	131

Iod-129

Im Gegensatz zum ^{131}I , das aufgrund seiner kurzen Halbwertszeit nur dort eine Rolle spielt, wo es in den 3 Monaten nach seiner Freisetzung hintransportiert wird, kann sich das ^{129}I auf lange Sicht in der Umwelt ausbreiten. Das ^{129}I setzt sich mit dem natürlichen Iod ins Gleichgewicht (siehe Abb. 1.10.) und tritt in der Umwelt stets zusammen mit stabilem Iod auf. Seine Konzentration wird daher meistens relativ zur ^{127}I -Konzentration als Verhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ angegeben. Wegen der im Vergleich zu ^{131}I um den Faktor 6 größeren Bildungsrate von ^{129}I sowie durch die sehr lange Halbwertszeit erhöht sich durch langfristige kontinuierliche Emissionen das Inventar an ^{129}I auf der Erde.

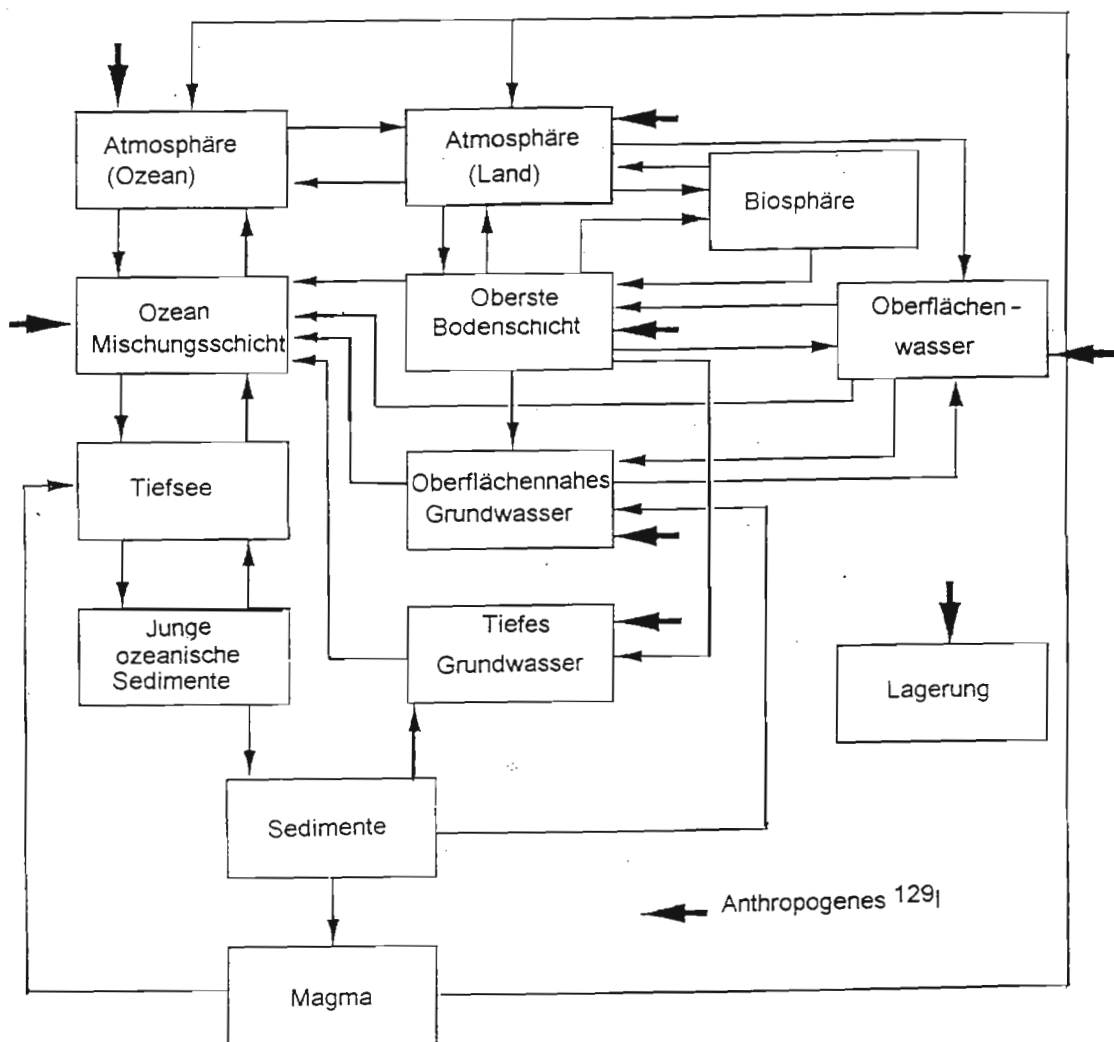


Abb. 1.10.: Kompartimentmodell des globalen Iodkreislaufs nach [Mi63] mit den Punkten, an denen anthropogenes ^{129}I in den Kreislauf eintritt (aus [Br89]).

Das Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in Umweltproben im vornuklearen Zeitalter wird heute mit $\sim 10^{-11}$ [Ha93] bis 10^{-12} [Fe86] angegeben; Modellrechnungen für das Gleichgewichts-isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ aus Zerfall und Nachbildung aus natürlichen Quellen liefern einen Wert von $\sim 10^{-12}$ [Ke83a]. Die Abweichungen in den Zahlen sind möglicherweise zum Teil aus den Schwierigkeiten entstanden, Umweltproben aus der Zeit vor 1945 zu erhalten. Eine andere Fehlerquelle könnte darin bestehen, daß die Messungen in [Ha93] mit Hilfe der radiochemischen Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA) durchgeführt wurden, deren Nachweisgrenze für das Isotopenverhältnis im Bereich 10^{-10} anzusiedeln ist. Messungen des Isotopenverhältnisses von käuflichen Iodpräparaten aus der vornuklearen Zeit mit Hilfe der Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) an der ETH Höggerberg / Zürich in Zusammenarbeit mit dem ZSR (Hannover) ergaben Werte von etwa $1 \cdot 10^{-12}$ (eine nähere Erläuterung der hier erwähnten Methoden findet sich in Kapitel 1.4.2.) [Ja94]. Die sichere Einordnung dieser Proben als Umweltproben ist aber nicht möglich, da es sich dabei eventuell auch um eine Mischung von biogenem Iod mit geogenem Iod handeln könnte. Während nämlich früher Iod vorwiegend aus Seetang und Algen gewonnen wurde, sind heute die wichtigsten Quellen die Iodateinschlüsse im Chilesalpeter, Silberiodid-Erz und geologische Solen [Gr91], die als geologische Vorkommen durch die lange Trennung von nachgeliefertem ^{129}I aus der Atmosphäre ein sehr kleines Isotopenverhältnis zwischen $\sim 10^{-12}$ und $\sim 10^{-15}$ aufweisen [Ke77].

Durch die kerntechnischen Experimente des Menschen hat sich das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnis seit 1945 merklich erhöht. Die oberirdischen Atomwaffenversuche in den 50er Jahren beispielsweise haben auf der ganzen Nordhalbkugel der Erde zu Isotopenverhältnissen in Umweltproben von $\sim 10^{-8}$ geführt [Ha93]; das entspricht einer Erhöhung der ^{129}I -Konzentration um den Faktor 1.000 bis 10.000. Da das Iod bei den oberirdischen Bombentests direkt in die Atmosphäre freigesetzt wurde, konnte es sich schnell und effektiv verteilen. Die ^{129}I -Emissionen aus Wiederaufarbeitungsanlagen und der Fallout von Unfällen in Kernkraftwerken scheinen dagegen zunächst zu einer lokalen Belastung zu führen; in Schilddrüsen von Menschen und verschiedenen Säugetieren fanden sich in der Umgebung von Wiederaufarbeitungsanlagen Isotopenverhältnisse von 10^{-6} [Ha93] bis 10^{-5} [Mu86], in einigen Fällen in den 70er Jahren sogar von 10^{-3} [Ke77] bis 10^{-2} [So73]. Da das ^{129}I im Gegensatz zum ^{131}I wegen seiner sehr geringen spezifischen Aktivität radiologisch relativ unbedenklich ist, wird der Grenzwert der Strahlenbelastung für die Normalbevölkerung von 0,3 mSv bei den momentanen Verhältnissen um mehrere Größenordnungen unterschritten. Das kritische Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ für Iod in Nahrungsmitteln ist für Kleinkinder am schnellsten erreicht, weil das Iod in deren Schilddrüsen höher konzentriert ist und außerdem die Hauptnahrungsquelle Milch relativ viel Iod enthält. Für ein einjähriges Kind mit einem Milchverbrauch von 300 l/a (nach [Bo82])

ergibt sich mit Formel (7), mit dem Ingestionsfaktor für ^{129}I und Altersklasse 1 Jahr (aus [He85]) und mit der Iodkonzentration in Kuhmilch (in [Ha90]) ein kritisches Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ von $5 \cdot 10^{-5}$. Dieser Wert zeigt zwar an, daß die effektive Belastung durch ^{129}I noch sehr gering ist, aber es wird auch deutlich, daß bei einer weiteren Erhöhung der ^{129}I -Konzentration in der Umwelt um den Faktor 5000 die kritische Grenze erreicht wird.

Neben der Kartierung der bisherigen und der aktuellen Ausbreitung von ^{129}I auf der Erde anhand von Umweltproben besteht eine weitere wichtige Aufgabe in der Untersuchung des Transferverhaltens des ^{129}I zwischen den einzelnen Gliedern der Nahrungsketten des Menschen und zwischen den einzelnen Bereichen des globalen Iodkreislaufs. Beiträge hierzu finden sich unter anderem bei Handl et al. [Ha87, Ha90a, Ha90b] und bei Kocher [Ko81].

Retrospektive Dosimetrie des Iod-131 mit Hilfe des Iod-129

^{129}I zeigt in Acker- und Weideböden nur geringe Verlagerungstendenzen; bei einem Freilandexperiment mit ^{129}I -beaufschlagten Acker- und Weideböden fanden Handl und Jakob [Ha90b] nach mehreren Jahren in den obersten Bodenschichten noch 60 bis 70 % der aufgegeben Menge wieder. Durch die lange Verweildauer des Iods im Boden läßt sich auch lange Zeit nach einem Fallout noch ein erhöhtes Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ im Boden feststellen. Daraus kann auch die ^{131}I -Menge im Fallout rekonstruiert werden, da das Verhältnis der bei der Kernspaltung gebildeten Isotope ^{129}I und ^{131}I bekannt ist. Diese Methode stellt die einzige Möglichkeit dar, nachträglich eine nuklidspezifische Kartierung des ^{131}I -Fallouts, beispielsweise nach dem Unfall von Tschernobyl, vorzunehmen.

1.3.2. Medizinische Anwendung von Radioiod

Radioaktive Iodisotope waren die ersten, nuklearmedizinisch verwendeten Radionuklide und sie haben bis heute nicht an Bedeutung verloren, weil es für einige Anwendungen keine Alternativen gibt.

Unter dem allgemeinen Begriff "Radioiod" versteht man in der diagnostischen Medizin diejenigen Iodisotope, die beim Patienten eine möglichst geringe Strahlenbelastung hervorrufen. Das bedeutet, daß die Iodisotope möglichst kurzlebige γ -Strahler sein sollten. Das anfangs hauptsächlich verwendete ^{128}I erfüllt zwar die Voraussetzung der kurzen Halbwertszeit (25 min), es sendet aber neben den erwünschten γ -Quanten auch β -Quanten aus und hat außerdem den Nachteil, daß es bedingt durch die Herstellungsmethode $^{127}\text{I}(n,\gamma)^{128}\text{I}$ stets große Mengen an ^{127}I enthält, die die Schilddrüse belasten und Krankheiten erst hervorrufen können. Außerdem ist ^{128}I wegen seiner sehr kurzen Halbwertszeit nur in der Nähe seines Herstellungsortes einsetzbar. Das ^{128}I wurde bald durch ^{131}I ersetzt, das sich trägerarm durch die Reaktionsfolge $^{130}\text{Te}(n,\gamma)^{131}\text{Te}(\beta^-)^{131}\text{I}$ oder durch Spaltung von ^{235}U herstellen läßt. Da ^{131}I aber ebenso wie ^{128}I kein reiner γ -Strahler, sondern auch ein β -Strahler ist, wurde es wegen der dadurch verursachten hohen Strahlenbelastung durch ein weiteres Iodisotop, das ^{123}I , ersetzt. Das ^{123}I hat eine für die medizinische Anwendung optimale Halbwertszeit von 13,2 Stunden, läßt sich trägerarm herstellen und ist ein reiner γ -Strahler; der einzige Nachteil ist, daß es nur in (teuren) Beschleunigern produziert werden kann. Die Anwendungen in der Diagnostik umfassen z.B. Schilddrüsenuntersuchungen mit Radioiodid, Nierenclearance-, Hormonstoffwechsel-, Thrombose- und Herzmuskeluntersuchungen mit radioiodmarkierten organischen Verbindungen.

Das wichtigste therapeutische Einsatzgebiet von Radioiod ist die Behandlung von Schilddrüsentumoren. Man nutzt hier den zerstörerischen Effekt der β -Strahlung und der relativ langen effektiven Halbwertszeit von ^{131}I aus, um ganz gezielt auf die Geschwulst einzuwirken. Zum Schutz des gesunden Teils der Schilddrüse wird meist zunächst der größte Teil des Organs operativ entfernt und dann der Patient mit ^{131}I -Dosen bis zu 37 GBq behandelt, wobei bisher keine nennenswerten Nebeneffekte aufgetreten sind. Bei Karzinomen gelingt die Heilung oft sogar dann, wenn sich schon Metastasen gebildet haben, da diese sich anfangs noch wie Schilddrüsenewebe verhalten und Iod anreichern. Nach einer erfolgreichen Behandlung bildet sich das entfernte Schilddrüsenewebe durch Regeneration von selbst nach [Ke83b].

1.4. Überblick über die Analytik des Iods

1.4.1. Analysemethoden für stabiles Iod

Die Bezeichnung "stabiles Iod" wird hier verwendet, da in Umweltproben der ^{129}I -Anteil am gesamten Iod mit weniger als 10^{-6} % so gering ist, daß mit den hier beschriebenen Methoden der Fehler für die ^{127}I -Bestimmung unmeßbar klein ist.

In Tab. 1.7. sind die wichtigsten Methoden zur Bestimmung von stabilem Iod zusammengestellt; es sind jeweils Bestimmungsgrenzen aufgeführt, wie sie unter bestimmten Bedingungen, die in der Literatur angegeben sind. Bei den chromatographischen Methoden Ionenaustauschchromatographie (HPIC) und High-Performance-Liquid-Chromatography (HPLC) erfolgt die Detektion nach einer zeitaufgelösten Auftrennung der Bestandteile der Analysenlösung; es können sowohl selektive Detektionsmethoden (Amperometrie, UV-Detektion) als auch unselektive (Leitfähigkeitsdetektion) eingesetzt werden. Alle hier vorgestellten Methoden setzen voraus, daß das Iod in Form einer bestimmten Spezies, meistens Iodid, in wäßriger Lösung vorliegt.

Tab. 1.7.: Bestimmungsmethoden für stabiles Iod.

Methode	Bestimmungsgrenze	Literatur
Sandell-Kolthoff-Methode	< 5 ppb	[Ma63]
Voltammetrie	10 ppb	[Ho87]
ICP-AES	0,17 ppm */ 5,24 ppm*	[Bu86]
HPIC mit Leitfähigkeitsdetektion	400 ppb	[Di86]
HPIC mit Fluoreszenz-Detektion	28 ppb*	[Le84]
HPIC mit amperometrischer Detektion	100 ppb	[Di87]
HPLC mit Leitfähigkeitsdetektion	120 ppb	[Bo85]
HPLC mit UV-Detektion	27 ppb	[Kl82]

*Es handelt sich hier nicht um Bestimmungs-, sondern um Nachweisgrenzen.

1.4.2. Analysemethoden für Iod-129

Obwohl es sich bei dem langlebigen ^{129}I um ein radioaktives Nuklid handelt, kann es in Umweltproben nicht aufgrund seiner Strahlung detektiert werden; das liegt einerseits an der extrem geringen spezifischen Aktivität und andererseits an den niedrigen Energien der emittierten Strahlung. Bessere Nachweisgrenzen lassen sich mit massenselektiven Methoden und mit Aktivierungstechniken erreichen, wobei mit Hilfe der Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) sogar der ^{129}I -Gehalt in geologischen Proben bestimmt werden kann. Die beiden anderen massenspektrometrischen Methoden ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) und TE-MS (Thermionen-Massenspektrometrie) haben etwas schlechtere Nachweisgrenzen, die aber in manchen Fällen auch noch für den Umweltbereich ausreichen. Die Nachweisgrenzen der Neutronenaktivierungsanalyse hängen sehr stark vom verwendeten Detektor ab; mit Koinzidenz- oder Antikoinzidenzmessungen läßt sich der Untergrund stark reduzieren und so die Nachweisgrenzen gegenüber der einfachen γ -Spektrometrie verbessern. In Tab. 1.8. sind die verschiedenen Methoden und ihre Nachweisgrenzen aufgeführt:

Tab. 1.8.: Bestimmungsmethoden für ^{129}I (nach [Br89]).

Methode	Nachweisgrenze		
	Atome	Bq	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$
β -counting	-	>0,1	-
γ -counting	$2 \cdot 10^{13}$	0,02	-
ICP-MS	$3 \cdot 10^{11}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$>10^{-6}$
RNAA mit einfacher γ -Spektrometrie (<i>mit Koinzidenz-messung</i>)	$1 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$>10^{-10}$ (10^{-12})
TE-MS	$1 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$>10^{-8}$
AMS	$2 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^{-9}$	$10^{-13} - 3 \cdot 10^{-15}$ #

#nach [Fe87]

2. Aufgabenstellung

Die Bestimmung von ^{129}I in Umweltproben wird bisher meistens mit Hilfe der radiochemischen Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA) durchgeführt. Auch am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie (ZSR) wird diese Methode seit etwa 10 Jahren für die routinemäßige ^{129}I -Analytik eingesetzt. Mit der RNAA kann sowohl der Gehalt an stabilem Iod als auch das Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ermittelt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen verschiedene Umweltproben mit der RNAA als Referenzmethode sowie mit jeweils einem anderen, unabhängigen Verfahren auf diese beiden Parameter untersucht und die Methoden unter dem Aspekt einer gegenseitigen Richtigkeitsprüfung verglichen werden.

Da die RNAA zur Zeit die einzige Methode darstellt, mit der sowohl der Gesamtiodgehalt als auch die Isotopenzusammensetzung im Umweltbereich bestimmt werden kann, muß für die vergleichenden Messungen mit zwei verschiedenen Analysetechniken gearbeitet werden. Für die Ermittlung des Gehalts an stabilem Iod steht am ZSR ein Ionenchromatographiesystem zur Verfügung. Die Messung des Isotopenverhältnisses soll mit Hilfe der Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) durchgeführt werden, da die Möglichkeit besteht, die Proben an der ETH Höggerberg in Zürich an der dortigen AMS-Anlage untersuchen zu lassen.

Um parallel zur RNAA die beiden neu einzuführenden Analysetechniken für die ^{129}I - und die ^{127}I -Bestimmung in Umweltproben einsetzen zu können, muß zunächst die für die RNAA verwendete Probenvorbereitungsmethode modifiziert werden.

Die Ionenchromatographie ist zwar für die Iodanalytik wässriger Medien in den letzten Jahren in vielen Bereichen zu einer Routinemethode geworden [Sc91], sie muß aber auf die jeweils vorliegenden Matrices und die gerätetechnischen Gegebenheiten abgestimmt werden. Am ZSR liegen noch keine Erfahrungen mit der ionenchromatographischen Iodidbestimmung vor, da die speziell für diese Anwendung erhältliche chromatographische Säule erst im Rahmen dieser Arbeit angeschafft und noch nicht erprobt worden war.

Die Iodproben müssen für die AMS-Messungen als möglichst reines Iodidsalz in kristalliner Form vorliegen und sollen außerdem nur $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisse kleiner 10^{-10} aufweisen, um eine Kontamination der AMS-Apparatur zu vermeiden. Bei der Probenvorbereitung ist daher gegebenenfalls eine entsprechende Isotopenverdünnung vorzunehmen.

Die ermittelten Werte für den Iodgehalt und die Isotopenzusammensetzung der Umweltproben sollen anhand der Probenahmedaten interpretiert und in einen Zusammenhang mit Herkunft, Alter und Vorgeschichte gestellt werden.

Da mit der AMS eine unabhängige Methode zur Messung des Isotopenverhältnisses zur Verfügung steht, soll im Rahmen der Qualitätssicherung der am ZSR etablierten Analysemethoden auch der ^{129}I -Standard überprüft werden, der für die Kalibration der RNAA-Messungen verwendet wird.

3. Experimentelles

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurde der Gehalt an Iod und dessen Isotopenzusammensetzung $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in Schilddrüsen und Bodenproben mit jeweils zwei unabhängigen Methoden untersucht.

Die Bestimmung des Gesamtiodgehalts wurde mit der Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA) als Referenzmethode und mit der Ionenaustauschchromatographie (HPIC) durchgeführt. Für die Bestimmung des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisses in Umweltproben wurde ebenfalls die RNAA als Referenzmethode eingesetzt. Die einzige Methode, mit der ebenfalls die Isotopenzusammensetzung $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ im Umweltbereich ermittelt werden kann, ist die AMS (siehe Kapitel 1.4.2). Aufgrund einer langjährigen Zusammenarbeit mit der ETH Höggerberg/Zürich konnte eine vergleichende Bestimmung der Isotopenverhältnisse $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ an der dortigen AMS-Anlage durchgeführt werden. Da es sich jeweils um unabhängige Verfahren handelte, war eine anschließende gegenseitige Richtigkeitsprüfung möglich.

Bei den untersuchten Umweltproben handelt es sich um zwei Rinderschilddrüsen und zwei Bodenproben. Um eine Abschätzung für den tatsächlichen Fehler der Isotopenverhältnisbestimmung mit der RNAA machen zu können, wurden von einer Schilddrüse zwei Aliquots getrennt untersucht. Da Bodenproben einen um etwa drei Größenordnungen niedrigeren Iodgehalt als Schilddrüsen aufweisen, ergaben sich bei der Analyse dieser Proben mit den neu einzuführenden Methoden einige Änderungen.

In der AMS-Anlage in Zürich wird zum Teil Iod aus geologischen Vorkommen untersucht, so daß Isotopenverhältnisse größer 10^{-10} dort nicht zur Messung gebracht werden sollten, um eine Kontamination der Anlage zu vermeiden. Iod aus Umweltproben, das Isotopenverhältnisse in der Größenordnung von 10^{-8} aufweist, mußte daher durch Isotopenverdünnung mit geologischem Iod entsprechend vorbereitet werden.

Um die Bestimmungen mit der HPIC und der AMS durchführen zu können, mußte zunächst die üblicherweise für die RNAA angewendete Probenvorbereitung so modifiziert werden, daß die anderen Methoden ebenfalls verwendet werden konnten. Dazu wurde der erste Schritt der Probenvorbereitung für die RNAA, die trockene Veraschung, übernommen. Die Verbrennungsgase werden dabei durch ein Aktivkohlebett geleitet, in dem das Iod adsorbiert wird. Ausgehend von der iodbelegten Aktivkohle wurde dann einerseits das etablierte Verfahren für die RNAA verwendet, bei dem das Iod durch Erhitzen der Aktivkohle in eine Quarzampulle überführt wird. Für die anderen Methoden wurde das Iod dagegen von der

Aktivkohle durch Desorption in wäßrige Lösung überführt und später als Silberiodid für die AMS ausgefällt. Eine schematische Darstellung der einzelnen Schritte, die von der Probenahme über die Probenvorbereitung zu den jeweiligen Analysentechniken führten, sind in Abbildung 3.1. wiedergegeben. Da die Isotopenverdünnung nur für die Umweltproben erforderlich war, ist in Abbildung 3.1. das Symbol für diesen Schritt mit einer unterbrochenen Linie gezeichnet. Die Details der einzelnen Methoden werden in den weiteren Kapiteln erläutert.

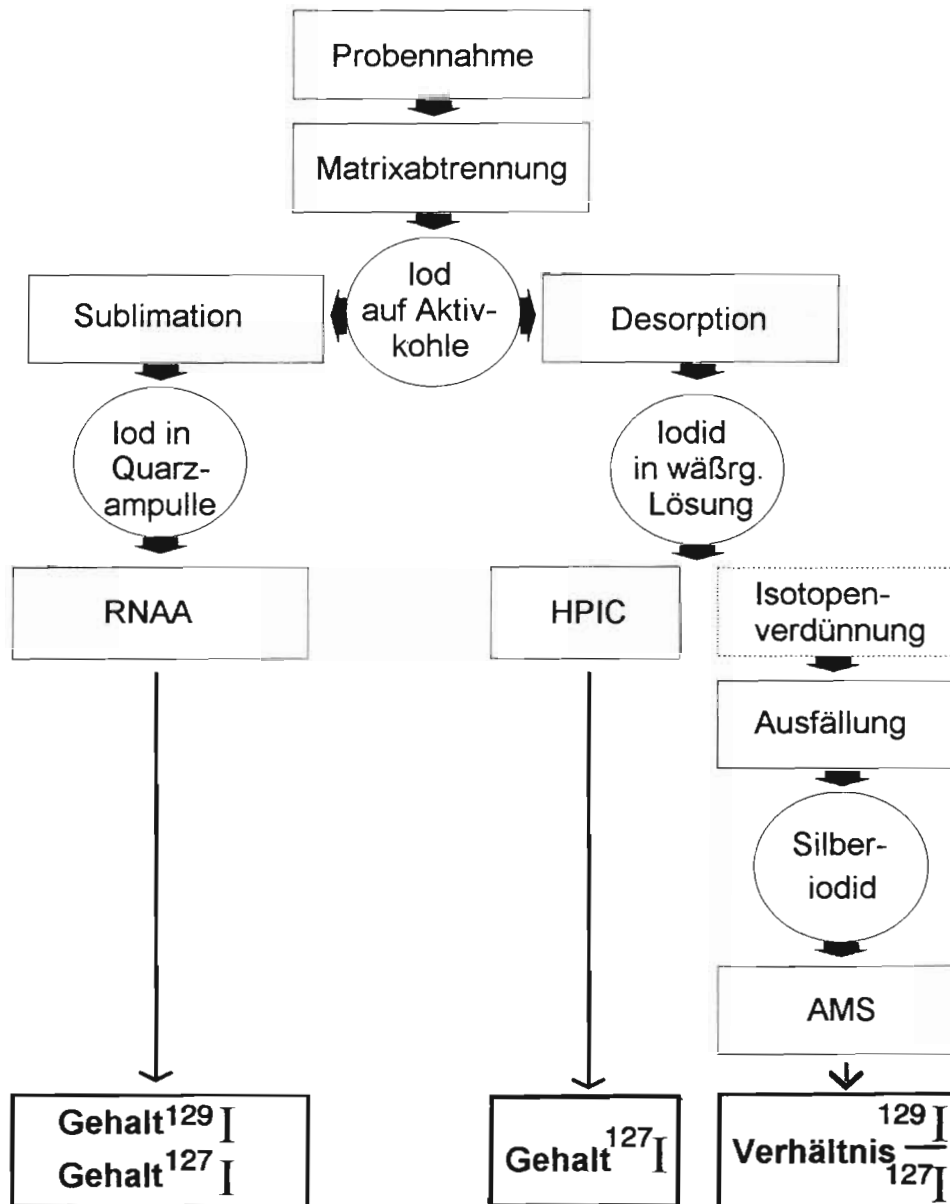


Abb. 3.1.: Schematische Darstellung des Analysengangs.

Die AMS und die RNAA wurden mit Hilfe von ^{129}I -Standardlösungen kalibriert. Die für die AMS eingesetzte ^{129}I -Lösung stammte von einem anderen Hersteller als die für die RNAA verwendete ^{129}I -Lösung. Es wurde eine Überprüfung des ^{129}I -Gehalts der Standardlösung für die RNAA mit Hilfe der AMS durchgeführt, um die relative Abweichung der beiden ^{129}I -Lösungen zu ermitteln.

Die Herkunft und die Probenahme der Umweltproben wird in Abschnitt 3.1. beschrieben. Die Abtrennung des Iods von der jeweiligen Matrix als Grundlage für die weiteren Probenvorbereitungsschritte wird in Abschnitt 3.2. dargestellt. Dabei wird auch näher darauf eingegangen, wie die Probenvorbereitung für die RNAA abläuft und welche Ansätze zur Modifikation dieses Verfahrens durch Desorption des Iods von Aktivkohle verwendet wurden. Auch die Methoden zur Ausfällung von Iods als Silberiodid für die AMS werden in Abschnitt 3.2. beschrieben. Die verwendeten Analysetechniken und spezielle Einzelheiten zur Auswertung werden in den Abschnitten 3.3., 3.4., 3.5. und 3.6. erläutert.

3.1. Probenahme

Schilddrüsen

Die für die Untersuchungen verwendeten Schilddrüsen stammen von Rindern aus dem Institut für Tierzucht und Tierverhalten der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) Mariensee in Niedersachsen, wo die Tiere gemäß den Bedingungen der Milchproduktion gehalten wurden. Bei der Entnahme der Organe durch den betriebseigenen Veterinär der FAL wurde sorgfältig darauf geachtet, die Schilddrüsen von anderen Gewebeteilen zu separieren. Die Proben wurden anschließend zur Konservierung etwa 24 Stunden gefriergetrocknet und schließlich in Polyethylenbeutel eingeschweißt.

Bei Schilddrüsenewebe handelt es sich um biologisches Material, so daß mit starken Inhomogenitäten gerechnet werden muß. Da aus technischen Gründen bei der Weiterverarbeitung nicht die gesamte Probe eingesetzt werden kann, muß die Schilddrüse vor der Entnahme eines Aliquots homogenisiert werden. Mit der automatischen Zerkleinerung in einer Häckselmaschine waren schlechte Erfahrungen gemacht worden, da große Teile des Gewebes in dem Gerät hängenblieben und außerdem die Kontaminationsgefahr relativ groß ist. Eine Pulverisierung der Schilddrüse führt bei der nachfolgenden trockenen Veraschung zu Verpuffungen und unkontrollierter Verbrennung. Der unproblematischste Weg zur Entnahme einer repräsentativen Probe führt über die manuelle Zerkleinerung des Organs mit einem Skalpell.

Boden

Es wurden zwei Böden untersucht. Bei dem ersten handelt es sich um einen allochthonen Boden (Schwemmboden) auf dem Gelände der FAL Mariensee. Das Areal ist 1984 auf einer Fläche von 200qm durch gleichmäßiges Gießen mit 37 MBq ^{129}I in Form von Natriumiodid beaufschlagt worden. Die Probe, die am 17. 06. 1993 entnommen wurde, stammt aus einer Bodentiefe von 40 cm bis 50 cm. Für den zweiten untersuchten Boden, der im Juni 1994 beprobt wurde, sind weder die genaue Lage im Bundesland Niedersachsen noch die Bedingungen der Probenahme bekannt, da es sich um eine Probe aus einer Auftragsanalyse handelt.

Die erste Boden wurde luftgetrocknet, von grobem organischem Material befreit und mit 2mm Maschenweite gesiebt. Der Boden aus der Auftragsanalyse ist nach Angaben der Bearbeiter ebenso behandelt. Die Aufbewahrung erfolgte in Polyethylenflaschen.

3.2. Probenvorbereitung

3.2.1. Iodanreicherung durch Matrixabtrennung

Eine Abtrennung des Analyten Iod von den Matrices Boden bzw. Schilddrüsengewebe ist für die HPIC und für die AMS in jedem Falle notwendig, da bei ersterer Methode ausschließlich Iodid in wäßriger Lösung erfaßt wird und für die AMS möglichst gering verunreinigtes, kristallines Iodid eingesetzt werden muß. Auch für die RNAA, die sonst oft zerstörungsfrei, d.h. instrumentell (INAA) durchgeführt werden kann, ist unter den gegebenen Bedingungen eine Matrixabtrennung erforderlich, da sonst Störungen auftreten und außerdem die Empfindlichkeit der RNAA nicht ausreicht.

Die hier verwendete Abtrennungsmethode der trockenen Veraschung, die von Studier et al. [St62] beschrieben und von Anderson [An78] modifiziert wurde, wird seit 1981 am ZSR (ehemaliges NIR) in der Routineanalytik eingesetzt. Ein Aliquot der Probe wird mit einer bekannten Menge des Ausbeutetracers ^{125}I markiert und in ein Quarzrohr gegeben, das in ein größeres Quarzrohr eingeführt wird. Die Probe wird nun in einem Stickstoff-Sauerstoff-Strom bei ca. 1000°C verbrannt. Dabei ist es wichtig, die Umsetzung der entstehenden Gase anschließend in einem Rohrofen bei 1100°C im Sauerstoff-Strom zu vervollständigen, um die Bildung von ausbeutemindernden Rußablagerungen zu verhindern. Die Verbrennungsgase werden schließlich zur Adsorption des Iods durch ein Aktivkohlebett geführt; die verwendete Aktivkohle muß vorher durch zehnminütiges Ausheizen bei 1100°C im Stickstoffstrom von adsorbierten Verunreinigungen befreit werden. Bildet sich während der Verbrennung Kondenswasser im Aktivkohleröhrchen, so wird dieses dieses mit Hilfe eines Bunsenbrenners entfernt, da sich die Adsorptionseigenschaften von Aktivkohle in feuchter Umgebung verschlechtern.

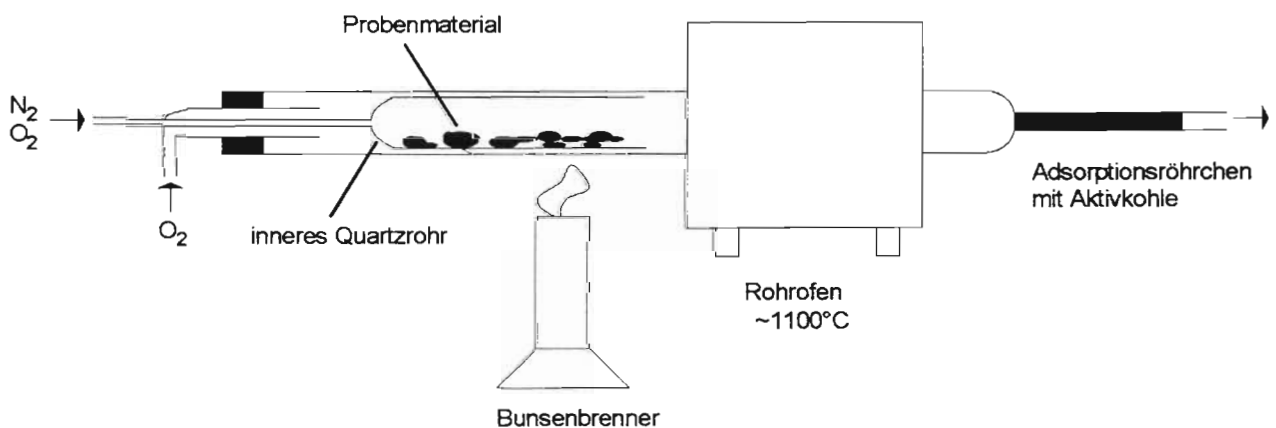


Abb. 3.2.: Verbrennungsapparatur für die trockene Veraschung.

Die Ausbeutebestimmung erfolgt mit Hilfe von ^{125}I -Vergleichs-Standards. Für die ^{125}I -Messungen wurde ein NaI-Szintillationsdetektor mit dem Vielkanalanalysator ND 66 (Nuclear Data) eingesetzt.

Die Verbrennung von gefriergetrocknetem Schilddrüsengewebe führt bei zu schnellem Erhitzen oder bei einer zu großen Probenmenge zu Verpuffungen. Die Folgen sind geringere Ausbeuten sowie Verrußung und Leckagen der Apparatur. Um diese Komplikationen zu vermeiden, wurde in 8 Stunden jeweils nur ein Aliquot von 3 g Schilddrüsengewebe verascht. Von der Schilddrüse Nr. 8253 wurden zwei Aliquots zu je 3 g verbrannt und das Iod aus beiden Verbrennungen auf 3 g Aktivkohle aufgefangen; diese Probe erhielt die Probenbezeichnung 8253 I. Die Probe 8253 II wurde auf die gleiche Weise hergestellt, um so eine Abschätzung des tatsächlichen Fehlers bei der Bestimmung des Isotopenverhältnisses mit der RNAA vornehmen zu können. Von den Proben 8253 I und II wurden jeweils 0,5 g der Aktivkohle für die RNAA verwendet; für eine Bestimmung mit HPIC und AMS erwies sich 1 g Aktivkohle als ausreichend.

Tab. 3.1.: Überblick über die untersuchten Umweltproben.

Probe	Verbrannte Probenmenge [g]	Aktivkohle [g]	Probenbezeichnung	Aufteilung der Aktivkohle für die weiteren Untersuchungen [g]	
				RNAA	HPIC/AMS
Schilddrüse Nr. 8253	6	3	8253 I	0,5	2 mal 1
Schilddrüse Nr. 8253	6	3	8253 I	0,5	1
Schilddrüse Nr. 1263	3	3	1263	2	1
Boden Turmwiese	40	2	Turmweise I	-	2
	36,5	2	Turmweise II	-	2
Boden BN	40	2	BN I	-	2
	36,5	2	BN II	-	2

Die Schilddrüse Nr. 1263 wurde nur einmal beprobt, da sich herausstellte, daß für HPIC und AMS eine geringere Probenmenge benötigt wurde, als ursprünglich vermutet worden war. Das Iod wurde auf 3 g Aktivkohle adsorbiert. Daher wurden hier auch 2 g der Aktivkohle für die RNAA entnommen und nur 1 g für HPIC und AMS. Bei den Böden waren die RNAA-Daten schon im Rahmen eines anderen Projektes von Herrn Dr. Handl und Frau Popp bestimmt worden; die Werte wurden mit freundlicher Genehmigung übernommen. Da sich Bodenproben problemlos auf 1100° C erhitzen lassen, konnten bis zu 40 g Probe auf einmal eingesetzt werden. Für HPIC und AMS wurden zwischen 36,5 g und 40 g Probe eingewogen und verascht. Zur Adsorption des Iods wurden 2 g Aktivkohle verwendet. In Tab. 3.1. wird ein kurzer Überblick über die Probenvorbereitung der Umweltproben gegeben.

3.2.2. Sublimation des Iods von der Aktivkohle für die RNAA

Die Abtrennung des Iods von der Aktivkohle durch Sublimation ist für die RNAA aus den gleichen Gründen wie die Matrixabtrennung nötig. Die Aktivkohle mit dem adsorbierten Iod wird in eine Doppelampulle aus Quarz gefüllt, so daß eine Hälfte der Ampulle leer bleibt. Die Ampulle wird evakuiert, abgeschmolzen und dann mit dem gefüllten Teil nach unten in einen elektrischen Ofen gestellt und zwei Stunden auf 1000° C erhitzt. Das Iod sublimiert dabei von der Aktivkohle und wird im oberen Teil der Doppelampulle, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, aufgefangen. Anschließend wird der obere Ampullenteil abgeschmolzen.

3.2.3. Desorption des Iods von der Aktivkohle für die HPIC und die AMS

Das Iod muß für die HPIC in wäßriger Lösung als Iodid vorliegen und kann in dieser Form auch als AgI für die AMS ausgefällt werden. Die Probenvorbereitung für die RNAA, bei der sich an die Veraschung eine Iodsublimation anschließt, wurde deshalb dahingehend modifiziert, daß das Iod nach der Veraschung von der Aktivkohle in wäßrige Lösung überführt wurde.

Für die Desorption des Iods von der Aktivkohle mit Hilfe einer wäßrigen Lösung mußten Bedingungen ermittelt werden, die es ermöglichten, einen möglichst großen Anteil des Iods als Iodid in Lösung zu bringen. Da die Probenvorbereitung und die trockene Veraschung sehr zeit- und materialaufwendig ist, wurden zunächst Modellversuche mit Aktivkohle durchgeführt, die durch Adsorption von Iod aus einer geeigneten wäßrigen Lösung präpariert worden war. Die Desorptionsausbeuten wurden mit Hilfe des Tracers ^{125}I bestimmt; die Messungen wurden mit einem NaI-Szintillationsdetektor mit Vielkanalanalysator ND 66 (Nuclear Data) durchgeführt.

In der Arbeit von Meguro et al. [Me85] war festgestellt worden, daß elementares Iod als einzige Iodspezies in wäßriger Lösung auf Aktivkohle adsorbiert wird. Zur Herstellung der iodbelegten Aktivkohle wurde daher zunächst eine Iodidlösung hergestellt und nach Zugabe der Aktivkohle mit Hilfe eines milden Oxidationsmittels das Iodid zu elementarem Iod oxidiert.

Mit 200 ml entionisiertem Wasser wurde eine KI-Lösung mit einem Iodid-Gehalt von 50 ppm hergestellt. Anschließend wurden 0,2 ml einer ^{125}I -Standardlösung zugegeben. Nach Hinzufügen von 2 g Aktivkohle wurden zur Oxidation des Iodids 0,5 ml 6 mol/l HNO_3 und

0,3 ml 1 mol/l NaNO₂-Lösung zugesetzt und die Lösung 12 Stunden geschüttelt. Dann wurde die Aktivkohle mit Hilfe eines Faltenfilters vom Filtrat abgetrennt und eine Stunde bei 100° C im Trockenschrank getrocknet. Die Ausbeute wurde durch Vergleich mit einem entsprechenden ¹²⁵I-Standard ermittelt.

Die prinzipielle Zusammensetzung einer wäßrigen Lösung, die in der Lage ist, auf Aktivkohle adsorbiertes Iod als Iodid in Lösung zu bringen, war aus Vorversuchen [Ja94] bekannt; dort war festgestellt worden, daß durch Zusatz eines Reduktionsmittels zu einer alkalischen Lösung nach wenigen Stunden bereits ~60 % des adsorbierten Iods in die wäßrige Lösung überführt worden waren. In der vorliegenden Arbeit wurden mehrere Reduktionsmittel bei verschiedenen pH-Werten auf ihre Desorptionseffektivität untersucht. Um die jeweiligen pH-Werte einzustellen, wurde ein Puffer aus 3,4 mmol/l Natriumcarbonat und 4,3 mmol/l Natriumhydrogencarbonat angesetzt, dem etwas 7 mol/l Natronlauge zugesetzt wurde, um pH-Werte größer pH=10 zu erreichen. Bei den Untersuchung zur Desorptionseffektivität verschiedener wäßriger Lösungen wurde folgendermaßen vorgegangen:

1 g iodbelegte Aktivkohle wurde in eine 100-ml-Polyethylenflasche gegeben, und die Flasche wurde anschließend mit 100 ml der jeweiligen Desorptionslösung aufgefüllt. Es wurde 24 Stunden stehengelassen und anschließend das Filtrat durch einen Faltenfilter in eine vorher abgewogene Polyethylenflasche überführt. Durch Gewichtskontrolle wurden etwaige Verluste an Filtrat festgestellt und mit entionisiertem Wasser wieder auf 100 ml aufgefüllt. Die Ausbeute wurde durch Vergleich mit einem entsprechenden ¹²⁵I-Standard ermittelt.

Dieselbe Vorschrift wurde auch für die Probenvorbereitung der Umweltproben für HPIC und RNAA angewendet. Bei den Bodenproben ergab sich ein Unterschied zum oben beschriebenen Verfahren, da aufgrund des geringen Iodgehalts 2 g der Aktivkohle zur Desorption verwendet wurden.

3.2.4. Isotopenverdünnung für die AMS

Zur Vermeidung einer Kontamination der AMS-Anlage mit ¹²⁹I mußte das Iod aus den Umweltproben und aus der ¹²⁹I-Standardlösung mit stabilem Iod verdünnt werden. Dazu wurde Kaliumiodid der Firma Merck verwendet, dessen Isotopenverhältnis durch einen Vorversuch mit Hilfe der AMS [Ja94] zu etwa $3 \cdot 10^{-13}$ bestimmt worden war. Dieses Iod wird im Folgenden als Merck-Iod bezeichnet.

Um aus den mit der AMS gemessenen Isotopenverhältnissen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ der isotopenverdünnten Proben auf das Isotopenverhältnis in der Probe zurückrechnen zu können, war die Kenntnis des ^{127}I -Gehaltes in der Desorptionslösung vor der Isotopenverdünnung nötig. Für diesen Wert konnten entweder die Ergebnisse der HPIC-Messung oder die mit der RNAA bestimmten ^{127}I -Werte eingesetzt werden.

Da sowohl das Iod aus den Umweltproben als auch das Merck-Iod in wägbaren Mengen als Iodid in reduzierender Umgebung vorlagen, wurde wegen der Gefahr der ^{129}I -Kontamination aus Reagenzienverunreinigungen keine Isotopenäquilibration vorgenommen. Die Verdünnung des ^{129}I -Standards erfolgte in mehreren Schritten vorgenommen, wobei jedesmal wägbare Mengen an Merck-Iod mit wägbaren Mengen an Iod aus dem vorigen Verdünnungsschritt in wässriger Lösung vermischt wurden. Unter diesen Bedingungen erübrigte sich eine Isotopenäquilibration.

Umweltproben:

Ein Aliquot der Probenlösung wurde durch Zugabe einer 10.000-ppm-Merck-Iod-Lösung auf ein Isotopenverhältnis von etwa 10^{-10} verdünnt. Um eine Kontamination mit ^{129}I durch die verwendeten Geräte zu vermeiden, wurden diese vorher 15 Minuten mit einer 1000-ppm-Merck-Iod-Lösung getränkt und anschließend mit entionisiertem Wasser gespült.

Überprüfung eines Iod-129-Standards:

Die am ZSR verwendete ^{129}I -Standardlösung wurde durch Verdünnung von 5 ml ^{129}I -Lösung der Firma Amersham mit 2000 ml bidestilliertem Wasser hergestellt. Der ^{129}I -Gehalt der ^{129}I -Originallösung wurde durch Flüssigkeitsszintillationsmessung in 4π -Geometrie mit Koinzidenz- und Antikoinzidenzanordnung zu 4,37 kBq/g bestimmt. Der ermittelte Wert ist im Jahr 1988 mit einem Zertifikat des British Calibration Service belegt, in dem der Gesamtfehler der Konzentrationsbestimmung mit 1,06 % angegeben wird.

Ein Aliquot dieses Standards wurde in drei Schritten auf ein Isotopenverhältnis von etwa 10^{-10} gebracht, indem bei jedem Schritt sowohl eine Verdünnung als auch eine Isotopenverdünnung vorgenommen wurde. Die einzelnen Verdünnungsstufen wurden folgendermaßen gewählt:

Schritt 1: 10,078 g H_2O ; 210 mg Merck-Iod; 99 μl ^{129}I -Standard

Schritt 2: 10,007 g H_2O ; 194 mg Merck-Iod; 102 μl aus Schritt 1

Schritt 3: 102,620 g H_2O ; 2,010 g Merck-Iod; 1,009 ml aus Schritt 2

Die abgemessenen Volumina wurden jeweils durch Abwiegen kontrolliert. Bei den verwendeten Gefäßen handelte es sich um neue, mit bidestilliertem Wasser getränkte und im Trockenschrank bei 40° C getrocknete Polyethylenflaschen.

3.2.5. Ausfällung des Iods aus der isotonenverdünnten Desorptionslösung als Silberiodid für die AMS

Nach der Isotonenverdünnung konnten Proben für die AMS hergestellt werden; diese sollten nach Anforderung des AMS-Teams aus mindestens 1 mg Silberiodid bestehen. Das isotonenverdünnte Probeniod wurde aus den unterschiedlichen Desorptionslösungen als Silberiodid ausgefällt. In Tab. 3.2. sind die Ausfällungsdaten der Proben aufgeführt. Erläuterungen und Ausfällungsvorschriften zu den verschiedenen Matrices finden sich in den darauffolgenden Absätzen.

Tab. 3.2.: Ausfällung der Proben.

Probenbezeichnung	Zusammensetzung der wäßrigen Lösung	Ausgefällte Menge Silberiodid [mg]
8253 I (A)	Thiosulfat (0,005 mol/l)	29
8253 I (B)	Hydrogensulfit (0,01 mol/l)	53
1263	Hydrogensulfit (0,01 mol/l)	41
Turnwiese	Hydrogensulfit (0,001 mol/l)	9
BN	Hydrogensulfit (0,001 mol/l)	30
Thiosulfatblindwert	Thiosulfat (0,005 mol/l)	45
Hydrogensulfitblindwert	Hydrogensulfit (0,01 mol/l)	58
¹²⁹ I-Standard	entionisiertes Wasser	21
¹²⁹ I-Standard	entionisiertes Wasser	32

Desorptionslösung mit Hydrogensulfit:

Will man Iodid aus einer carbonathaltigen Hydrogensulfitlösung ausfällen, so müssen zunächst Hydrogensulfit und Carbonat durch Erhitzen in salpetersaurer Umgebung als Schwefeldioxid und Kohlendioxid verköcht werden. Auf diese Weise vermeidet man, daß sich nach beendeter Silberiodidfällung weitere schwerlösliche Silbersalze wie Silbersulfit und Silbercarbonat niederschlagen [z.B. Mü86, Ja80].

Die isotonenverdünnte Probenlösung wurde mit konz. Salpetersäure bis $\text{pH} < 2$ angesäuert und 5 Minuten auf einer Heizplatte bei 150°C gekocht. Dann wurde solange $0,1 \text{ mol/l}$ AgNO_3 -Lösung zugesetzt, bis das AgI ausflockte. Der AgI-Niederschlag wurde mit einem Blauband-Rundfilter abgenutscht und bei 50°C im Trockenschrank getrocknet.

Desorptionslösung mit Thiosulfat:

Bei der Silberiodidfällung aus Thiosulfatlösung wird die Eigenschaft des Thiosulfats ausgenutzt, mit Silberionen starke Komplexe zu bilden. Die einzigen Silbersalze, die von Thiosulfatlösung nicht aufgelöst werden, sind Silbersulfid und, bei nicht zu großen Thiosulfatkonzentrationen, auch Silberiodid. Da sich Thiosulfat in saurer Lösung in thioschweflige Säure umwandelt, die sehr instabil ist und sich schnell in Schwefel und Schwefeldioxid zersetzt, muß ausschließlich im Alkalischen gearbeitet werden. Bei zu kleinen Thiosulfatkonzentrationen kann ab einer bestimmten Konzentration an Silberionen in der Lösung auch Silberthiosulfat ausfallen, das sich unter Bildung von Silbersulfid zersetzt. Ist die Thiosulfatkonzentration dagegen zu hoch, so fällt kein Silberiodid mehr aus [z.B. Mü86, Ja80].

Der isotonenverdünnten Probenlösung wurde festes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zugesetzt, so daß eine $0,5 \text{ mol/l}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Lösung resultierte. Dann wurden pro Milligramm Iodid in der Lösung je $100 \mu\text{l}$ einer $0,1 \text{ mol/l}$ AgNO_3 -Lösung zugegeben. Zum Abnutschen des sehr feinkörnig ausfallenden AgI wurden Membranfilter mit der Porenweite $3 \mu\text{m}$ auf Cellulosenitratbasis verwendet. Die Trocknung des Niederschlags erfolgte bei 50°C im Trockenschrank.

Iod-129-Standard:

Die isotonenverdünnte ^{129}I -Standardlösung wurde mit konz. HNO_3 bis $\text{pH} < 2$ angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt, bis das AgI ausflockte. Anschließend wurde der Niederschlag mit einem Blauband-Rundfilter abgenutscht und bei 50°C im Trockenschrank getrocknet.

3.3. Die Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA)

Bei der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) wird ein Nuklid des zu bestimmenden Elementes durch Neutronenbeschuß in ein radioaktives Nuklid umgewandelt, das aufgrund seiner Strahlung wesentlich empfindlicher nachgewiesen werden kann als das Element selbst. Die Nachweisgrenzen der NAA liegen für die meisten Elemente im unteren ppb-Bereich, für einige sogar bei wenigen ppt [Li91]. Da bei der NAA die Bestimmung nicht über das chemische Verhalten sondern über die Kerneigenschaften erfolgt, läßt sich mit dieser Methode in manchen Fällen nicht nur die Konzentration eines Elements, sondern auch seine Isotopenzusammensetzung in der jeweiligen Probe bestimmen. Die am häufigsten auftretenden Kernreaktionen sind (n, γ)-, (n,p)- und (n, α)-Reaktionen, wobei bei der Ermittlung der Produktnuklide auch nachfolgende β -Zerfälle berücksichtigt werden müssen. Die zur Aktivierung verwendeten Neutronen sind meist thermische Neutronen, die in Forschungsreaktoren mit hohen Neutronenflüssen zur Verfügung stehen; prinzipiell lassen sich Aktivierungen aber auch mit anderen Teilchensorten durchführen. Die Nuklidspezifität und die niedrigen Nachweisgrenzen der NAA haben dazu geführt, daß sie zur derzeit wichtigsten Methode zur Bestimmung von Iod und seiner Isotopenzusammensetzung $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in Umweltproben geworden ist.

Die Aktivität eines bei der Bestrahlung erzeugten Nuklids hängt vor allem vom Neutronenfluß, vom Einfangquerschnitt des Ausgangsnuklids und vom Verhältnis der Bestrahlungszeit zur Halbwertszeit des erzeugten Nuklids ab. Zur Berechnung wird die sogenannte Aktivierungsgleichung (8) verwendet:

$$A = \Phi \cdot \sigma \cdot \frac{f_H \cdot N_I \cdot m}{A_G} \cdot (1 - \exp(-\lambda \cdot t_B)) \quad (8)$$

mit	A	Aktivität des erzeugten Nuklids [Bq g ⁻¹]
	Φ	Neutronenfluß [cm ⁻² s ⁻¹]
	σ	Wirkungsquerschnitt des Ausgangsnuklids [barn]
	f_H	relative Isotopenhäufigkeit des Ausgangsnuklids
	A_G	Atommasse des zu bestimmenden Elementes
	t_B	Bestrahlungsdauer [s ⁻¹]
	λ	Zerfallswahrscheinlichkeit des erzeugten Nuklids [s]
	N_I	Avogadro-Konstante
	m	eingesetzte Masse des Ausgangsnuklid [g]

Trägt man die Aktivität des erzeugten Nuklids gegen die Bestrahlungszeit auf, so erkennt man, daß nach einer Bestrahlungsdauer von $t_B = t_{1/2}$ die Hälfte und nach $t_B = 2 t_{1/2}$ bereits drei Viertel der Sättigungsaktivität erreicht sind; Bestrahlungszeiten, die das drei- bis vierfache der Halbwertszeit überschreiten, sind daher nicht sinnvoll. Nach Beendigung der Bestrahlung fällt die Aktivität des erzeugten Nuklids entsprechend seiner Halbwertszeit ab.

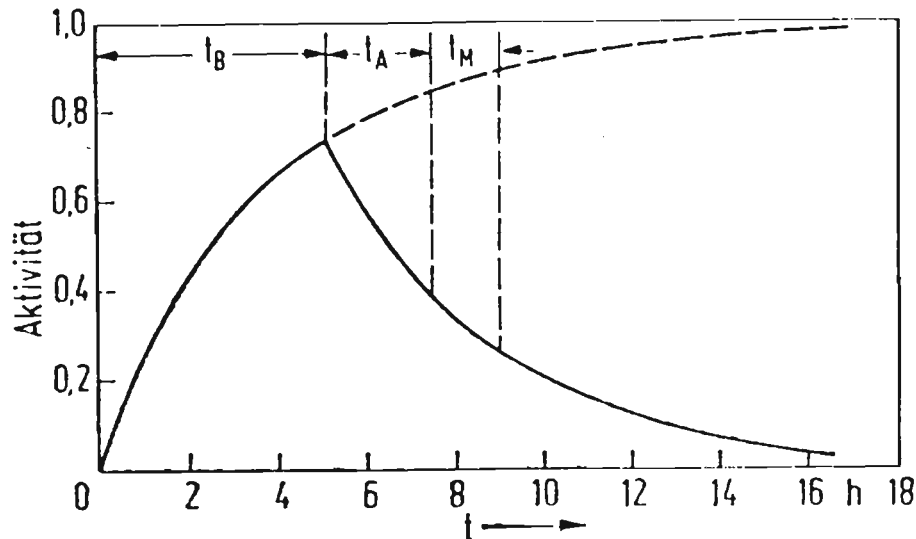


Abb. 3.3.: Aktivitätsanstieg bei der Aktivierung (aus [Kr85]).

Die Nachweisgrenze für ein Element bzw. Isotop hängt hauptsächlich von der Aktivität des zum Nachweis verwendeten erzeugten Nuklids ab. Je nachdem, welche Art von Detektor zur Bestimmung der erzeugten Nuklide eingesetzt wird, können sich aber für dasselbe Nuklid verschiedene Nachweisempfindlichkeiten ergeben: So kann beispielsweise die Nachweisgrenze bei der Koinzidenz- oder Antikoinzidenzmessung von γ -Strahlern durch Eliminierung der Untergrundstrahlung um 1 bis 2 Zehnerpotenzen gegenüber der einfachen γ -Spektrometrie abgesenkt werden [Li91].

Die am häufigsten auftretende Kernreaktion im Kernreaktor ist die (n,γ) -Reaktion mit thermischen Neutronen, die auch zur Bestimmung von ^{129}I genutzt wird:



^{127}I liefert zwar ebenfalls eine (n,γ) -Reaktion mit den thermischen Reaktorneutronen, das entstehende ^{128}I kann jedoch aufgrund seiner kurzen Halbwertszeit von 25 Minuten nur dann zu Bestimmung von ^{127}I genutzt werden, wenn es möglich ist, sehr kurze Zeit nach der

Bestrahlung ein γ -Spektrum aufzunehmen. Stattdessen wird hierfür meist eine Reaktion mit den im Reaktor ebenfalls vorhandenen schnellen Neutronen ausgenutzt:



^{126}I hat eine Halbwertszeit von 13 Tagen und kann daher auch noch mehrere Stunden nach der Bestrahlung problemlos gemessen werden. In Tab. 3.3. sind die für die Iodbestimmung wichtigen Iodisotope sowie deren Einfangquerschnitte, Halbwertszeiten und zur Auswertung nutzbaren γ -Energien zusammengestellt.

Tab. 3.3.: Einfangquerschnitte, Halbwertszeiten und einige γ -Energien der für die Iodbestimmung wichtigen Iodisotope (nach [Nk81]).

Iodisotop	Einfangquerschnitt für thermische Neutronen [barn]	Halbwertszeit	Für die Auswertung der RNAA verwendete γ -Energien [keV]
^{126}I	5960	13,0 d	388
^{129}I	27	15,7 Ma	-
^{130}I	18	12,36 h	536 (739)

Da das ^{130}I einen viel kleineren Einfangquerschnitt für thermische Neutronen aufweist als das ^{126}I und außerdem aufgrund seiner kürzeren Halbwertszeit eine höhere spezifische Aktivität besitzt, ergibt sich nach der Bestrahlung im Vergleich zum Verhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in der Probe eine relativ hohe Zählrate für das ^{130}I .

Mit Hilfe der Aktivierungsgleichung (8) läßt sich für eine Probe mit einer bestimmten Menge ^{129}I die ^{130}I -Aktivität nach einer fünfstündigen Bestrahlung durch thermischen Neutronen mit einem Fluß von $8 \cdot 10^{12} \text{ n s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ berechnen (das entspricht den Bestrahlungsbedingungen für die in dieser Arbeit gemessenen Proben). Der Vergleich mit der ^{129}I -Aktivität in derselben Probe vor der Bestrahlung, die nach Formel (5) ermittelt werden kann, ergibt, daß die Bestrahlung der Probe zu einer Steigerung der Aktivität der zu analysierenden Kerne um den Faktor $3,8 \cdot 10^4$ und damit zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit der Messung geführt hat (Formel (11)).

$$\frac{A_{130}}{A_{129}} = \frac{\sigma \cdot \Phi \cdot (1 - \exp(-\lambda_{130} \cdot t_B))}{\lambda_{129}} = 37723 \quad (11)$$

Prinzipiell können bei der NAA zwei verschiedene Arten von Störungen auftreten: Einerseits können bei der Bestrahlung die Indikatornuklide aus anderen als dem zu bestimmenden Nuklid produziert werden, andererseits können durch Mitaktivierung der Matrix Nuklide erzeugt werden, die durch ihre dominierende Aktivität zu einer starken Erhöhung des Untergrundes führen und die Bestimmung von schwachen γ -Linien unmöglich machen [Kr85].

In manchen Fällen kann die NAA auch bei Vorliegen von Störungen instrumentell durchgeführt werden (INAA), indem durch Verwendung von Filtern die Probe selektiv mit Resonanzneutronen des zu bestimmenden Nuklids aktiviert wird. Meistens ist man jedoch gezwungen, auf die radiochemische Variante der NAA (RNAA) auszuweichen, bei der im Anschluß an die Bestrahlung eine chemische Abtrennung der Störbestandteile erfolgt. Eine Abtrennung der Störmatrix vor der Bestrahlung ist dann erforderlich, wenn durch die Aktivierung nur eine geringe Aktivität eines kurzlebigen Nuklids entsteht, aber keine schnellen Aufschlußmethoden zur Verfügung stehen.

Bei der RNAA von Iod in Umweltproben müssen am ZSR sowohl vor als auch nach der Bestrahlung Störbestandteile abgetrennt werden. Ohne die Matrixabtrennung des Iods und die darauffolgende Anreicherung durch Sublimation in eine Quarzampulle wären die Nachweisgrenzen des Verfahrens so schlecht, daß mit dem am ZSR vorhandenen Ge(Li)-Halbleiterdetektor keine Bestimmung mehr möglich wäre. Aber auch nach der Bestrahlung muß noch eine radiochemische Reinigung des aktivierten Iods angeschlossen werden, damit die schwachen γ -Linien der zu bestimmenden Nuklide nicht im hohen Untergrund der dominierenden Aktivitäten von Störmukliden untergehen. In Tab. 3.4. sind die beiden Störmuklide aufgeführt, die bei der radiochemischen Reinigung nach der Bestrahlung hauptsächlich abge-

trennt werden sollen. In Anhang C findet sich eine detaillierte Vorschrift für die radiochemische Reinigung.

Tab. 3.4.: Die beiden wichtigsten Störnuklide, die bei der radiochemischen Reinigung der bestrahlten Iodprobe abgetrennt werden sollen (nach [Nk81]).

Störnuklid	Halbwertszeit	γ -Energien [keV]
^{24}Na	14,96 h	1369, 2754,...
^{82}Br	35,34 h	554, 619,...

Die ^{82}Br -Linie bei 554 keV stört dabei besonders, da sie in unmittelbarer Nähe der schwachen 536-keV-Linie, die zur Bestimmung des ^{130}I -Gehaltes dient.

Störende Kernreaktionen bei der Iodbestimmung können sein [Au87]:



Bei der Ausarbeitung der Probenvorbereitung am ZSR wurden störende Reaktionen mit Reaktorneutronen durch den der Tracer ^{125}I und die verwendete Aktivkohle für die entsprechenden Bedingungen nicht gefunden [Ja94].

Der Tracer ^{125}I wurde anstelle von ^{131}I ausgewählt, da in ^{131}I -Standards, die durch Abtrennung aus bestrahltem Uran hergestellt werden, stets auch ^{129}I enthalten ist.

Die Kalibration wurde mit der relativen Methode vorgenommen. Dabei wird eine bekannte Menge des interessierenden Nuklids in einer möglichst ähnlichen Geometrie und zur gleichen Zeit wie die Probe bestrahlt. Die Auswertung erfolgt nach Formel (15), wobei m_{Pr} die Masse der Probe, m_{St} die Masse des Standards und I_{Pr} sowie I_{St} die relative Intensität der entsprechenden γ -Linie, bezogen auf einen festen Zeitpunkt, bezeichnet:

$$m_{Pr} = m_{St} \frac{I_{Pr}}{I_{St}} \quad (15)$$

Dazu wird aus den gemessenen Nettoimpulsraten I_N und den relativ zum Bestrahlungsende angegebenen Zeiten für Anfang (t_A) und Ende (t_E) der Messung nach Formel (16) die Aktivität der Probe bei Bestrahlungsende $A_x(t_{irr})$ für ein bestimmtes Nuklid x mit der Zerfallskonstante λ_x berechnet:

$$A_x(t_{irr}) = \frac{I_N \cdot \lambda_x}{(\exp(-\lambda_x \cdot t_A) - \exp(-\lambda_x \cdot t_E))} \quad (16)$$

Für jede Probe wurden 4 Standards verwendet; diese waren hergestellt worden indem wäßrige Lösungen mit jeweils 1,0 mg KI, 0,5 mg KI und 0,25 mg KI + 0,11 Bq ^{129}I in kleine Polyethylenkapseln gegeben und diese nach dem Verdunsten des Wassers zugeschweißt. Die Mix-Standards (0,25 mg KI + 0,11 Bq ^{129}I) wurden hergestellt, indem die ^{129}I -Originallösung der Firma Amersham, die ein Volumen von 5 ml und einen ^{129}I -Gehalt von 4,37 kBq pro Gramm hatte, zunächst mit bidestilliertem Wasser auf einen Gehalt von 2,195 Bq pro Gramm und in einem weiteren Verdünnungsschritt nochmals um den Faktor 10 verdünnt wurde. Der letzten Lösung wurde die 10^5 -fache Menge natürliches Iod (mit unbekanntem Isotopenverhältnis) zugesetzt und von dieser Lösung wurden jeweils 100 μl in die Plastik-kapseln gefüllt. Die hohe Zahl verschieden konzentrierter Standards ermöglicht eine Korrektur geometriebedingter Schwankungen des Neutronenflusses. Die Probe selbst wird in einer Quarzampulle bestrahlt.

Nach der Bestrahlung und der radiochemischen Reinigung (siehe Anhang D) wurde das Probeniod als Silberiodid ausgefällt und der Niederschlag mit einem Papier-rundfilter abgenutscht. Der Filter wurde zusammengefaltet, um eine möglichst ähnliche Meßgeometrie zu den Polyethylenkapseln, in denen sich die Standards befinden, zu erhalten. Von der Probe und den Standards wurden mit Hilfe eines Ge(Li)-Halbleiterdetektors (Princeton Gamma Tech) mit dem Vielkanalanalysator ND 66 (Nuclear Data) γ -Spektren aufgenommen. Im Anhang E finden sich die γ -Spektren einer Schilddrüse und eines Mix-Standards.

Die Probe wurde 18 Stunden gemessen, die Standards 1 Stunde. Dabei wurde je nachdem, wie hoch die Aktivität in der Probe war, entweder in 30 mm Abstand vom Detektor oder direkt auf dem Detektor gemessen.

Das Iod aus den Schilddrüsen und aus der Bodenprobe Turmwiese wurde in einem Forschungsreaktor vom Typ TRIGA I in der Medizinischen Hochschule Hannover (MHH) Hannover 5 Stunden bei einem Neutronenfluß von $8 \cdot 10^{12} \text{ n s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt. Die Bestrahlung des Iods aus der Bodenprobe BN erfolgte im Forschungsreaktor des Forschungszentrums Geesthacht (GKSS). Der dortige Reaktor ist ein Schwimmbadreaktor, der einen Neutronenfluß von $5,1 \cdot 10^{13} \text{ n s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ liefert. Die Bestrahlungszeit betrug hier 90 Minuten.

3.4. Die Beschleunigermassenspektrometrie (AMS)

Die Beschleunigermassenspektrometrie hat sich in den letzten beiden Jahrzehnten zu einer der wichtigsten Techniken zur Bestimmung extrem geringer Mengen an langlebigen radioaktiven Nukliden wie ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{32}Si , ^{36}Cl , ^{41}Ca und ^{129}I entwickelt. Bei der AMS handelt es sich um eine massenselektive Methode, die sich durch ein extrem hohes Trennvermögen auszeichnet; sie läßt sich daher im Gegensatz zu herkömmlichen massenspektrometrischen Methoden auch in solchen Fällen einsetzen, in denen das langlebige radioaktive Nuklid neben einem 10^8 - bis 10^{15} -fachen Überschuß an einem stabilen Isotop desselben Elements vorliegt. Mit der AMS lassen sich nur Isotopenverhältnisse messen. Das Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ wurde erstmals von Elmore et al. [EI80] im Jahre 1980 gemessen.

Die Messungen für diese Arbeit wurden an der PSI/ETH-Tandem-AMS-Anlage an der ETH Höggerberg Zürich vorgenommen. Die AMS-Technik wird daher anhand der dortigen AMS-Anlage (Abb. 3.4.) für die spezielle Anwendung der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Bestimmung beschrieben.

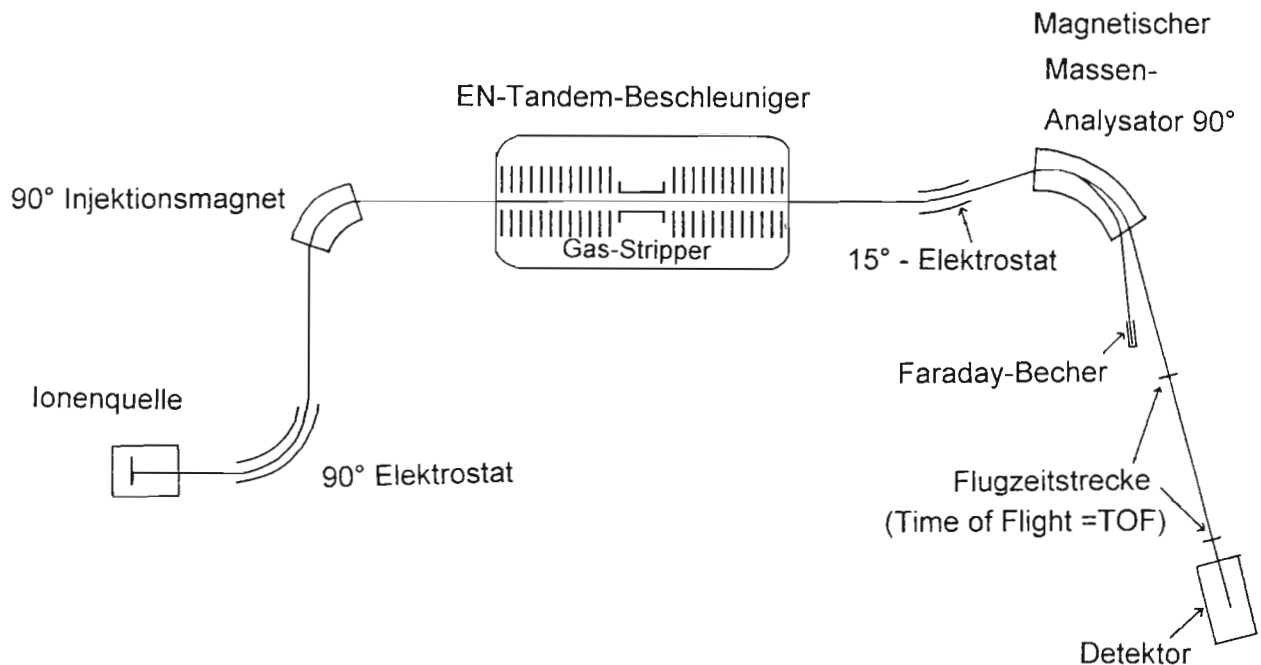


Abb. 3.4.: PSI/ETH-Tandem-AMS-Anlage der ETH Höggerberg/Zürich [Wa94].

Das Probenmaterial (AgI) wird vor dem Einpressen in die Targethalterung mit metallischem Silber verrieben, um eine gute Wärmeableitung und eine gute elektrische Leitfähigkeit der Probe zu ermöglichen. Der Targethalter besteht aus Kupfer mit einem Einsatz aus sehr reinem Elektrolytstahl, da auf diese Weise die Untergrundereignisse sehr gering gehalten werden können. In der Ionenquelle wird die Probe, die auf negativem Potential (-40 kV) liegt, von einem Cs^+ -Strahl zerstäubt. Dadurch werden negative Ionen, hauptsächlich Iodid, erzeugt. Da Iodat schlechtere Ionenströme als Iodid liefert, sollte die Probe ausschließlich Iodid enthalten. Bevor die Ionen in den Beschleunigerteil gelangen, wird mit Hilfe einer elektrostatischen und einer magnetischen 90° -Ablenkeinheit die Masse 129 ausgewählt. Durch das kurzzeitige Anlegen einer zusätzlichen Beschleunigerspannung an die Magnetkammer kann auf die Masse 127 umgeschaltet werden [Su84].

Das einzige stabile Isobar mit der Masse 129 ist das ^{129}Xe . Isobare Störungen der ^{129}I -Bestimmung durch ^{129}Xe treten aber nicht auf, weil in der Ionenquelle ausschließlich negative Ionen erzeugt werden und ^{129}Xe -Ionen instabil sind [Wö87]. Außer ^{127}I gibt es keine weiteren stabilen oder langlebigen Nuklide mit der Masse 127, so daß hier keine isobaren Störungen auftreten können.

Das Herzstück der AMS-Anlage ist ein Van-de-Graaf-Tandem-Beschleuniger. Hier werden die Iodid-Ionen aus der Ionenquelle in Richtung auf ein positives Potential von 5 MV beschleunigt und dort beim Durchfliegen eines dünnen Gases durch Abstreifen von Elektronen umgeladen. Die entstehenden positiven Ionen durchlaufen eine zweite Beschleunigungsstufe gegen das Erdpotential. Bei der Umladung werden sämtliche Molekülonen zerstört, so daß eine der Hauptstörquellen der klassischen Massenspektrometrie wegfällt.

Wenn die Ionen aus dem Beschleuniger kommen, durchlaufen sie zuerst einen 15° -Elektrostaten, mit dem der 5^+ -Ladungszustand ausgewählt wird, und anschließend einen 90° -Magneten. Dahinter können die ^{127}I -Ionenströme mit einem kleinen Faraday-Cup ($d=25$ mm) gemessen werden. Zur Bestimmung der ^{129}I -Ionen muß noch eine weitere Separation mit Hilfe einer Flugzeitstrecke (TOF) vorgenommen werden. Dadurch kann sowohl ^{127}I als auch ^{128}Te aus dem Kupfer des Targethalters von ^{129}I unterschieden werden [Wa94]. Die Flugzeitstrecke hat eine Länge von 4,1 m. Die Messung der Flugzeit erfolgt mit Hilfe von dünnen Kohlenstoffolien ($5 \mu\text{g cm}^{-2}$) an Anfang und Ende der Flugzeitstrecke, in denen beim Durchflug eines Ions Elektronen herausgeschlagen und mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers registriert werden. Für die eigentliche Detektion der ^{129}I -Ionen wird ein Gasionisationsdetektor eingesetzt. Die Kombination Flugzeitstrecke-

Ionisationsdetektor wird für die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Messung gewählt, da bei ^{129}I und ^{127}I keine isobaren Störungen auftreten, dafür aber höhere Anforderungen an das Auflösungsvermögen $M/\Delta M$ gestellt werden. Bei den leichteren Nukliden (s.o.) ist dagegen nicht die Auflösung das Hauptproblem, sondern die isobaren Störungen; für solche Anwendungen werden anstelle der Flugzeitstrecke mit Ionisationsdetektor teilchenidentifizierende Energieverlust-Detektoren (Diskriminierung nach $\Delta E/E$) eingesetzt, die eine Differenzierung von Analytionen und isobaren Störionen ermöglichen.

Da eine absolute Bestimmung der Isotopenverhältnisse wegen der unterschiedlichen Transmissionen von ^{129}I und ^{127}I schwierig ist, wurden alle Messungen relativ zu einem Standard mit einem Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ von $4,7 \cdot 10^{-10}$ durchgeführt. Dieser Standard wurde durch mehrmaliges Verdünnen der ^{129}I -Lösung 4949B-79 vom National Bureau of Standards (NBS) hergestellt. Mit Hilfe einer Verdünnungsreihe konnte die Linearität der Meßmethode überprüft werden [Wa94].

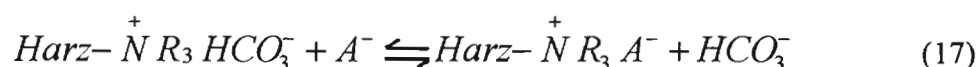
Jede Probe wurde dreimal gemessen, wobei jede Messung wiederum aus 10 Zyklen besteht. In jedem Zyklus wird mehrmals in der Sekunde zwischen ^{129}I und ^{127}I umgeschaltet [Wa94].

3.5. Die Ionenaustauschchromatographie (HPIC)

Die Ionenchromatographie (IC) ist 1975 von Small, Steven und Baumann [Sm75] als neue analytische Methode eingeführt worden und nimmt inzwischen durch die Entwicklung immer leistungsstärkerer Trenn- und Detektionssysteme einen festen Platz in der modernen anorganischen und organischen Analytik ein.

Teilt man die chromatographischen Methoden nach dem Aggregatzustand des Trennsystems ein, so gehört die IC zu den flüssigkeitschromatographischen Methoden. Das heißt, daß eine flüssige Phase mit mehreren Analyten durch eine feste Phase, meistens in einer Säule, hindurchwandert. Dabei werden die Analyten zunächst an der festen Phase zurückgehalten und zu verschiedenen Zeiten von der flüssigen Phase wieder mitgenommen (eluiert). Die einzelnen Analytsubstanzen verlassen die Säule zeitversetzt und können mit Hilfe geeigneter Detektoren sowohl quantitativ als auch qualitativ bestimmt werden. Der am häufigsten verwendete Detektor ist der Leitfähigkeitsdetektor, es können aber beispielsweise auch UV-photometrische und amperometrische Detektoren eingesetzt werden. Beim Leitfähigkeitsdetektor wird oft mit Hilfe einer zweiten Säule, des sog. Suppressors, die Grundleitfähigkeit des Eluenten chemisch abgesenkt, um dadurch den Untergrund abzusenken und so die Nachweisgrenzen zu verbessern.

Die flüssigchromatographischen Verfahren sind nach der Art des wirkenden Rückhalte- und Mechanismus des Analyten auf der festen Phase weiter unterteilt. Bei der hier verwendeten Variante, der HPIC (High-Performance-Ion-Chromatography oder Ionenaustauschchromatographie), geschieht die Rückhaltung durch den Austausch der Analytionen gegen entsprechende Ionen, die durch elektrostatische Wechselwirkungen an der festen Phase des Ionentauschers gebunden sind. Das Austauschgleichgewicht für das Beispiel eines Anionenaustauschers wird in Formel (17) beschrieben.



Bei der Leitfähigkeitsdetektion werden die Analyten aufgrund ihrer Retentionszeiten identifiziert. Die quantitative Auswertung erfolgt durch Ausmessen der Fläche unter dem Signal [We91].

Das in dieser Arbeit verwendete ionenchromatographische System besteht aus einem DIONEX DX-100-Ionenchromatographen mit Suppressor, automatischem Probengeber und Leitfähigkeitsdetektion. Die verwendete Säule, eine DIONEX-AS5-Säule, enthält einen

Latex-Anionenaustauscher und besitzt eine Kapazität von 20 μeq . Es wurde eine Probeschleife mit 50 μl Fassungsvermögen verwendet. In Abbildung 3.5. sieht man eine schematische Darstellung des verwendeten ionenchromatographischen Systems.

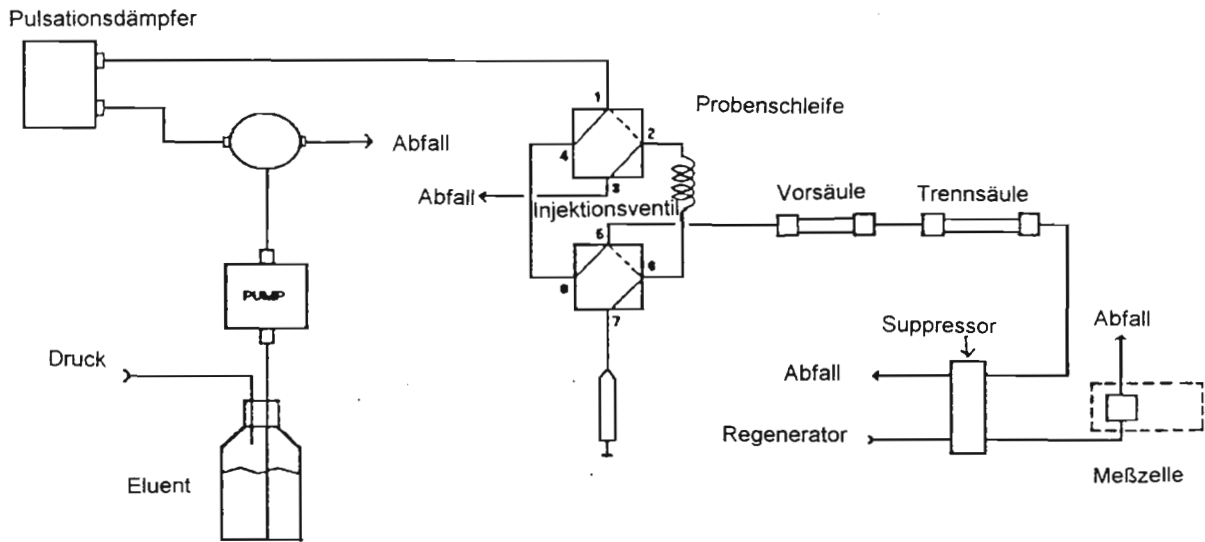


Abb. 3.5.: Schematische Darstellung des ionenchromatographischen Systems DIONEX DX-100 [Di92].

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen können ermittelt werden, indem zunächst graphisch die Standardabweichung Δy der Basislinie bestimmt wird. Eine Berechnung dieser Standardabweichung ist äußerst umständlich, daher wurde ein konservativer Schätzwert verwendet.

Nimmt man an, daß die Nachweisgrenze sich aus Δy und dem Blindwert y_0 nach Formel (18) bestimmen läßt,

$$\text{Nachweisgrenze} = y_0 + 3 * \Delta y \quad (18)$$

so können Nachweis- und die Bestimmungsgrenze für einen bestimmten Analyten aus seiner Signalhöhe $h(A)$ bei einer Konzentration $[A]$ nach Formel (19) und (20) berechnet werden.

$$\text{Nachweisgrenze} = \frac{[A] * 3 * \Delta y}{h(A) - y_0} \quad (19)$$

$$\text{Bestimmungsgrenze} = \frac{[A] * 6 * \Delta y}{h(A) - y_0} \quad (20)$$

Die Nachweisgrenze für Iodid lag mit dem verwendeten ionenchromatographischen System bei 120 ppb, die Bestimmungsgrenze bei 300 ppb.

Für die externe Kalibration wurden für die Untersuchung der Schilddrüsenproben 10, 20, 50 und 100 ppm Iodidlösungen verwendet und für die Untersuchung der Bodenproben 500, 1125 und 2250 ppb. Bei der Standardaddition wurden zu 6 ml Probenlösung 100 µl einer 50 ppm Iodidlösung hinzugefügt.

3.6. Fehlerberechnungen

Der größte Fehler innerhalb eines Analysenganges wird in der Regel durch die Probenahme verursacht. Der Probenahmefehler wächst mit abnehmendem Gehalt an zu analysierender Komponente, mit abnehmender Probenmasse und mit wachsender Korngröße. Der Probenahmefehler läßt sich am besten aus experimentellen Werten ermitteln; dies erfordert allerdings eine große Anzahl von Messungen, die im vorliegenden Fall sehr zeitaufwendig und kostenintensiv wären. Um den Fehler möglichst klein zu halten, wurde vor der Entnahme eines möglichst großen Aliquots jeweils eine feine Zerkleinerung des Probenmaterials vorgenommen. Bei den vergleichenden Messungen RNAA/HPIC und RNAA/AMS spielte der Probenahmefehler nur eine untergeordnete Rolle, da die vergleichenden Bestimmungen anhand der iodbelegten Aktivkohle aus der Veraschung eines einzigen Aliquots vorgenommen wurden. Die Aktivkohle wurde vor der Aufteilung für die verschiedenen Verfahren gemischt.

Um die Fehler der ionenchromatographischen Bestimmungen zu berechnen, wurde die Standardabweichung der Kalibrationsgerade ermittelt. Bei der Standardaddition wurde der relative Fehler auf 10 % geschätzt, da bei dieser Methode die Kalibrationsgleichung aus nur zwei Punkten ermittelt wird.

Der Fehler der RNAA wurde aus den Standardabweichungen der auf ein Milligramm und eine Stunde umgerechneten und auf das Bestrahlungsende bezogenen Zählausbeuten der Standards ermittelt. Außerdem wurde noch der Fehler berücksichtigt, der bei der Bestimmung der Zählausbeuten auftritt; dazu wurde nach Formel (21) die Standardabweichung SD des Nettosignals berechnet, die sich aus der Standardabweichung der Impulse in Peak und Untergrund ($\sqrt{i_B}$) und der Standardabweichung der Impulse im Untergrund ($\sqrt{i_U}$) ergibt. (Da radiometrische Verfahren wie alle Zählverfahren nach Poisson verteilt sind, wird die Standardabweichung hier aus der Wurzel der Impulse pro Zeit berechnet).

$$SD = \sqrt{i_U + i_B} \quad (21)$$

Der Fehler der AMS-Messung wurde aus der Standardabweichung der Wiederholmessungen oder aus der Standardabweichung der Einzelmessung nach Formel (21) berechnet; es wurde jeweils nur der größere der beiden Werte berücksichtigt. Formel (21) kann für die AMS verwendet werden, da die Detektion hier, ebenso wie bei den radiometrischen Verfahren,

zählend erfolgt. Bei der AMS bedeutet i_U die Anzahl der Untergrundereignisse und i_B die Anzahl der Bruttoereignisse.

Die Berechnung der Gesamtstandardabweichung aus den jeweils auftretenden Einzelstandardabweichungen erfolgte nach Formel (22):

$$SD_{ges.} = \sqrt{\sum_i (SD_i)^2} \quad (22)$$

4. Experimentelle Ergebnisse

4.1. Modifikation der Probenvorbereitung für die IC und die AMS

4.1.1. Überführung von auf Aktivkohle adsorbiertem Iod in wäßrige Lösung

Da in wäßrigen Systemen nur elementares Iod auf Aktivkohle adsorbiert wird [Me85], sollte es umgekehrt auch möglich sein, adsorbiertes Iod durch Zugabe einer wäßrigen Lösung, in der elementares Iod in andere Iodspezies umgewandelt wird, weitgehend quantitativ zu desorbieren.

In wäßrigen Lösungen von Iod existiert ein komplexes System von Gleichgewichten zwischen den verschiedenen Iodspezies. Da Hydroxid- bzw. Hydroniumionen an den Gleichgewichtsreaktionen beteiligt sind, wirken sich Änderungen des pH-Wertes auf die Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Iodspezies aus. Ist beispielsweise der pH-Wert größer als $\text{pH}=7$, so ist die relative Konzentration an elementarem Iod sehr gering und es liegen in der Hauptsache Iodid und Iodat vor [Pa85]. Durch Zusatz eines Reduktionsmittels wird das Iodat zu Iodid reduziert. Dies ist für die vorliegende Anwendung sinnvoll, weil Iodat bei der AMS schlechtere Ionenströme liefert als Iodid und weil mit dem verwendeten ionenchromatographischen System Iodat nicht von Fluorid unterschieden werden kann.

Für die Desorption von auf Aktivkohle adsorbiertem Iod wurden Versuche mit alkalischen Lösungen mit und ohne Reduktionsmittelzusätze im Satzbetrieb durchgeführt. Die Bestimmung der Desorptionsausbeute erfolgte mit Hilfe des Tracers ^{125}I . In Abb. 4.1. sind Ergebnisse von Desorptionsversuchen mit und ohne Reduktionsmittelzusätzen bei jeweils zwei verschiedenen pH-Werten dargestellt. Wurde kein Reduktionsmittel zugefügt, so zeigten die Desorptionsraten eine starke pH-Abhängigkeit: Während bei $\text{pH}=10$ lediglich 45 % des adsorbierten Iods in Lösung gingen, waren es bei $\text{pH}=13$ bereits 91 %. Durch die Zugabe der Reduktionsmittel Natriumthiosulfat bzw. Natriumhydrogensulfit, jeweils mit einer resultierenden Konzentration von 0,01 m/l, konnten die Desorptionsraten bei $\text{pH}=10$ auf 88 bis 89 % erhöht werden. Bei $\text{pH}=13$ konnten im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Auswirkungen der Reduktionsmittelzusätze auf die Desorptionseffizienz festgestellt werden. Die Verwendung von Hydrazindihydrochlorid als Reduktionsmittel ergab mit Desorptionsraten von 95 % ($\text{pH}=10$) und 94 % ($\text{pH}=13$) geringfügig bessere Ergebnisse; wegen der unangenehmen Eigenschaften von Hydrazinverbindungen (giftig, krebserzeugend) wurden aber für die weiteren Versuche ausschließlich Thiosulfat und Hydrogensulfit verwendet.

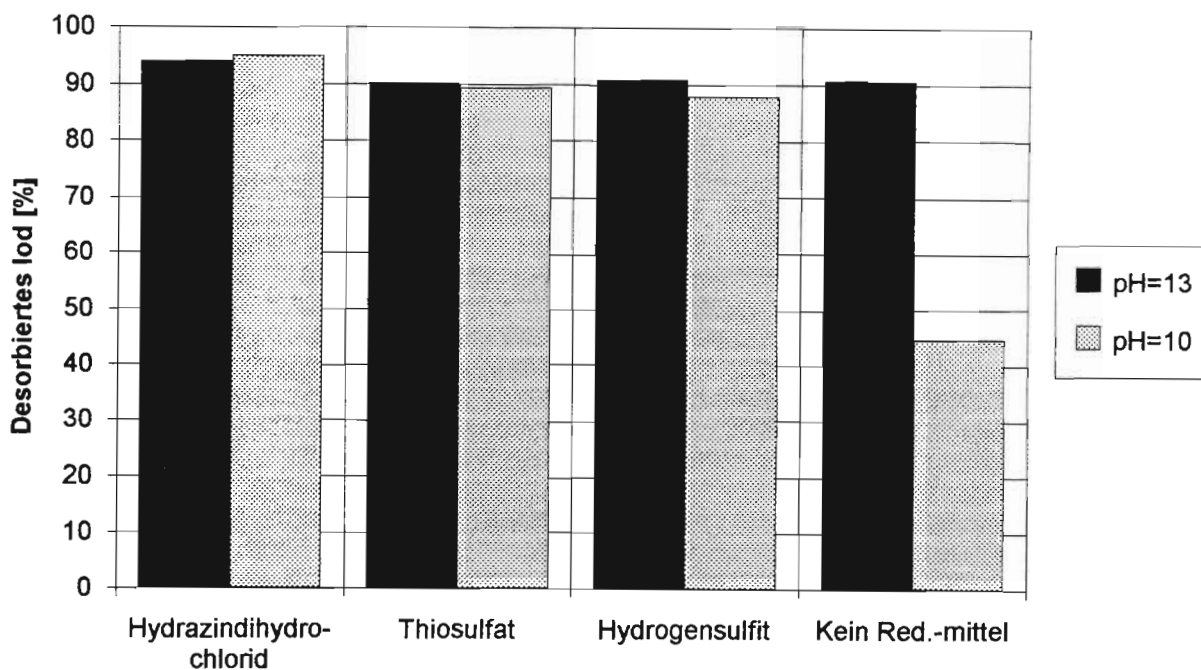


Abb. 4.1.: Desorptionsraten von auf Aktivkohle adsorbiertem Iod in verschiedenen wäßrigen Systemen.

Sowohl aus einer Thiosulfatlösung als auch aus einer Hydrogensulfitlösung läßt sich prinzipiell eine Ausfällung des Iods mit Silbernitratlösung als Silberiodid für die AMS-Proben vornehmen.

Im Hinblick auf die ionenchromatographische Iodidbestimmung in der Desorptionslösung erwies es sich als günstig, daß bereits bei pH=10 zufriedenstellende Desorptionsraten erzielt wurden. Die Lösung hatte dadurch denselben pH-Wert wie der Carbonat-Hydrogencarbonat-Eluent für die HPIC und konnte direkt in den Ionenchromatographen injiziert werden, ohne daß Basislinienstörungen zu erwarten waren.

4.1.2. Anpassung der Desorptionslösung an das ionenchromatographische System

Abb. 4.2. zeigt Chromatogramme von wäßrigen 0,01 mol/l Thiosulfat- bzw. Hydrogensulfitlösungen mit 50 ppm Iodid; das entspricht etwa der Iodkonzentration, die bei Bearbeitung einer Schilddrüsenprobe erwartet werden konnte.

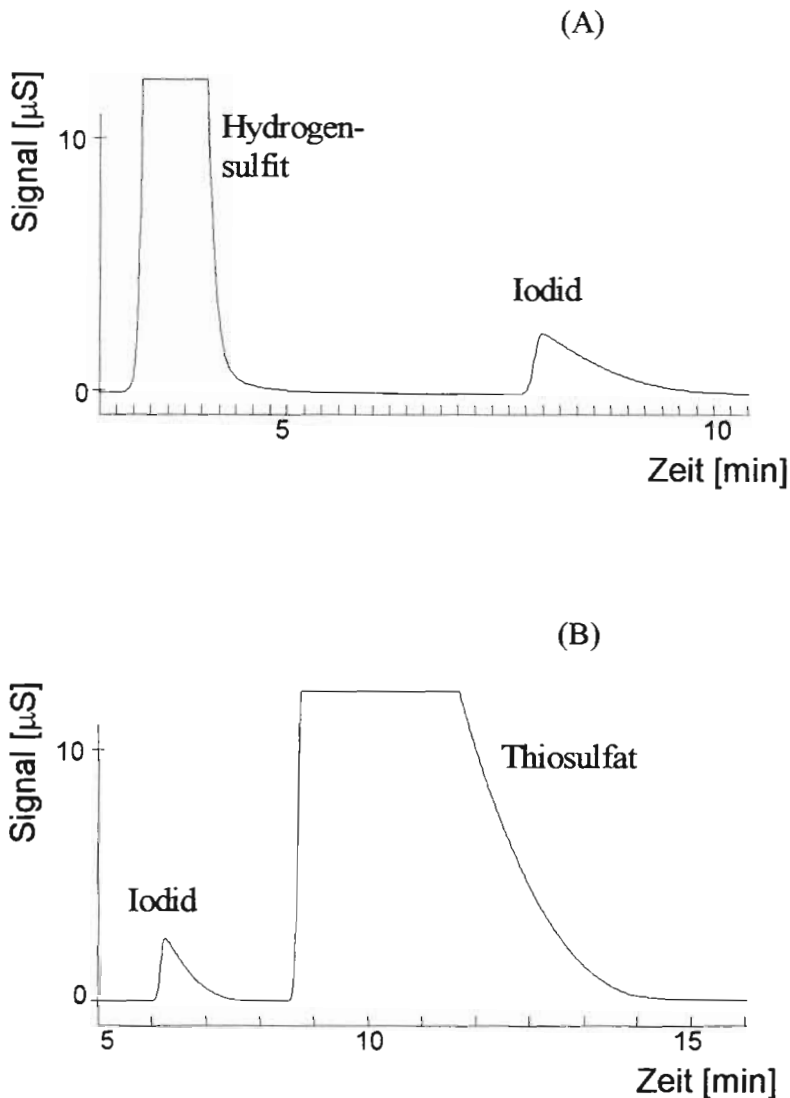


Abb. 4.2.: Chromatogramme von 50 ppm Iodid in 0,01 mol/l (A) Hydrogensulfit- und (B) Thiosulfatlösung (Eluent: 0,0034 mol/l Na_2CO_3 / 0,0043 mol/l NaHCO_3).

Aus Abb. 4.2. wird ersichtlich, daß das Hydrogensulfit sehr gut vom Iodid getrennt wird, während bei der Verwendung von Thiosulfat für höhere Iodidkonzentrationen durch das starke Tailing des Iodidsignals Überlagerungen auftreten könnten. Da bei den Schilddrüsen nicht von vornherein die genaue Iodkonzentration in der Desorptionslösung bekannt war, wurde vorsichtshalber mit 0,005 mol/l Thiosulfatlösung gearbeitet. Die Desorptionsausbeuten bei 0,005 mol/l Thiosulfat lagen mit 88 % nur 1 % niedriger als bei der 0,01 mol/l Lösung.

Eine Steigerung der Sulfitkonzentration wäre zwar vom chromatographischen Standpunkt her möglich; da sich aber herausstellte, daß eine Konzentrationserhöhung um den Faktor 10 lediglich eine Verbesserung der Desorptionsausbeute um 1 % erbrachte, wurde weiterhin mit 0,01 mol/l Hydrogensulfit gearbeitet.

Bei einem Vorversuch mit der iodbelegten Aktivkohle von einer Schilddrüsenverbrennung zeigte sich, daß zur Einstellung von $\text{pH}=10$ ein Puffergemisch aus $0,017 \text{ mol/l}$ Natriumcarbonat und $0,022 \text{ mol/l}$ Natriumhydrogencarbonat zugegeben werden mußte. Um vergleichbare Bedingungen zu erhalten, wurde diese Pufferkonzentration auch für alle anderen Proben verwendet.

Für die Probenvorbereitung von Schilddrüsen wurden aufgrund der oben angestellten Überlegungen zwei Desorptionslösungen ausgewählt; sie sind in Tab. 4.1. aufgeführt. Ein Chromatogramm von einer Schilddrüsenprobe für jede der beiden Desorptionslösungen findet sich im Anhang D.

Tab. 4.1.: Desorptionslösungen für die Schilddrüsenproben.

A	$0,005 \text{ mol/l}$ Thiosulfatlösung, $\text{pH}=10$ (Carbonatpuffer)
B	$0,01 \text{ mol/l}$ Hydrogensulfitlösung, $\text{pH}=10$ (Carbonatpuffer)

Bei den Desorptionslösungen der Bodenproben, deren Iodgehalt etwa zwei Größenordnungen kleiner als der von Schilddrüsen ist, ergaben sich Probleme durch das starke Tailing der Iodid-signale. Die Peaks sind im Bereich kleiner Konzentrationen, wie sie hier vorliegen, flach und schlecht auswertbar. Das starke Tailing des Iodidsignals ist darauf zurückzuführen, daß das Iodid als polarisierbares Anion nicht nur durch Ionenaustausch, sondern auch durch Adsorption an der stationären Phase des Ionenaustauschers zurückgehalten wird. Diese Erscheinung läßt sich durch Zugabe des Modifiers p-Hydroxybenzonnitril (pHBN) zum Eluenten verringern. Der Modifier belegt die hydrophoben Oberflächenbestandteile des Ionenaustauschers und drängt dadurch die Adsorption von Iodid zurück. Das Tailing des Iodidpeaks wird vermindert und man erhält höhere und schmalere Signale. Außerdem wird durch den pHBN-Zusatz die Nachweisgrenze abgesenkt, da ein höheres Signal bei gleicher Konzentration mit größerer Wahrscheinlichkeit vom Untergrund unterschieden werden kann. Das ist besonders vorteilhaft, da bei der Untersuchung der Bodenproben in der Nähe der Bestimmungsgrenze gearbeitet wurde und eine niedrigere Nachweisgrenze auch zu einer kleineren Bestimmungsgrenze führt.

Durch den Zusatz des Modifiers verringert sich die Retentionszeit des Iodids, während sich die Basis des Hydrogensulfit- und des Thiosulfatsignals praktisch nicht verschiebt.

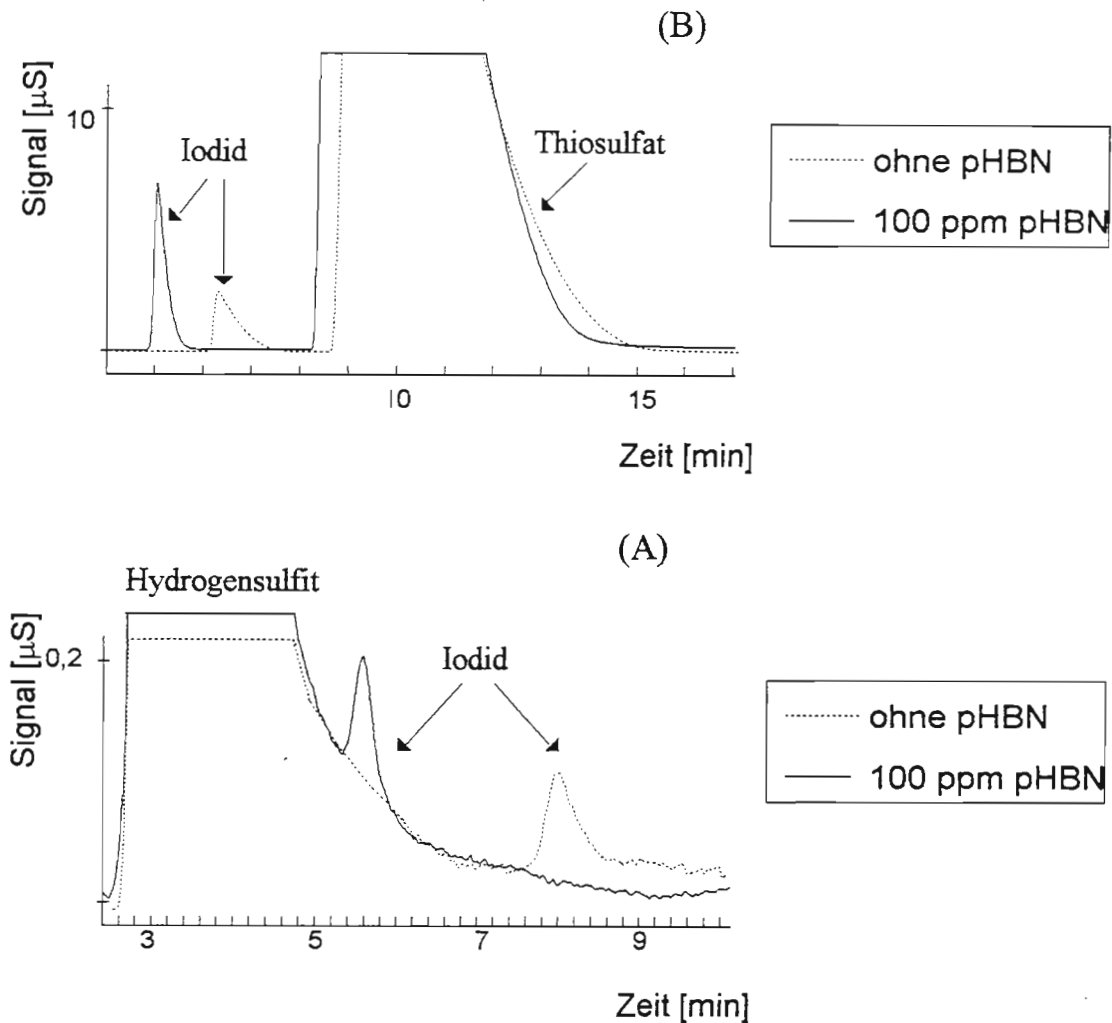


Abb. 4.3.: Einfluß des pHBN-Zusatzes zum Eluenten auf die Retentionszeiten bei der Bestimmung von 50 ppm Iodid (A) in 0,01 mol/l Hydrogensulfitlösung und von 1 ppm Iodid (B) in 0,005 mol/l Thiosulfatlösung (Eluent: 0,0034 mol/l Na_2CO_3 / 0,0043 mol/l NaHCO_3).

Die Bestimmung von Iodid in 0,005 mol/l Thiosulfatlösung verläuft auch bei Zusatz von 100 ppm pHBN problemlos, während bei der 0,01 mol/l Hydrogensulfitlösung durch die Verschiebung der Retentionszeiten das Iodidsignal auf die Flanke des Hydrogensulfitsignals rutscht (Abb. 4.3.). Da bei der Silberiodidausfällung aus Thiosulfatlösung die Gefahr einer ^{129}I -Kontamination bestand und da es keine Möglichkeit gab, vor der AMS-Messung der Proben eine Blindwertüberprüfung vorzunehmen, sollten auf jeden Fall einige der Proben mit der Hydrogensulfitlösung behandelt werden.

Um die ionenchromatographische Bestimmung des Iodids in der Hydrogensulfitlösung zu ermöglichen, wurde zunächst versucht, mit 50 ppm pHBN zu arbeiten; die Veränderung der Retentionszeit des Iodids unterschied sich aber mit 6,1 Minuten kaum von der Retentionszeit bei Zusatz von 100 ppm pHBN (5,5 Minuten), sodaß sich keine wesentliche Verbesserung der

Auflösung ergab. Eine weitere mögliche Lösung des Problems, die Desorption in einer 0,001 mol/l Hydrogensulfitlösung bei pH=10 erwies sich ebenfalls als nicht geeignet, da sich zwar Iodid unter diesen Bedingungen auch bei Zusatz von 100 ppm Modifier ionenchromatographisch bestimmen läßt (Abb. 4.4.), die Desorptionsausbeute unter diesen Bedingungen aber nur 27 % beträgt. Schließlich wurde noch ein Versuch unternommen, ohne Reduktionsmittelzusatz bei höheren pH-Werten zu arbeiten. Bei pH=11 gingen 67 % des adsorbierten Iods in Lösung und bei pH=12 waren es bereits 89 %. Wurde die letztere Desorptionslösung zur Reduktion aller vorhandenen Iodspezies mit einer konzentrierten Hydrogensulfitlösung versetzt, so lag bei einer Hydrogensulfitkonzentration von 0,001 m in der Desorptionslösung der pH-Wert etwa bei pH=10 und es ergaben sich bei der Ionenchromatographie keine größeren Probleme mehr (Abb. 4.4.).

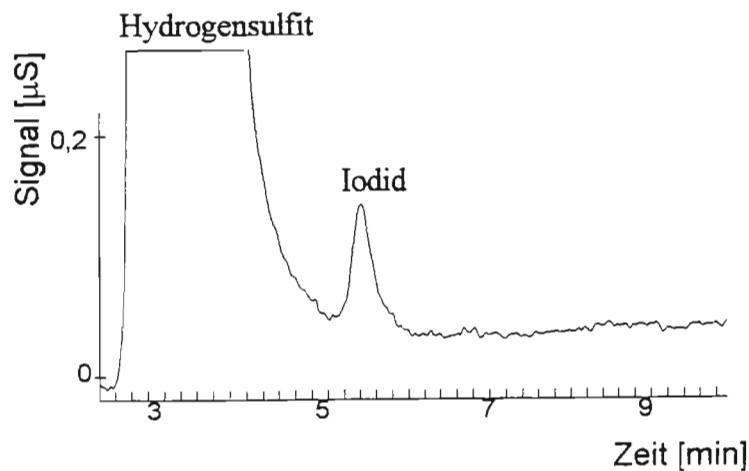


Abb. 4.4.: Bestimmung von 1 ppm Iodid in 0,001 mol/l Hydrogensulfitlösung bei Zusatz von 100 ppm pHBN zum Eluenten (Eluent: 0,0034 mol/l Na_2CO_3 / 0,0043 mol/l NaHCO_3).

Die Desorptionslösungen für die Bearbeitung der Bodenproben sind in Tab. 4.2. angegeben. Ein Chromatogramm einer Bodenprobe für jede der Desorptionslösungen findet sich in Anhang D.

Tab. 4.2.: Desorptionslösungen für die Bodenproben

A	0,005 mol/l Thiosulfat, pH=10 (Carbonatpuffer)
B'	Kein Reduktionsmittel, pH=12 (Carbonatpuffer und Natronlauge), später Hinzufügen von Hydrogensulfit

4.2. Vorbereitung der Umweltproben mit dem modifizierten Verfahren

In den folgenden Tabellen werden die Ausbeuten der modifizierten Probenvorbereitung für die Umweltproben aufgeführt. Die Ausbeuten der trockenen Veraschung und die Ausbeuten der anschließenden Desorption wurden zunächst getrennt angegeben. Die Fehler setzten sich aus dem Dosierfehler des Tracers, dem Wägefehler für die Aktivkohle und die Desorptionslösung, den Meßfehlern bei den Tracermessungen und einem Geometriefehler für die Ausbeutebestimmung in der Aktivkohle zusammen.

Schilddrüsen

Tab. 4.3.: Ausbeuten der modifizierten Probenvorbereitungsmethode für Schilddrüsen.

Proben- bezeichnung	Ausbeute der trockenen Veraschung [%]	Verwendete Desorptions- lösung (siehe Ab- schnitt 4.1.)	Ausbeute der Desorption [%]	Gesamtausbeute [%]
	relative Standard- abweichung 2,0 %		relative Standard- abweichung 1,5 %	relative Standard- abweichung 2,2 %
8253 I	90,7	A	85,1	77,2
		B	83,0	71,7
8253 II	88,4	A	80,7	71,4
1263	96,2	B	84,5	82,1

Der Mittelwert der erhaltenen Gesamtausbeuten in der Desorptionslösung wurde mit den Daten aus [Bi92] verglichen. Dort wurden ebenfalls mit Schilddrüsen als Probenmaterial eine trockene Veraschung durchgeführt; im Unterschied zu der hier vorgestellten Arbeit wurden aber die Verbrennungsgase ohne den Zwischenschritt der Aktivkohleadsorption direkt durch eine wässrige Lösung geleitet. Die Absorptionslösung bestand aus 10-molarer

Lithiumhydroxidlösung und die Ausbeuten in der Lösung wurden mit Hilfe des Ausbeutetracers ^{125}I und zur Kontrolle mit RNAA bestimmt.

Tab. 4.4.: Durchschnittliche Ausbeuten an Iod in wässriger Lösung nach trockener Veraschung; Vergleich der hier vorgestellten Methode mit der direkten Absorption der Verbrennungsgase in wässriger Lösung [Bi92].

Mittelwert der Ausbeuten in der wässrigen Lösung in dieser Arbeit	Mittelwert der Ausbeuten in der wässrigen Lösung in [Bi92]	
$(75,6 \pm 5,09) \%$	Tracertechnik	RNAA
	$(80,7 \pm 12,0) \%$	$(82,1 \pm 10,2) \%$

Böden

Tab. 4.5.: Ausbeuten der modifizierten Probenvorbereitung für Bodenproben.

Probenbezeichnung	Ausbeute der trockenen Veraschung [%]	Verwendete Desorptionslösung (siehe Abschnitt 4.1.)	Ausbeute der Desorption [%]	Gesamtausbeute [%]
	relative Standardabweichung 2,0 %		relative Standardabweichung 1,5 %	relative Standardabweichung 2,2 %
Turmwiese I	91,8	A	66,6	61,1
Turmwiese II	91,3	B'	57,4	52,4
BN I	86,0	A	66,2	57,0
BN II	64,3	B'	65,2	41,9

4.3. Iodgehalt der Proben

Es wurden zwei Schilddrüsen und zwei Bodenproben mit der RNAA und mit der HPIC auf ihren Gesamtiodgehalt untersucht. Die angegebenen Fehler setzen sich aus dem Fehler der Probenvorbereitung und aus dem Meß- und Kalibrationsfehler der γ -Spektrometrie (bei der RNAA) bzw. aus der Standardabweichung der Kalibrationsgeraden (bei der HPIC) zusammen.

Schilddrüsen

Tab. 4.6.: Gehalt an stabilem Iod in zwei Schilddrüsen, mit RNAA und mit HPIC bestimmt.

Probenben- zeichnung	Verhältnis Frischgewicht / Trocken- gewicht (FG/TG)	Iodgehalt RNAA [mg/kg FG]	Verwendete Desorptions- lösung (siehe Abschnitt 4.1.)	Iodgehalt HPIC [mg/kg FG]	Abweichung des HPIC- Wertes vom RNAA- Referenzwert [%]
8253 I	2,6	1104 ± 30	A	1254 ± 38	+13,6
			B	1297 ± 39	+17,5
8253 II		1205 ± 33	A	1167 ± 35	-3,2
1263	2,7	505 ± 13	B	629 ± 19	+24,6

Böden

Die mit einem Stern gekennzeichneten Daten in den Tab. 4.7. und 4.8. wurden mit freundlicher Genehmigung von Herr Dr. Handl übernommen. Für die Bestimmungen dieser Werte wurden anderen Aliquots verwendet als für die vergleichende HPIC-Bestimmung. Die RNAA-Analysen wurden nach dem in Kapitel 3.3. beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Tab. 4.7.: Gehalt an stabilem Iod in zwei Böden mit RNAA und HPIC (externe Kalibration).

Probenbezeichnung	Iodgehalt RNAA [mg/kg TG]	Verwendete Desorptionslösung (siehe Abschnitt 4.1.)	Iodgehalt HPIC [mg/kg TG] (externe Kalibration)	Abweichung des HPIC-Wertes vom RNAA-Referenzwert [%]
Turmwiese I	(7,14 ± 0,23)*	A	4,93 ± 0,30	-31,0
Turmwiese II		B'	5,75 ± 0,35	-19,5
BN I	(6,02 ± 0,16)*	A	3,40 ± 0,20	-43,5
BN II		B'	3,86 ± 0,23	-35,9

Da die HPIC-Werte bei der externen Kalibration eine systematische Abweichung zu kleineren Werten hin zeigten, wurde für die Proben "BN "I und II noch eine Kalibration durch Standardaddition vorgenommen. Bei den Ansätzen "Turmwiese" I und II war nicht mehr genug Desorptionslösung für die zweite Kalibration vorhanden.

Tab. 4.8.: Gehalt an stabilem Iod mit RNAA und HPIC (Kalibration durch Standardaddition).

Probenbezeichnung	Iodgehalt RNAA [mg/kg TG]	Iodgehalt HPIC [mg/kg TG] (Kalibration durch Standardaddition)	Abweichung des HPIC-Wertes vom RNAA-Referenzwert [%]
BN I	(6,02 ± 0,16)*	4,06 ± 0,4	-32,5
BN II		5,08 ± 0,5	-15,6

4.4. Isotopenzusammensetzung der Proben

In die Berechnung zur Bestimmung des Isotopenverhältnisses $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in den Umweltproben geht sowohl bei der RNAA als auch bei der AMS (wegen der Isotopenverdünnung) der ^{127}I -Gehalt ein. Dies erschwert den Vergleich der Ergebnisse. Die RNAA liefert zwar auch einen absoluten Wert für den ^{129}I -Gehalt; da mit der AMS aber nur Isotopenverhältnisse gemessen werden können, ist keine direkte Gegenüberstellung möglich. Um trotzdem vergleichbare Werte zu erhalten, wurden die Isotopenverhältnisse für beide Methoden einmal auf der Grundlage der RNAA-Daten für den ^{127}I -Gehalt (Tab. 4.9.) und einmal mit den entsprechenden HPIC-Daten (Tab. 4.10.) berechnet. Weil die ^{127}I -Bestimmungen unabhängig von der Ermittlung des ^{129}I -Gehaltes bzw. des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisses erfolgen, entsteht dadurch kein Fehler. Bei der Berechnung der Fehler wurde der Fehler der Probenvorbereitung sowie der Meß- und Kalibrationsfehler der γ -Spektrometrie (bei der RNAA) bzw. der AMS-Messung berücksichtigt.

Tab. 4.9.: Vergleich der Untersuchungsergebnisse für das Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ mit RNAA bzw. AMS auf der Grundlage der RNAA-Werte für ^{127}I .

Probenbezeichnung	Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ mit RNAA [$\cdot 10^{-8}$]	Verwendete Desorptionslösung (siehe Abschnitt 4.1.)	Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ mit AMS [$\cdot 10^{-8}$]	Abweichung des AMS-Wertes vom RNAA-Referenzwert [%]
Schilddrüse 8253 I	$3,51 \pm 0,27$	B	$2,88 \pm 0,17$	-17,9
		A	$2,64 \pm 0,15$	-24,8
Schilddrüse 1263	$1,33 \pm 0,23$	B	$1,65 \pm 0,10$	+24,1
Boden Turmwiese	$85,6 \pm 5,7$	B'	$83,2 \pm 4,8$	-2,8
Boden BN	$2,16 \pm 0,53$	B'	$1,75 \pm 0,10$	-18,9

Tab. 4.10.: Vergleich der Untersuchungsergebnisse für das Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ mit RNAA bzw. AMS auf der Grundlage der HPIC-Werte für Gesamtiod.

Probenbezeichnung	Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ mit RNAA [$\cdot 10^{-8}$]	Verwendete Desorptionslösung (siehe Abschnitt 4.1.)	Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ mit AMS [$\cdot 10^{-8}$]	Abweichung des AMS-Wertes vom RNAA-Referenzwert [%]
Schilddrüse 8253 I	$3,04 \pm 0,23$	B	$2,25 \pm 0,13$	-26,0
		A	$2,53 \pm 0,15$	-16,8
Schilddrüse 1263	$1,37 \pm 0,24$	B	$1,70 \pm 0,10$	+24,1
Boden Turmwiese	$114,5 \pm$	B'	$110,8 \pm 6,4$	-3,2
Boden BN	$2,85 \pm 0,70$	B'	$2,73 \pm 0,16$	-4,2

Tab. 4.11.: Chemikalienblindwerte der Desorptionslösungen A und B und Isotopenverhältnis des zur Isotopenverdünnung verwendeten Merck-Iods, mit der AMS gemessen.

Matrix	Isotopenverhältnis von ausgefälltem Merck-Iod [$\cdot 10^{-13}$]
Desorptionslösung A	$3,7 \pm 1,1$
Desorptionslösung B	$1,6 \pm 1,0$
Keine (Reines Merck Iod als Kaliumiodid)	$2,6 \pm 0,5$

Das Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ aus dem Schilddrüsenaliquot 8253 II wurde nur mit der RNAA bestimmt und mit dem RNAA-Ergebnis für das Aliquot 8253 I derselben Schilddrüse verglichen.

Tab. 4.12.: Vergleich der Ergebnisse der Isotopenverhältnismessung mit RNAA an zwei Aliquots derselben Schilddrüse.

Probenbezeichnung	Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ mit RNAA [*10 ⁻⁸]	Gegenseitige Abweichung [%]
8253 I	$3,51 \pm 0,27$	+27
8253 II	$2,76 \pm 0,29$	-21

4.5. Überprüfung der Iod-129-Standardlösung für die Kalibration der RNAA mit Hilfe der AMS

Bei dem mit Hilfe der AMS bestimmten Wert handelt es sich um den Mittelwert einer Doppelbestimmung. Die Berechnung der Fehler erfolgte anhand der Abwiegefehler bei der Isotopenverdünnung und der Standardabweichung der AMS-Messungen.

Tab. 4.13.: ^{129}I -Gehalt einer ^{129}I -Standardlösung.

Bestimmung des ^{129}I -Gehalts in einer Standardlösung mit AMS [Bq/ml]	Angaben des Herstellers [Bq/ml]	Abweichung [%]
$15,95 \pm 0,76$	$11,12 \pm 0,12$	+ 13,5

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1. Probenvorbereitung

5.1.1. Modifizierung der Probenvorbereitung für die RNAA

Überführung von Iod aus der Probe in wäßrige Lösung

Die hier vorgestellte Probenvorbereitungsmethode, bei der Iod aus der Probe zunächst auf Aktivkohle und von dort in wäßrige Lösung überführt wird, liefert für Schilddrüsen mit $(75,6 \pm 5,1)$ % Iodausbeute in wäßriger Lösung zufriedenstellende Ergebnisse, während bei den Bodenproben die Ausbeuten mit $(53,1 \pm 8,3)$ % deutlich schlechter waren (siehe Tab. 4.3. und Tab. 4.5.). Betrachtet man die Ergebnisse von Adsorption auf die Aktivkohle und Desorption in wäßrige Lösung getrennt, so erkennt man, daß sich die Ausbeuten der Verbrennung für die einzelnen Proben zum Teil stark unterscheiden. Während bei den Schilddrüsen zwischen 80 % und 85 % adsorbiert wurde, waren es bei den Proben Turmwiese I und II 91 % und 92 % und bei den Proben BN I und II schließlich nur 86 % und 64 %. Die Desorptionsraten dagegen waren hauptsächlich von der Iodmenge auf der Aktivkohle abhängig; für die Bodenproben ergaben sich Desorptionsausbeuten von $(63,9 \pm 4,4)$ % während es bei den Schilddrüsen $(83,3 \pm 2,0)$ % waren. Die Ergebnisse der in dieser Arbeit untersuchten Methode für die Überführung von Iod aus einer Umweltprobe in wäßrige Lösung wurden mit den Ergebnissen einer anderen Arbeit [Bi92] verglichen. Dort war ebenfalls das Iod aus Schilddrüsen mit Hilfe der trockenen Veraschung abgetrennt worden; die Verbrennungsgase wurden aber nicht auf Aktivkohle aufgefangen, sondern direkt durch eine wäßrige Absorptionslösung geleitet. Es zeigt sich, daß bei der direkten Methode durchschnittlich etwa 5 % mehr Iod in die wässrige Lösung gelangen (siehe Tab. 4.4.). Ein Vergleich des hier vorgestellten Verfahrens mit der Methode der direkten Absorption in wässriger Lösung ergibt folgendes Bild:

Nachteile der hier vorgestellten Methode:

- Die Ausbeuten liegen etwa 5 % niedriger.
- Der Zeitbedarf ist um mehrere Stunden höher.

Vorteile der hier vorgestellten Methode:

- Die Desorption im geschlossenen System verringert die Gefahr von Verlusten.
- Die Aktivkohlemethode ist mit anderen Aufschlußmethoden kompatibel, z.B. mit saurem Aufschluß oder nasser Veraschung.

Verwendetes Reduktionsmittel

Damit sichergestellt ist, daß sämtliches Iod in der Desorptionslösung als Iodid vorliegt, ist die Zugabe eines Reduktionsmittels nötig. Andernfalls bestünde die Gefahr, daß mit der HPIC zu kleine Werte gefunden würden, da die HPIC mit dem vorhandenen ionenchromatographischen System nur die Spezies Iodid zuverlässig erfassen kann. Auch bei der AMS können Fehler entstehen, wenn durch das Arbeiten ohne Reduktionsmittel in der Probenlösung neben Iodid beispielsweise auch Iodat vorliegt und eine Isotopenverdünnung mit Iodid vorgenommen wird.

Die Anwendung von Hydrogensulfit ist vor allem deshalb vorteilhaft, weil es vor der Ausfällung leicht durch Verkochen entfernt werden kann. Dadurch kann die Ausfällung unter Bedingungen vorgenommen werden, die eine große Ausbeute bei geringer Verunreinigung des Niederschlags ermöglichen. Es sind außerdem stets nur kleine Konzentrationen (0,01 mol/l bzw. 0,001 mol/l) an Hydrogensulfit in der Lösung vorhanden; dadurch ist die Gefahr einer ^{129}I -Kontamination aus Reagenzienverunreinigungen sehr gering. Ein Nachteil der Verwendung von Hydrogensulfit sind die Probleme, die sich dadurch bei der ionenchromatographischen Bestimmung kleiner Iodidkonzentrationen ergeben. Dadurch wird die Steigerung der Desorptionseffektivität der Hydrogensulfit-Desorptionslösung erschwert, da bei der HPIC mit Modifier im Eluenten keine weiteren Erhöhungen der Hydrogensulfitkonzentrationen mehr möglich sind.

Bei der Verwendung von Thiosulfat können bei genügend großen Mengen an auszufällendem Iod zufriedenstellende Ausfällungsausbeuten erzielt werden. Auch kleine Mengen Iodid können neben Thiosulfat in der Desorptionslösung bestimmt werden, da keine Peaküberlagerungen auftreten. Nachteilig ist, daß für die Ausfällung größere Mengen Thiosulfat zugesetzt werden müssen, um Verunreinigungen des Niederschlags durch Sulfid aus zersetztem Silberthiosulfat zu verhindern. Auf diese Weise können ^{129}I -Blindwerte durch Chemikalienverunreinigungen auftreten. Die Desorptionsausbeuten mit der Thiosulfat-Desorptionslösung lassen sich theoretisch steigern, indem mehr Reduktionsmittel eingesetzt wird.

5.1.2. Fehlerbetrachtung für die Probenvorbereitung

Die wichtigste Fehlerquelle bei der Probenvorbereitung besteht in der Verwendung des ^{125}I -Tracers für die Ausbeutebestimmungen.

Das erste Problem ergibt sich daraus, daß für Markierungen verwendete radioaktive Iodpräparate in der Regel aus Kaliumiodid- oder Natriumiodid-Lösungen bestehen. Bei der Verbrennung von Proben kann aber aus verschiedenen chemischen Bindungsformen des Iods in der Probe bzw. im Tracer ein unterschiedliches zeitliches Verhalten resultieren. Besonders stark sollte sich dieser Effekt bei Schilddrüsen auswirken, da das Iod in diesem Probenmaterial, im Gegensatz zum Tracer, organisch gebunden vorliegt. Eine Untersuchung zu dieser Problematik findet sich bei Bittner [Bi92]: Es wurden mehrere Schilddrüsen verascht und die Ausbeuten zeitaufgelöst sowohl mit Hilfe des Tracers ^{125}I als auch mit der NAA über ^{128}I bestimmt. Es konnten im Rahmen der Meßfehler keine Unterschiede zwischen den Ausbeutebestimmungen mit ^{125}I und den NAA-Daten gefunden werden. Diese Untersuchung läßt allerdings keine Aussagen über andere Probenmaterialien, wie beispielsweise Böden oder Gras, zu.

Ein weiteres Problem entsteht dadurch, daß die zur Detektion verwendete Strahlung, die beim Zerfall des ^{125}I ausgesendet wird, sehr niedrige Energien besitzt (γ -Energie mit 35 keV und Röntgenenergien mit 27,2 keV; 27,5 keV; 31,0 keV; 31,7 keV). Bei der Ermittlung der Verbrennungsausbeuten auf der Aktivkohle können Inhomogenitäten in Verteilung und Schichtdicke der Aktivkohlekörnchen eine ungleichmäßige Abschirmung des Tracers bewirken, was sich bei ^{125}I wesentlich stärker bemerkbar macht als bei einem höherenergetischen γ -Strahler mit einem entsprechend kleineren Absorptionskoeffizienten der Fall wäre (der Absorptionskoeffizient nimmt mit steigender Energie der γ -Strahlung bis etwa 3 MeV ab). Durch die Verwendung von ^{131}I als Ausbeutetracer ließe sich der Geometriefehler der Messung verringern. Es müßte dann allerdings eine Überprüfung des ^{129}I -Blindwertes der RNAA vorgenommen werden, da ^{131}I meist durch Beschuß von ^{235}U mit thermischen Neutronen hergestellt wird und dann größere Mengen ^{129}I enthält.

Der Fehler, der bei der Bestimmung der Verbrennungsausbeute auf der Aktivkohle auftritt, wirkt sich nur bei den beiden Böden auf den Methodenvergleich aus, da bei den Schilddrüsenproben für die verschiedenen zu vergleichenden Methoden nur ein Aliquot verbrannt und erst dann die Aktivkohle für die verschiedenen Methoden aufgeteilt wurde.

5.2. Methodenvergleich und Qualitätskontrolle

5.2.1. Bestimmung von stabilem Iod mit RNAA und HPIC

Insgesamt ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen den ^{127}I -Gehalten, die vergleichend mit der RNAA und der HPIC ermittelt wurden (siehe Tab. 4.6., Tab. 4.7. und Tab. 4.8.). Die Ergebnisse besaßen die gleiche Größenordnung, zeigten aber zum Teil größere Abweichungen: Die HPIC lieferte für den Gesamtiodgehalt in Schilddrüsen mit einer Ausnahme (-3 %) stets größere Werte als die RNAA. Die Abweichungen lagen mit +13,6 % und + 24,6 % außerhalb der berechneten Fehler. Bei den Bodenproben waren die HPIC-Werte systematisch kleiner als die RNAA-Werte. Die Unterschiede betragen hier sogar -19,5 % bis -43,5 % und konnten damit ebenfalls nicht auf statistische Fehler zurückgeführt werden.

Eine Erklärung für diese Beobachtung könnte mit den unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Probensorten Schilddrüsen bzw. Böden zusammenhängen und mit einem unterschiedlichen Einfluß dieser Parameter auf die verschiedenen Analysetechniken. Der gravierendste Unterschied zwischen Schilddrüsen und Böden im Hinblick auf die Bestimmung von stabilem Iod ist der Iodgehalt der Proben, der bei Schilddrüsen etwa 1000 mal höher liegt als bei Böden. Dadurch, daß von einer Bodenprobe problemlos 40 g pro Aliquot für die Probenvorbereitung eingesetzt werden können, von einer Schilddrüse aber nur 3 g, findet sich nach der Veraschung auf der Aktivkohle von Schilddrüsen noch etwa 100 mal mehr Iod als auf der Aktivkohle von Böden.

In den Desorptionslösungen der Bodenproben lag die Iodidkonzentration bei etwa 1 ppm, während die Konzentrationen an anderen Ionen zum Teil um mehrere Zehnerpotenzen höher waren. Die Abweichungen, die sich bei der HPIC-Bestimmung der Bodenproben ergeben haben, könnten deshalb dadurch erklärt werden, daß bei kleinen Analyt- und hohen Matrixkonzentrationen bei der HPIC mit Leitfähigkeitsdetektion oft eine Depression der Analytsignale auftritt. Um diese Fehlermöglichkeit zu überprüfen, wurde für die Proben BN I und II eine Kalibration durch Standardaddition vorgenommen. Bei dieser Art der Kalibration liegen sowohl Analyt als auch Standard in der gleichen Matrix vor und es können sämtliche Matrixeffekte außer dem Blindwert erfaßt werden. Mit der Standardaddition ergaben sich größere Werte als mit der externen Kalibration, was einen Hinweis darauf liefert, daß mit der externen Kalibration zu kleine Werte gemessen wurden. Die beiden Ergebnisse, die mit Hilfe der Standardaddition ermittelt wurden, wichen allerdings stark voneinander ab, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß bei der Standardaddition nur zwei Werte für die Kalibration verwendet werden, so daß die Ergebnisse mit einer großen Unsicherheit behaftet sind. Um hier verlässliche

Aussagen zu erhalten, müßte eine Mehrpunkt-Kalibration mit internen Standards und eine Linearitätsprüfung des gesamten für diese Kalibration verwendeten Bereiches vorgenommen werden.

Bei den obigen Betrachtungen wurde vorausgesetzt, daß die mit der RNAA ermittelten Werte den tatsächlichen ^{127}I -Gehalt besser wiedergeben als die Ergebnisse der HPIC. Bei der Auswertung der RNAA-Standards zeigten sich allerdings für die vier jeweils gleichzeitig mit der Probe (und damit unter weitgehend identischen Bedingungen) bestrahlten ^{127}I -Standards zum Teil systematische Abweichungen der auf die Gewichts- und Zeiteinheit bezogenen ^{126}I -Zähl- ausbeuten für unterschiedliche ^{127}I -Mengen im Standard. In Abb. 5.1. sind die auf das Bestrahlungsende zurückgerechneten und auf die Gewichts- und Zeiteinheit bezogenen Zähl- ausbeuten der RNAA-Standards in Abhängigkeit von der ^{127}I -Menge im Standard aufgeführt. Für die Werte bei 0,25 mg eingesetztem ^{127}I wurde der Mittelwert der ^{126}I Zähl- ausbeuten aus den beiden Mix-Standards gebildet. Die einzelnen Werte der beiden Mix-Standards sind am oberen Ende des 0,25-mg Balkens eingezeichnet.

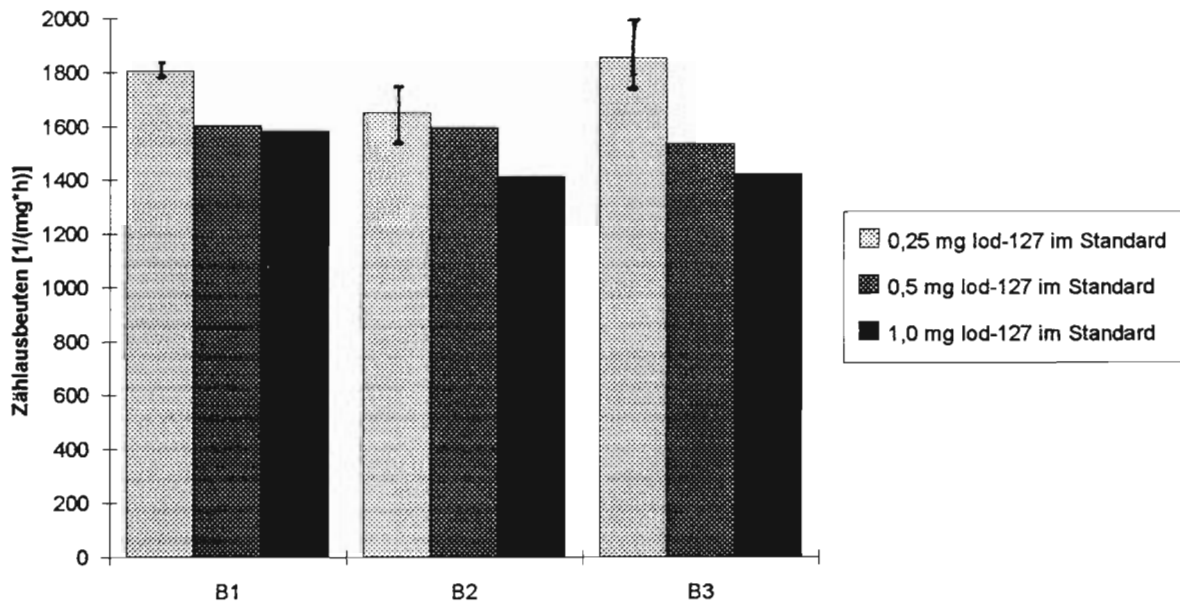


Abb. 5.1.: Normalisierte Zähl- ausbeuten aus drei Bestrahlungsexperimenten an der MHH (in 30 mm Abstand vom Detektor gemessen).

Auf der Grundlage der Standardabweichung der ^{126}I -Zähl- ausbeuten der beiden Mix-Standards wurde eine Signifikanzprüfung für die beobachteten Abweichungen durchgeführt; bei fünf der

sechs Werte zeigten sich mit 75 % bis 95 % Wahrscheinlichkeit signifikante Abweichungen für größere ^{127}I -Mengen im Standard. Die zur statistischen Auswertung verwendeten Tafeln finden sich bei Doerffel [Do87].

Wurde dagegen die Messung der Standards direkt auf dem Detektor durchgeführt, so zeigten die Werte keine systematischen Abweichungen mehr. In Abb. 5.2. sind die entsprechenden ^{126}I -Zählausbeuten für die RNAA-Standards mit unterschiedlichen eingesetzten ^{127}I -Mengen bei Messung direkt auf dem Detektor aufgeführt. Für die Werte bei 0,25 mg eingesetztem Iod wurde der Mittelwert der ^{126}I -Zählausbeuten aus den beiden Mix-Standards gebildet, die neben ^{129}I auch 0,25 mg ^{127}I enthalten. Am oberen Ende des Balkens für den Mittelwert der beiden Mix-Standards sind auch die beiden Einzelwerte eingezeichnet, die bei dieser Meßgeometrie vermutlich durch den größeren Einfluß des Geometriefehlers stark voneinander abweichen. Die beobachtete Meßwertstreuung könnte dazu führen, daß die in Abb. 5.1. gezeigten Unterschiede zwar vorhanden sind, aber nicht mehr erkannt werden können.

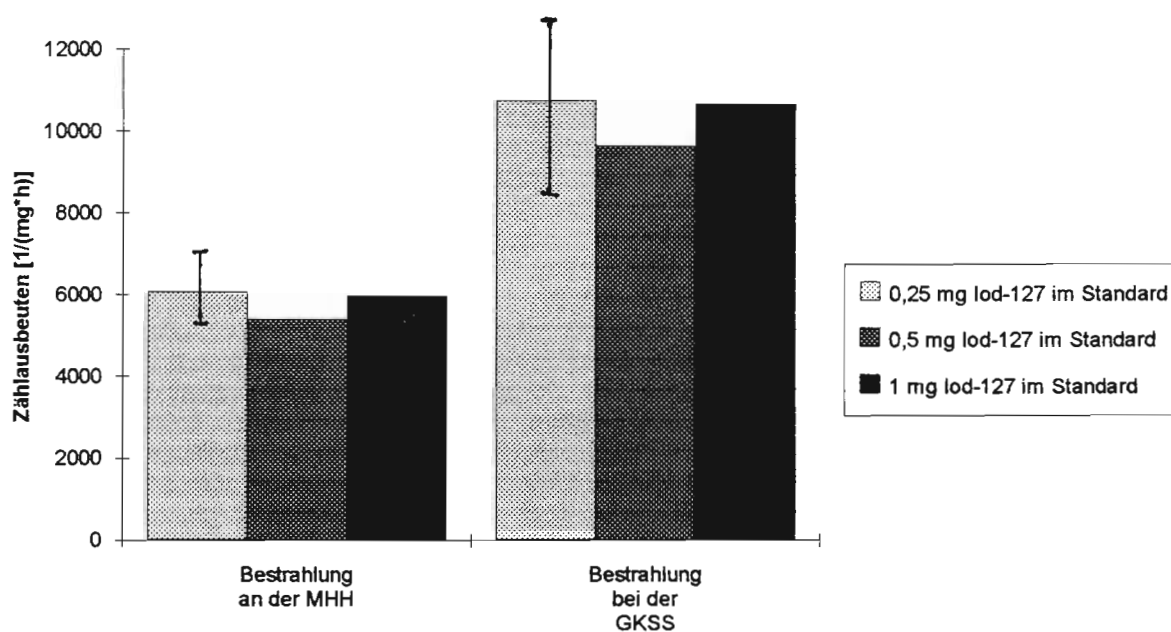


Abb. 5.2.: Normalisierte Zählausbeuten in Abhängigkeit von der ^{127}I -Menge im Standard (direkt auf dem Detektor gemessen).

Die Größe der beobachteten Abweichung hing bei den gemessenen Proben nicht von der Intensität und Dauer der Bestrahlung, sondern nur von der Meßgeometrie ab. Da bei geringen Datenmengen statistische Aussagen aber sehr unsicher sind, wurde zur Untermauerung der

vermuteten systematischen Abweichung eine Datensammlung ausgewertet, die für 52 Proben die normalisierten Zählraten von verschiedenen konzentrierten Standards enthält. Diese Werte sind von Herrn Dr. Handl und Frau Popp gemessen worden und konnten mit freundlicher Genehmigung von Herrn Dr. Handl für die statistische Auswertung verwendet werden. Die Ergebnisse in der Datensammlung lassen sich mit den in dieser Arbeit gemessenen Werten vergleichen, da alle untersuchten Standards in einem Arbeitsgang aus der gleichen Stammlösung hergestellt und die Proben auf demselben Detektor gemessen wurden. Die Standards, die im Reaktor der GKSS bestrahlt worden waren, wurden fast ausschließlich direkt auf dem Detektor gemessen. Hier waren die normalisierten Zählraten der 0,5-mg- und 1,0-mg-Standards mit 90 % Wahrscheinlichkeit signifikant kleiner als die entsprechenden Zählraten der Mix-Standards. Es wurden 22 Datensätze von bei der GKSS bestrahlten Standards verwendet; die relative Abweichung der mittleren normalisierten Zählraten der verschiedenen konzentrierten ^{127}I -Standards vom Mittelwert der normalisierten Zählraten der Mix-Standards ist in Abbildung 5.3. dargestellt.

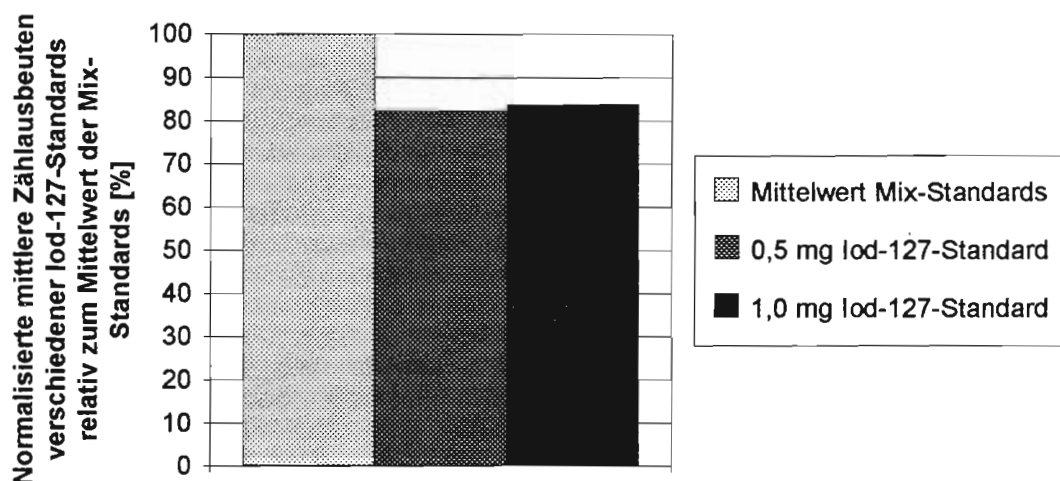


Abb. 5.3.: Normalisierte mittlere Zählraten von verschiedenen konzentrierten ^{127}I -Standards relativ zum Mittelwert der entsprechenden Zählraten der Mix-Standards (0,25 mg ^{127}I). Die Bestrahlung erfolgte im Reaktor der GKSS. Es wurde direkt auf dem Detektor gemessen.

Bei 30 weiteren Bestrahlungsexperimenten, die im Reaktor der MHH durchgeführt worden waren, lieferten die Mix-Standards zwar ebenfalls größere normalisierte Zählraten, die Abweichungen waren aber nicht signifikant.

Eine mögliche Erklärung für die beobachteten Abweichungen ist eine fehlerhafte Totzeitkorrektur, wie sie bei dem verwendeten Vielkanalanalysator ND 66 bei hohen Impulsraten auftritt. Eine Totzeitkorrektur muß dann vorgenommen werden, wenn die Auswerteeinheit die im Detektorkristall erzeugten Impulse nicht mehr in Echtzeit verarbeiten

kann. Bis zu einem gewissen Grad können die ankommenden Signale gespeichert und zu einem späteren Zeitpunkt verarbeitet werden. Ist die Zahl der ankommenden Impulse aber zu groß, so können nicht mehr alle Signale ausgewertet werden und die effektive Zählzählbeute wird kleiner. Die Impulsrate in einer bestrahlten Probe und damit der Totzeitfehler hängt einerseits von der Menge an eingesetztem Material und andererseits vom Zeitabstand zwischen Bestrahlungsende und Meßbeginn ab. Während eine Korrelation zwischen eingesetzter ^{127}I -Menge im Standard und normalisierter Zählzählbeute für die bei der GKSS bestrahlten Proben nachgewiesen wurde (s.o.), konnte kein Zusammenhang zwischen Zeitabstand der Messung vom Bestrahlungsende und normalisierter Zählzählbeute gefunden werden. Möglicherweise sind die zufallsbedingten Schwankungen zu groß, um anhand der geringen Datenmenge einen Effekt zu erkennen. Die Datensammlung, die für die statistische Auswertung der Zählraten verwendet wurde, enthielt keine Angaben über den Tag der Messung, sodaß in dieser Hinsicht keine Aussagen getroffen werden konnten. Die gute Übereinstimmung der Mittelwerte für die 0,5-mg- und die 1,0-mg-Standards, die stets am gleichen Tag gemessen wurden, deutet aber darauf hin, daß auch der Einfluß des Zeitpunkts der Messung relativ zum Bestrahlungsende zu Unstimmigkeiten bei den Standards durch Totzeiteffekte führen kann.

Im Reaktor Geesthacht werden die Proben kürzere Zeit mit einem um den Faktor 10 höheren Neutronenfluß bestrahlt (siehe auch Kapitel 3.3.). Nach Formel (8) führt die Bestrahlung im GKSS-Reaktor zu einer doppelt so großen ^{126}I -Aktivität wie die Bestrahlung an der MHH. Daß nur die in Geesthacht bestrahlten Proben einen signifikanten Unterschied der normalisierten Zählzählbeuten für verschiedene ^{127}I -Mengen im Standard zeigten, spricht für das Vorliegen eines Totzeitfehlers.

Wenn es sich bei der beobachteten Abhängigkeit der normalisierten Zählrate von der ^{127}I -Menge im Standard tatsächlich um einen Totzeiteffekt handelt, können aus den Totzeiten bei den Standards keine Rückschlüsse auf die Totzeiten in der Probe gezogen werden. Die Totzeit hängt nämlich von der Gesamtzahl der pro Zeiteinheit erzeugten Impulse im Detektor und damit von der Anwesenheit weiterer kurzlebiger Nuklide ab. Die γ -Spektren der Standards zeigten zwei intensive γ -Linien bei 1368,0 keV und 1524,3 keV, die in den Spektren der Proben fehlten (siehe Anhang E). Diese Linien, die durch die Anwesenheit von ^{24}Na und ^{42}K und eventuell ^{39}Cl in den bestrahlten Standards verursacht werden, erhöhen die Totzeit der Messung gegenüber der Messung einer Probe mit gleichem ^{127}I -Gehalt. Andererseits sind bei den Bodenproben oft starke ^{82}Br -Signale vorhanden, die bei den Standards und den Schilddrüsenproben sehr klein sind. Die Fehler, die durch den Totzeiteffekt bei der ^{127}I -Bestimmung ent-

stehen, können daher nur ermittelt werden, wenn Totzeitmessungen für alle dazu verwendeten Standards und die Probe bekannt sind. Bei den vorliegenden Ergebnissen war aber nur jeweils die Totzeit für die Probe selbst und für einen der Mix-Standards bekannt. Aus den vorliegenden Daten ließ sich daher lediglich ermitteln, daß die Totzeiten der Proben um den Faktor 3 bis 13 niedriger lagen als die Totzeiten des Mix-Standards. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Iodgehalt in der bestrahlten Probe und Totzeit zeigte sich dabei nicht.

Ein Totzeitfehler könnte für die hohen RNAA-Werte bei der ^{127}I -Bestimmung in den Bodenproben verantwortlich sein, weil durch den geringen Iodgehalt und das Fehlen von Störnuklide, wie sie beim Standard auftreten, geringere Totzeiten und damit höhere effektive Zähl- ausbeuten auftreten. Die zu kleinen Werte für die Schilddrüsenproben können allerdings nicht durch einen Totzeitfehler erklärt werden, weil die Totzeiten der Standards durch mitaktivierte Verunreinigungen in allen beobachteten Fällen mindestens dreimal so groß waren wie die Totzeiten der Proben und sich ein dadurch entstehender Fehler in zu großen RNAA-Ergebnissen für den ^{127}I -Gehalt der Schilddrüsen äußern müßte.

Eine andere Ursache für die beobachteten Abnahme der normalisierten Zähl- ausbeuten der Standards für größere bestrahlte ^{127}I -Mengen könnte ein Selbstabschirmungseffekt des ^{127}I während der Bestrahlung sein, der dazu führt, daß bei größeren ^{127}I -Mengen im Standard effektiv weniger ^{126}I erzeugt wird. Ein solcher Fehler würde die beobachteten Abweichungen der RNAA-Daten von den HPIC-Werten sowohl für Schilddrüsen als auch für Bodenproben erklären. Die systematischen Abweichungen in den Zählraten der Standards können auch durch die Verwendung verschiedenvolumiger Pipetten bei der Herstellung der unterschiedlich konzentrierten Standards entstanden sein.

Ein Problem bei der Kalibration, das nicht näher untersucht wurde, stellen die unterschiedlichen Behältnisse dar, in denen die Standards bzw. die Probe bestrahlt werden. Während die zylinderförmige Probenampulle aus Quarzglas besteht und etwa 10 mm im Durchmesser und 25 mm in der Länge mißt, sind die Polyethylenkapseln für die Standards nur 15 mm lang, konisch und besitzen einen maximalen Durchmesser von 5 mm. Die Bestrahlungsbedingungen von Probe und Standards unterschieden sich daher. Eine ebenfalls nicht berücksichtigte Fehlerquelle ist die unterschiedliche Probengeometrie von Standard und Probe bei der Messung des γ -Spektrums. Die Standards werden in den Polyethylenkapseln gemessen, in denen sie auch bestrahlt wurden. Obwohl durch das Zusammenfalten des Filterpapers mit dem Silberiodidniederschlag eine möglichst ähnliche Geometrie für das Probeniod hergestellt wird, könnten sich Unterschiede bemerkbar machen. Die Fehler, die durch verschiedene Gefäße bei der

Bestrahlung bzw. unterschiedliche Geometrie bei der γ -Messung bei der Kalibration entstehen, sollten unabhängig von der Probensorte zu systematischen Abweichungen führen. Dies konnte zwar nicht beobachtet werden, ist aber auch nicht auszuschließen, da sich möglicherweise mehrere Fehler überlagern.

Die Standards für die RNAA und die HPIC wurden aus verschiedenen Stammlösungen hergestellt. Ein hieraus resultierender Fehler müßte sich in einer systematischen, von der Probensorte unabhängigen Abweichung der mit den verschiedenen Methoden ermittelten Werte handeln, was nicht beobachtet werden konnte.

Neben den reinen Verfahrensfehlern treten noch weitere Fehler auf, die zu Abweichungen zwischen den mit verschiedenen Methoden ermittelten ^{127}I -Gehalten führen können: Bei den Böden spielt der Probenahmefehler wahrscheinlich eine große Rolle, da hier das Iod für die RNAA aus anderen Aliquots stammt als das für die HPIC. Auch der Fehler der Ausbeutebestimmung auf der Aktivkohle, der in Abschnitt 5.1.2 beschrieben ist, kann sich bemerkbar machen. Bei den Schilddrüsen können Fehler bei der Aufteilung der Aktivkohle entstehen, da eventuell Inhomogenitäten in der Iodbelegung der einzelnen Aktivkohlekörner auch durch gründliches Mischen der Aktivkohle nicht ausgeglichen werden. Die nahe beieinander liegenden Werte für die beiden HPIC-Bestimmungen der Schilddrüse Nr. 8253 I legen zwar nahe, daß der Einfluß dieses Fehlers eher gering ist; es liegen aber zu wenig Daten für eine sichere Aussage vor und außerdem blieb ein eventueller Einfluß der unterschiedlichen zugesetzten Reduktionsmittel auf die HPIC-Bestimmung unberücksichtigt.

In der vorangegangenen Diskussion wurde gezeigt, daß sowohl HPIC als auch RNAA für die beobachteten Abweichungen verantwortlich sein können. Eine abschließende Entscheidung, welche der beiden Methoden die richtigen Werte für den ^{127}I -Gehalt der Proben liefert oder ob vielleicht beide Methoden einen systematischen Fehler aufweist, kann nur durch die Untersuchung von Standardreferenzmaterialien mit bekanntem ^{127}I -Gehalt getroffen werden.

5.2.2. Bestimmung des Isotopenverhältnisses Iod-129/Iod-127 mit RNAA und AMS

Ein Vergleich der Werte für das Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$, die mit den verschiedenen Methoden bestimmt worden waren, ergab eine gute Übereinstimmung; bei einigen Proben lag die Abweichung sogar innerhalb des statistischen Fehlers. Die größten Unterschiede zeigten sich bei den Schilddrüsen mit -26 % und +25 %. Die Ergebnisse für die Bodenproben lagen für die unterschiedlichen Methoden näher zusammen, vor allem, wenn die ^{127}I -Werte der HPIC zur Berechnung verwendet wurden (-3,2 % und -4,2 %). Insgesamt konnte keine Systematik in den Abweichungen beobachtet werden.

Um eine Abschätzung für die Streuung der RNAA-Ergebnisse bei der Isotopenverhältnisbestimmung vornehmen zu können, wurden die Isotopenverhältnisse aus zwei Aliquots derselben Schilddrüse bestimmt. Der ^{127}I -Gehalt in diesen Proben kann sich durch Probenahmefehler unterscheiden, die Isotopenzusammensetzung $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ jedoch nicht. Die beobachtete Differenz der Ergebnisse der Isotopenverhältnismessung (siehe Tab. 4.12.), die je nach Bezugspunkt 21 % bzw. 27 % betrug, lag im Bereich der beobachteten Abweichungen zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Methoden. Der beobachtete Unterschied läßt sich nicht durch die bekannten experimentellen Fehler erklären. Obwohl für eine statistisch abgesicherte Aussage zu wenig Daten vorliegen, zeigt dieses Ergebnis, daß wahrscheinlich entweder die ^{129}I -Bestimmung oder die ^{127}I -Bestimmung oder beide Fehler aufweisen, die bei der Fehlerbetrachtung nicht berücksichtigt wurden.

Bei der Bodenprobe BN, die nur wenig Iod mit einem relativ kleinen Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ enthielt, ergaben sich mit der Kombination Isotopenverdünnung-AMS kaum ein Verlust an Genauigkeit gegenüber den anderen Proben, während bei der RNAA an der Bestimmungsgrenze gearbeitet werden mußte: Die 18-Stunden-Messung ergab für ^{130}I nur 600 Impulse über einem Untergrund von 10.000 Impulsen. Bei diesem ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnis liegt der statistische Fehler bei 25 %.

Eine Fehlerquelle, die nur die AMS betrifft, sind Iodverunreinigungen in Chemikalien. So fand beispielsweise Schindlmaier [Sc84] in verschiedenen Reagenzien der Firma Merck (p.a.) Iodmengen im unteren ppb-Bereich. Stammt das Iod in den Chemikalienverunreinigungen aus einer geologischen Lagerstätte, so ist der entstehende Fehler für die Isotopenverhältnisbestimmung in der Regel vernachlässigbar. Andererseits wird der Fehler schnell sehr groß, wenn die Chemikalie mit Umweltiod verunreinigt ist. Bei den Chemikalienblindwerten (Tab. 4.11.) für die AMS zeigten sich nur kleine Abweichungen vom Isotopenverhältnis in reinem Merck-Iod. Meßwertverfälschungen durch Chemikalienblindwerte brauchten daher nicht befürchtet zu werden.

Für die Kalibration der RNAA und der AMS wurden unterschiedliche ^{129}I -Standardlösungen verwendet. Die Standards für die RNAA wurden durch zweimalige Verdünnung einer ^{129}I -Lösung der Firma Amersham und anschließende Zugabe von natürlichem Iod hergestellt. Die Originallösung hatte einen im Jahre 1988 zertifizierten Gehalt an ^{129}I , der durch Flüssigkeitsszintillationsmessung in 4π -Geometrie mit Koinzidenz- und Antikoinzidenzanordnung bestimmt worden war; der angegebene Fehler betrug 1,06 %. Für die Kalibration der AMS wurde eine ^{129}I -Standardlösung vom National Bureau of Standards (NBS) in mehreren Schritten mit natürlichem Iod verdünnt. Zur Überprüfung des ^{129}I -Gehaltes der verdünnten Amersham-Lösung wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Aliquot in mehreren Schritten mit stabilem Iod verdünnt und nach einer Ausfällung als Silberiodid mit der AMS untersucht. Der aus der AMS-Messung errechnete ^{129}I -Gehalt der zur Kalibration der RNAA verwendeten ^{129}I -Standardlösung war 13,5 % größer als der entsprechende aus der Herstellerangabe berechnete Wert (siehe Tab. 4.13.). Dieser Unterschied kann bei korrekter Arbeitsweise nicht allein auf Meß- und Verdünnungsfehler zurückgeführt werden und deutet daher auf unterschiedliche ^{129}I -Gehalte der ^{129}I -Lösungen der verschiedenen Hersteller hin. Für die vergleichende Bestimmung der Umweltproben konnte keine Auswirkung einer solchen Differenz in den ^{129}I -Standardlösungen festgestellt werden, da die Abweichungen unsystematisch und außerdem größer als der zu erwartende Effekt waren.

5.2.3. Vergleich der Methoden

Ein großer Vorteil, den die RNAA gegenüber der HPIC aufweist, ist die hohe Empfindlichkeit dieser Methode. Die HPIC kann aber in dieser Hinsicht noch verbessert werden, indem mit einer Vorkonzentratorsäule oder mit empfindlicheren Detektoren, z.B. einem amperometrischen Detektor, gearbeitet wird. Die RNAA zeichnet sich gegenüber der HPIC auch durch eine fast völlige Blindwertfreiheit aus. Da dieser Punkt für die ^{127}I -Bestimmung weniger entscheidend ist als für die Ermittlung des Isotopenverhältnisses $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ wird er weiter unten beim Vergleich AMS / RNAA näher erläutert.

Die RNAA zeichnet sich ebenso wie die AMS in vielen Fällen durch ein extrem gutes Nachweisvermögen aus. Da bei beiden Methoden völlig verschiedene physikalische Eigenschaften untersucht werden, ergeben sich auch unterschiedliche Probleme bei der Anwendung:

Gegenüber der AMS besitzt die RNAA den Vorteil, daß sie fast völlig blindwertfrei ist. Weil das zur Bestimmung verwendete Nuklid nicht mit dem Analyten identisch ist, sondern erst während der Bestrahlung erzeugt wird, haben anschließende Trägerzugaben oder Verunreini-

gungen der Probe durch Gefäße, Chemikalien oder Arbeitsgeräte keinen Einfluß auf die Messung. Dies gilt allerdings für die Iodbestimmung in Umweltproben, wie sie am ZSR durchgeführt wird, nur eingeschränkt, weil vor der Bestrahlung eine Matrixabtrennung erfolgt, bei der eine geringe Kontaminationsgefahr der Probe besteht. Die AMS mißt im Gegensatz zur RNAA eine Nuklideigenschaft, anhand der keine Unterscheidung zwischen Analyt und bei der Probenbearbeitung hinzugekommener Verunreinigung mehr vorgenommen werden kann. Um die Isotopenzusammensetzung von Iod aus Umweltproben mit der AMS bestimmen zu können, sind mehrere Probenvorbereitungsschritte nötig, bei denen Kontaminationsgefahr besteht. Man kann versuchen, den dadurch entstehenden Blindwert zu erfassen, indem man die gesamte Probenvorbereitung mit einem Iodsalz mit bekanntem, sehr kleinem Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ durchführt. Allerdings kann bei Vorliegen einer Iodverunreinigung mit einem großen ^{129}I -Anteil der Fehler der Isotopenverhältnisbestimmung in der Probe so groß werden, daß quantitative Angaben nicht mehr sinnvoll sind.

Da bei der RNAA durch die Bestrahlung Aktivitäten erzeugt werden, die oft über den Freigrenzen für die Handhabung radioaktiver Stoffe liegen, muß in besonders ausgewiesenen und überwachten Bereichen gearbeitet werden. Dies ist mit einem hohen baulichen Aufwand verbunden. Das Personal, das die bestrahlten Proben bearbeitet, muß zusätzlich für den Umgang mit radioaktiven Stoffen ausgebildet werden. Schließlich müssen Lagermöglichkeiten für den bei der radiochemischen Reinigung anfallenden strahlenden Abfall bestehen, bis dieser abgeklungen ist bzw. einer gesonderten Entsorgung zugeführt werden kann. Die Mehrkosten, die durch die oben aufgeführten Maßnahmen verursacht werden, müssen zusätzlich zu Aufwendungen für Transport, Bestrahlungszeit und Meßequipment berücksichtigt werden. Die chemischen Arbeiten, die für die Isotopenverhältnisbestimmung $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ mit der AMS nötig sind, können dagegen prinzipiell in jedem chemischen Laboratorium durchgeführt werden. Selbst wenn der Zusatz eines radioaktiven Tracers nötig ist, reichen weniger aufwendige Sicherheitsvorkehrungen aus. Mit der AMS ist außerdem bei gleichem personellen Aufwand ein höherer Probendurchsatz möglich.

Bei der Iodanalytik ist die AMS der RNAA bezüglich der Bestimmungsgrenzen überlegen. Es können kleinere Isotopenverhältnisse als mit der RNAA gemessen werden (siehe Kapitel 1.4.2.). Die AMS kann in Kombination mit einer Isotopenverdünnung auch sehr kleine absolute ^{129}I -Mengen noch empfindlich nachweisen, die für die RNAA bereits an der Bestimmungsgrenze oder darunter liegen. Ein Beispiel hierfür ist die in dieser Arbeit durchgeführte Isotopenverhältnisbestimmung von Iod aus einer Bodenprobe mit sehr geringem absolutem ^{129}I -Gehalt.

5.3. Einordnung der Umweltproben

Die ermittelten Iodgehalte in den Rinderschilddrüsen liegen mit 0,5 bis 1,3 g pro kg Frischgewicht im Rahmen der Ergebnisse, die in der Literatur zu finden sind [z.B. Au85, Ha90a, Ha93]. Die Isotopenverhältnisse $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$, die zwischen $1,3 \cdot 10^{-8}$ und $3,5 \cdot 10^{-8}$ lagen, entsprechen den durchschnittlichen Werten, die heute in Mitteleuropa hauptsächlich aufgrund der Atomwaffenversuche in den 50er Jahren vorkommen. Zusätzliche Belastungen, wie sie beispielsweise in der Nähe von Wiederaufarbeitungsanlagen oder havarierten Kernkraftwerken auftreten, würden zu höheren Isotopenverhältnissen führen (siehe Einleitung). Das Futter der Rinder, deren Schilddrüsen in dieser Arbeit untersucht wurden, stammt also aus einem Gebiet, in dem solche Zusatzbelastungen keine Rolle spielen.

Die Böden weisen im Vergleich mit Daten aus [Mu86] und [Ha90a] einen niedrigen bis mittleren Iodgehalt auf, je nachdem, welche der verwendeten Methoden RNAA und HPIC die besseren Werte geliefert hat. Das Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ im Boden BN liegt mit etwa $2 \cdot 10^{-8}$, ebenso wie die Werte bei den Schilddrüsen, im Bereich des in Mitteleuropa normalen Umweltniveaus. Der Boden Turmwiese weist einen etwa 50 mal höheren Anteil an ^{129}I auf; dies läßt sich dadurch erklären, daß es sich hier um einen zu Forschungszwecken mit ^{129}I beaufschlagten Boden handelt. Im Verhältnis zur ^{129}I -Aktivität, die vor bereits 10 Jahren auf den Boden aufgegeben wurde (siehe Probenahme), ist der Wert des Isotopenverhältnisses in der Probe, die aus 40-50 cm Tiefe stammt, relativ klein. Der Grund dafür ist darin zu suchen, daß das Iod sich nur sehr langsam aus den oberen Bodenschichten nach unten verlagert (siehe Einleitung). Die Isotopenverhältnisse in den weiter oben liegenden Bodenschichten sind dementsprechend wesentlich höher [Ha94].

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden vergleichende Bestimmungen des Gehaltes an stabilem Iod und der Isotopenzusammensetzung $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in Umweltproben mit jeweils zwei unabhängigen Methoden durchgeführt. Die radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA), die am ZSR seit mehreren Jahren erfolgreich eingesetzt wird, diente dabei als Referenzmethode sowohl für die Gesamtiodbestimmung mit der Ionenaustauschchromatographie (HPIC) als auch für die Bestimmung des Isotopenverhältnisses $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ mit der Beschleunigermassenspektrometrie (AMS).

Die HPIC und die AMS-Probenvorbereitung waren am ZSR noch nicht durchgeführt worden, so daß die speziell auf die RNAA zugeschnittene Probenvorbereitung von Umweltproben für die neu eingeführten Analysetechniken modifiziert werden mußte. Es wurden zwei Varianten für ein Verfahren entwickelt, das sich weitgehend an der bisherigen Methode orientierte. Dadurch konnte der erste Schritt der Probenvorbereitung, die trockene Veraschung des Probenmaterials mit Adsorption des Iods auf Aktivkohle, noch für alle Analysetechniken zusammen ausgeführt werden. Die Aktivkohle wurde dann nach gründlicher Durchmischung für die verschiedenen Analysetechniken weiterverwendet. Da auf diese Weise stets Iod aus demselben Probenaliquot vergleichend untersucht wurde, konnten Probenahmefehler kaum zur Differenz der Ergebnisse mit den unterschiedlichen Methoden beitragen. Es wurden Ansätze zur Optimierung der Iodausbeute bei der modifizierten Probenvorbereitung entwickelt.

Bei den bearbeiteten Umweltproben handelte es sich um zwei Rinderschilddrüsen und zwei Bodenproben, von denen jeweils mehrere Aliquots untersucht wurden. Der Vergleich der ermittelten Ergebnisse für ^{127}I -Gehalt mit der RNAA bzw. der HPIC ergab unterschiedliche systematische Abweichungen für die verschiedenen Probesorten (Boden bzw. Schilddrüse). Es wurden verschiedene Fehlermöglichkeiten untersucht; die letztendliche Entscheidung, welche der Methoden die kleinere systematische Abweichung zeigt, soll durch die Untersuchung von Standardmaterial mit bekanntem ^{127}I -Gehalt herbeigeführt werden.

Die Isotopenverhältnisse $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$, die mit den Methoden RNAA bzw. AMS bestimmt wurden, zeigten zwar keine systematischen Unterschiede, dafür wichen die AMS-Werte um bis zu 26 % in beide Richtungen von den RNAA-Ergebnissen ab. Die Ursachen für die beobachteten Diskrepanzen könnten dabei auch bei der RNAA liegen, da sich bei einer Isotopenverhältnisbestimmung an zwei Aliquots derselben Schilddrüse mit dieser Methode eine Differenz von 25 % ergab. Es müßten aber noch mehr vergleichende Messungen dieser Art, auch mit der AMS,

durchgeführt werden, um eine statistisch abgesicherte Aussage über die Präzision der Methoden treffen zu können.

Die ^{129}I -Standardlösung von der Firma Amersham, aus der die Standards für die RNAA hergestellt werden, wurde mit der AMS untersucht. Es ergab sich eine Differenz von 13,5 % zu den Angaben des Herstellers. Dieses Ergebnis ist nicht allein mit den bekannten Verfahrensfehlern zu erklären. Für die Auswertung der AMS-Messungen wurde ein Standard verwendet, der durch Isotopenverdünnung einer ^{129}I -Standardlösung von einem anderen Hersteller angefertigt wird. Die beobachtete Differenz ist wahrscheinlich entweder auf unterschiedliche ^{129}I -Gehalte der ^{129}I -Originallösungen der verschiedenen Hersteller oder auf Unterschiede bei der Verdünnung und Weiterbehandlung dieser Lösungen zurückzuführen.

Es wurde gezeigt, daß mit der AMS sehr kleine Mengen ^{129}I , die bei der RNAA bereits an der Bestimmungsgrenze liegen, noch präzise nachgewiesen werden können, wenn die Möglichkeit einer Isotopenverdünnung besteht. Diese hohe Nachweisempfindlichkeit zusammen mit der Möglichkeit eines hohen Probendurchsatzes macht die AMS zu einer attraktiven Alternativmethode zur RNAA. Da allerdings im Vergleich zur RNAA eine höhere ^{129}I -Kontaminationsgefahr während der Probenvorbehandlung besteht, ist bei der AMS stets eine zusätzliche Messung von Reagenzienblindwerten erforderlich.

7. Literatur

- [An78] T.J. Anderson
Methodology for determination of environmental ^{129}I and ^{99}Tc
Conf. of the Am. Soc. for Testing and Materials on Effluent Monitoring in
Environm. Rad. Surveillance (1987) Johnson, Vermont
- [Au85] D.C. Aumann, F. Buheitl, H. Faleschini, L. Friedmann und G. Müllen
Health Phys. 49 (1985), 495
- [Au87] D.C. Aumann, F. Buheitl, J. Hauschild, E. Robens und H. Wershofen
Chemical and nuclear interferences in neutron activation of ^{129}I and ^{127}I in
environmental samples
J. Radioanal. Nucl. Chem. 109 (1987), 261
- [Bi92] U. Bittner
Über radiometrische und nicht-radiometrische Bestimmungsverfahren für die
umweltrelevanten Radionuklide ^{129}I und ^{90}Sr
Dissertation, München, (1992)
- [Bo79] H.J. Bowen
Environmental chemistry of the elements
Academic press, London, (1979)
- [Bo82] H. Bonka
Strahlenexposition durch radioaktive Emissionen aus kerntechnischen Anlagen
im Normalbetrieb
Verlag TÜV Rheinland, Köln, (1982)
- [Bo85] T.E. Boothe, A.M. Emran, R.D. Finn, P.J. Kothari und M.M. Vora
Chromatography of radiolabelled anions using reversed-phase liquid
chromatographic columns
J. Chromatogr. 333 (1985), 269
- [Br89] F.P. Brauer
Measurement methods for low-level ^{129}I determinations
PNL-SA-16788, (1989)
- [Bu86] O. Buresch, W. Hönle und H.G. v. Schnering
Quantitative Bestimmung von Iod mittels ICP-AES in anorganischer und
organischer Matrix
Fresenius Z. Anal. Chem. 325 (1986), 607
- [De88] L. Devell
Characteristics of the Chernobyl release and fallout of potential generic
interest to severe accident analysis
To be presented at the American Chemical Society Symposium on Nuclear
Reactor Severe Accident Chemistry, Toronto, Canada, June 7-11, 1988
- [Di86] DIONEX Applikationsbericht 7/86/5
(1986)

- [Di87] DIONEX Applikationsbericht 4/87/6
(1987)
- [Di92] Operators manual
DX-100 ion chromatograph with SRS control
DIONEX Corporation, (1992)
- [Do87] K. Doerffel
Statistik in der analytischen Chemie
VCH, Weinheim, (1987)
- [El80] D. Elmore, H.E. Gove, R. Ferraro, L.R. Kilius, H.W. Lee, K.H. Chang, R.P. Beukens, A.E. Litherland, C.J. Russo, M.T. Murell und R.C. Finkel
Determination of ^{129}I using tandem accelerator mass spectrometry
Nature 286 (1980), 138
- [Fe86] U. Fehn
Geophys. Res. Lett. 13 (1986), 137
- [Fe87] U. Fehn, S. Tullai, R.D.T. Teng, D. Elmore und P.W. Kubik
Determination of ^{129}I in heavy residues of two crude oils
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B29 (1987), 380
- [Fe90] U. Fehn, S. Tullai-Fitzpatrick, R.T.D Teng, H.E. Gove, P.W. Kubik,
P. Sharma und D. Elmore
Dating of oil field brines using ^{129}I
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B52 (1990), 446
- [Ge51] L.E. Gendenin und R.P. Metcalf
Radiochemical studies: The fission products
National nuclear series, book 3, MacGraw Hill, New, York (1951)
- [Gr87] Gesellschaft für Reaktorsicherheit
Neuere Erkenntnisse zum Unfall im Kernkraftwerk Tschernobyl
GRS-S-40, (1987)
- [Gr90] N.N. Greenwood und A. Earnshaw
Chemie der Elemente
VCH, Weinheim, (1990)
- [Ha87] J. Handl und A. Pfau
Feed-milk transfer of fission products following the Chernobyl accident
Atomenergie Kerntechnik 49 (1987), 171
- [Ha90a] J. Handl, A. Pfau und F.W. Huth
Measurements of ^{129}I in human and bovine thyroids in europe - transfer of
 ^{129}I into the food chain
Health Phys. 58 (1990), 609
- [Ha90b] J. Handl und D. Jakob
Jahresbericht 1990 des Niedersächsischen Instituts für Radioökologie an der
Universität Hannover

- [Ha93] J. Handl, E. Oliver, D. Jakob, K.J. Johanson und P. Schuller
Biospheric ^{129}I concentrations in the pre-nuclear and nuclear age
Health Phys. 65 (1993), 265
- [He85] K. Henrichs, U. Elsasser und C. Schotola
Dosisfaktoren für Inhalation oder Ingestion von Radionuklidverbindungen
ISH-Heft 78-81, (1985)
- [Ho85] A.F. Hollemann und E. Wiberg
Lehrbuch der anorganischen Chemie
deGruyter, Berlin, (1985)
- [Ho87] W. Holak
Determination of Iodine in foods by cathodic stripping voltammetry
Anal. Chem. 59 (1987), 2218
- [Ia94] IAEA-Report 1994
Thyroid cancer in children exposed to radioactive fallout from Chernobyl
Annex III, D65
Vienna, (1994)
- [Ja80] G. Jander und E. Blasius
Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum
S. Hirzel Verlag, Stuttgart, (1980)
- [Ja94] D. Jakob
Persönliche Mitteilung, (1994)
- [Ka92] V.S. Kazakov, E.P. Demedchik und L.N. Asthakova
K. Baverstock, B. Egloff, A. Pinchera, C. Ruchti und D. Williams
Thyroid cancer after Chernobyl
Nature 359 (1992), 21
- [Ke77] C. Keller
Vorkommen und Radioökologie des langlebigen Isotops Iod 129
Naturw. Rdsch. 30 (1977), 293
- [Ke83a] C. Keller
Radioiod in Kerntechnik und Nuklearmedizin
Teil I: Bedeutung in der Kerntechnik
Chemikerzeitung. 107 (1983), 145
- [Ke83b] C. Keller
Radioiod in Kerntechnik und Nuklearmedizin
Teil II: Verwendung in der Nuklearmedizin
Chemikerzeitung. 107 (1983), 6
- [Kl82] J. de Kleijn
Simple, sensitive and simultaneous determination of some selected inorganic
anions by High-performance-liquid-chromatographie
Analyst 107 (1982), 223

- [Ko81] D.C. Kocher
On the long-term behaviour of Iodine-129 in the terrestrial environment
IAEA-SM-257/56 (1981)
- [Kr85] V. Krivan
Neutronenaktivierungsanalyse
Analytikertaschenbuch Band 5, Hrsg. W. Fresenius, H. Günzler, W. Huber, I. Lüderwald, G. Tölg und H. Wisser, Springer Verlag, (1985)
- [Le84] S.H. Lee und L.R. Field
Postcolumn fluorescence detection of Nitrite, Nitrate, Thiosulfate, and Iodide anions in High-Performance Liquid Chromatography
Anal. Chem. 56 (1984), 2647
- [Li91] K.H. Lieser
Einführung in die Kernchemie
VCH, Weinheim, (1991)
- [Ma63] H.V. Malmstadt und T.P. Hadjiioannou
Ultramicrodetermination of Iodine by a rapid automatic reaction-rate method
Anal. Chem. 13 (1963), 2157
- [Me85] T. Meguro, N. Torikai, N. Watanabe und I. Tomizuka
Application of the Dubinin-Radushkevich equation to Iodine adsorption by activated carbons from aqueous solution
Carbon 23 (1985), 137
- [Mi63] Y. Miyake und S. Tsunogai
Evaporation of Iodine from the ocean
J. Geophys. Res. 68 (1963), 3989
- [Mo88] W. Morell und K.H. Neeb
Behaviour of fission product iodine under severe accident conditions
Kerntechnik 53 (1988), 69
- [Mü86] G.O. Müller
Lehrbuch der angewandten Chemie, Band I
S. Hirzel-Verlag, Leipzig, (1986)
- [Mu86] Y. Muramatsu und Y. Ohmomo
Iodine-129 and Iodine-127 in environmental samples collected from Tokaimura/Ibaraki, Japan
The Science of the Total Environment 48 (1986), 33
- [Ne90] K.H. Neeb
Fission Product Chemistry in Postulated Severe Reactor Accidents
Radiochimica Acta 51 (1990), 127
- [Nk81] W. Seelmann, G. Pfennig, H. Münzel und H. Klewe-Nebenius
Nuklidkarte
Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1981

- [Pa85] D.A. Palmer, R.W. Ramette und R.E. Mesmer
The Hydrolysis of Iodine: Equilibria at high temperatures
J. Nucl. Mat. 130 (1985), 280
- [Rö87] Römpps
Chemielexikon
Frankh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, (1987)
- [Sc84] W. Schindlmaier
Entwicklung einer massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse zur Iodspurenbestimmung und ihre Anwendung auf Lebensmittelproben
Dissertation, Regensburg, (1984)
- [Sc91] G. Schwedt und W. Waizenegger
Probenvorbereitung zur ionen-chromatographischen Analyse von Iod in Lebensmitteln
LaborPraxis (1991), 127
- [Se77] A. Seidel
Verhalten radioaktiver kerntechnischer Schadstoffe im Organismus
Chemikerzeitung 101 (1977), 248
- [Sm75] H. Small, T.S. Stevens und W.C. Baumann
Anal. Chem. 47 (1975), 1801
- [So73] J.K. Soldat, F.P. Baurer, J.F. Cline, J.E. Fager, B. Klepper, W.H. Rickard, B.E. Vaughan und D.G. Watson
Interim report Battelle Pacific Northwest Laboratories report BNWL-1783 (1973)
- [St62] M.H. Studier, C. Postmus, jr., J. Mech, R.R. Walters und E.N. Sloth
The Use of I-129 as an Isotopic Tracer and its Determination along with normal I-127 by Neutron Activation-The Isolation of Iodine from a Variety of Materials
J. Inorg. Nucl. Chem. 24 (1962), 755
- [Su84] M. Suter, R. Balzer, G. Bohnani und W. Wölfl
A fast beam pulsing system for isotope ratio measurements
Nucl. Instr. Meth. B5 (1984), 242
- [Un77] E.J. Underwood
Trace elements in Human and Animal Nutrition
Academic Press, New York, (1977)
- [Us86] USSR State Committee on the Utilisation of Atomic Energy
The accident at the Chernobyl nuclear power plant and its consequences
Working document for the IAEA Post-Accident Review Meeting (draft), Vienna, (1986)

-
- [Va88] L.H. Vaas und B.C.J. Zoeteman (Hrsg.)
Report on the post Chernobyl supplementary monitoring programme
Coordinating committee for the monitoring of radioactivity and xenobiotic
substances (CCRX), (1988)
- [Wa94] M.J.M. Wagner
Persönliche Mitteilung, (1994)
- [We91] J. Weiß
Ionenchromatographie
VCH, Weinheim, (1991)
- [Wö87] W. Wölfl
Advances in Accelerator Mass Spectrometry
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B29 (1987), 1

Anhang A: Symbole und Abkürzungen

A	Aktivität, Massenzahl
A_G	Atommasse
A_S	spezifische Aktivität
AMS	Beschleunigermassenspektrometrie
Bq	Bequerel
\dot{D}	Dosisleistung
FG	Frischgewicht
Φ	Teilchenflußdichte
HPIC	High Performance Liquid Chromatography (Ionenaustauschchromatographie)
HWZ	Halbwertszeit
λ	Zerfallskonstante
m	Masse
n	Neutron
N	Teilchenzahl
N_1	Loschmidtsche Konstante (Avogadrokonstante)
p	Proton
pHBN	p-Hydroxybenzonnitril
ppb	parts per billion (bedeutet: $\mu\text{g}/\text{kg}$)
ppm	parts per million (bedeutet: mg/kg)
ppt	parts per trillion (bedeutet: ng/kg)
RNAA	radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse
σ	Wirkungsquerschnitt
SD	Standardabweichung
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
TG	Trockengewicht
X	Targetkern
Z	Kernladungszahl

Anhang B: Verwendete Chemikalien

Aldrich Natriumpyrosulfit A.C.S.

Fluka Calciumhypochlorit pract.

Fluka Natriumthiosulfat p.a.

Janssen Chimica p-Cyanophenol (p-Hydroxybenzonitril) 99%

Merck Aktivkohle 0,5-1,0 mm (18-35 mesh) für die Gaschromatographie

Merck Chloroform p.a.

Merck Hydroxylammoniumchlorid p.a.

Merck Kaliumbromid suprapur

Merck Kaliumiodid p.a.

Merck Natriumcarbonat p.a.

Merck Natriumhydrogencarbonat p.a.

Merck Natriumhydroxid p.a.

Merck Natriumnitrit p.a.

Merck Salpetersäure min. 65 % p.a.

Merck Schwefelsäure 95-97% p.a.

Merck Silbernitrat p.a.

Amersham Iod-125 (als Natriumiodidlösung), die Originallösung (5 ml; Gesamtaktivität 37 MBq) wurde auf etwa 100 ml aufgefüllt.

Amersham Iod-129-Lösung, die Originallösung (Masse 5,0921 g; Dichte 1,025 g/ml) enthielt insgesamt 22,2 kBq Iod-129 und hatte folgende chemische Zusammensetzung: 7,5 mg/ml Iod (als Natriumiodid), 21 mg/ml Natriumsulfit, 6,5 mg/ml Natriumchlorid und 1 mg/ml Formaldehyd. Diese Originallösung wurde auf 2000 ml verdünnt.

Für die Isotopenverdünnung wurde Kaliumiodid p.a. der Firma Merck mit der Chargennummer 338 B 35043 verwendet.

Anhang C: Radiochemische Reinigung von Iod nach der Bestrahlung (nach [Ge51])

Die Quarzampulle mit dem bestrahlten Iod wird in Aceton von anhaftenden mitaktivierten Verunreinigungen befreit. In eine Ampullen-Aufbrechapparatur werden folgende Reagenzien gegeben:

- 0,2 ml 1m NaHSO₃
- 0,5 ml Kbr (10 mg/ml)
- 3 ml KI (10 mg/ml)
- 2 ml entionisiertes H₂O

Das Reduktionsmittel dient zur Reduktion von elementarem Iod. Kaliumiodid und Kaliumbromid werden als Träger zugesetzt. Die Quarzampulle wird in die Aufbrechapparatur gegeben und diese wird zugeschraubt. Die Ampulle wird durch Zudrehen des Stempels aufgebrochen. Nachdem dem Zurückdrehen des Stempels in seine Ausgangsposition wird die Apparatur geschüttelt. Die Apparatur wird nun geöffnet und der Inhalt durch Quarzwolle in ein Becherglas gespült. Es wird mit 80 ml entionisiertem H₂O nachgespült und anschließend 3 Tropfen H₂SO₄ dazugegeben. Unter Rühren wird bei ~200° C auf einer Heizplatte auf etwa 35 ml eingedampft.

Isotopenäquilibrierung und ²⁴Na-Abtrennung:

Die Lösung wird von der Heizplatte genommen und 10 min. zum Abkühlen stengelassen. Daraufhin wird sie in einen Scheidetrichter überführt, und es werden folgende Reagenzien zugegeben:

- 1 ml NaOH (2 mol/l)
- 2 ml Ca(CLO)₂ (5%)

Die Mischung wird geschüttelt, wobei es wichtig ist, zwischendurch zu entlüften, und dann 10 min. zum Abkühlen stengelassen. Das Iod wird aus der wäßrigen Phase ausgeschüttelt, indem nacheinander

- 1ml HNO₃ (1:1)
- 3 ml CHCl₃
- 2 ml HNO₃ (1:1)
- 10 ml CHCl₃
- 3 ml [NH₂OH]HCl (1 mol/l)

zugegeben und gemischt wird. Die Chloroformphase wird in ein Becherglas überführt.

Der Vorgang wird mit

- 6 ml CHCl₃
- 1,5 ml [NH₂OH]HCl (1 mol/l)

wiederholt. Die Chloroformphase wird mit der organischen Phase aus dem ersten Extraktionsschritt vereinigt.

Zuletzt wird nochmals mit

- 3 ml CHCl_3

ausgeschüttelt und die organische Phase zu den Chloroformlösungen aus den ersten beiden Extraktionsschritten gegeben. Die wäßrige Phase, die die ^{24}Na -Aktivität enthält, wird zum aktiven wäßrigen Abfall gegeben. Der Scheidetrichter wird mit entionisiertem Wasser gründlich nachgespült. Die organische Phase wird in den Scheidetrichter überführt und es werden

- 20 ml entionisiertes H_2O

- 0,3 ml NaHSO_3 (1 mol/l)

zugegeben. Falls keine Entfärbung auftritt, wird nochmals 0,1 ml NaHSO_3 (1m) zugegeben.

Die organische Phase wird abgetrennt und verworfen.

Bromabtrennung:

Zu der wäßrigen Phase wird

- 1 ml HNO_3 (6 mol/l)

- 4 ml KBr -Lsg. (10 mg/ml)

- 0,2 ml NaNO_2 (1 mol/l)

- 12 ml ChCl_3

zugegeben und geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und in ein Becherglas überführt. Der Schritt wird noch einmal mit

- 6ml CHCl_3

- 0,1 ml NaNO_2 (1 mol/l)

und einmal mit

- 3 ml CHCl_3

wiederholt, wobei wiederum die organischen Phasen vereinigt werden. Die wäßrige Phase, die den Hauptteil der ^{82}Br -Aktivität enthält, wird verworfen. Die organische Phase wird in den Scheidetrichter überführt und es erfolgt eine Zugabe von

- 20 ml entionisiertes H_2O

- 0,3 ml NaHSO_3 (1 mol/l)

Falls keine Entfärbung auftritt, wird nochmals 0,1 ml NaHSO_3 (1m) zugegeben.

Die organische Phase wird abgetrennt und verworfen. Die wäßrige Phase wird auf ^{82}Br -Restaktivität kontrolliert (γ -Linie bei 555 keV). Ist die Restaktivität an ^{82}Br zu hoch, so muß eine weitere Bromabtrennung angeschlossen werden (siehe unter "Weitere Bromabtrennung"), ansonsten werden 2 ml KI -Lösung (10 mg/ml) zugegeben und ausgefällt (siehe "Ausfällung").

Weitere Bromabtrennung:

Es werden

- 1 ml HNO_3 (6 mol/l)

- 4 ml KBr -Lsg (10 mg/ml)

- 2 ml KI -Lsg (10 mg/ml)

- 0,3 ml NaNO_2 (1 mol/l)

- 12 ml CHCl_3

zu der wäßrigen Lösung zugefügt, anschließend wird geschüttelt und die organische Phase in einem Becherglas gesammelt. Dieser Vorgang wird mit

- 6 ml CHCl_3

- 0,1 ml NaNO_2 (1 mol/l)

und mit

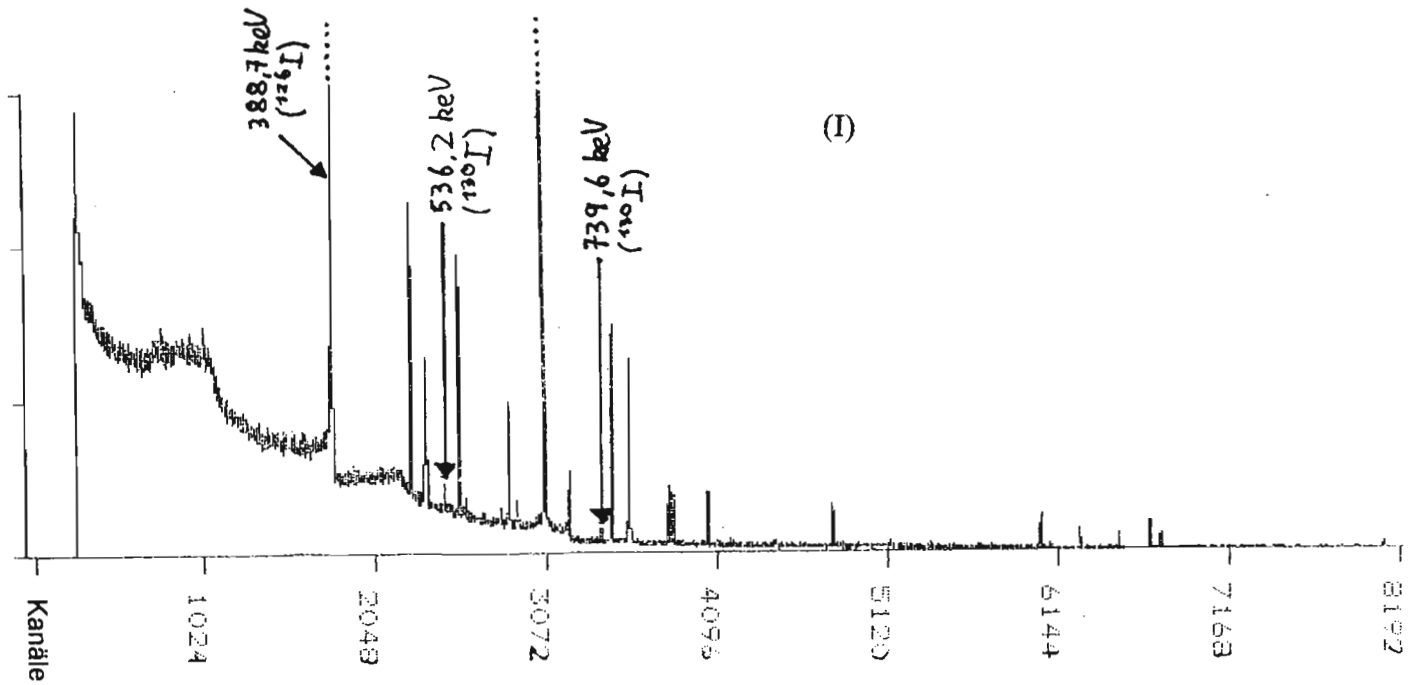
- 3 ml CHCl_3

wiederholt, wobei die organischen Phasen wiederum gesammelt werden. Die wäßrige Phase wird verworfen. Ist die ^{82}Br -Restaktivität immer noch zu hoch, wird die weitere Bromabtrennung wiederholt. Ansonsten kann zur Ausfällung übergegangen werden.

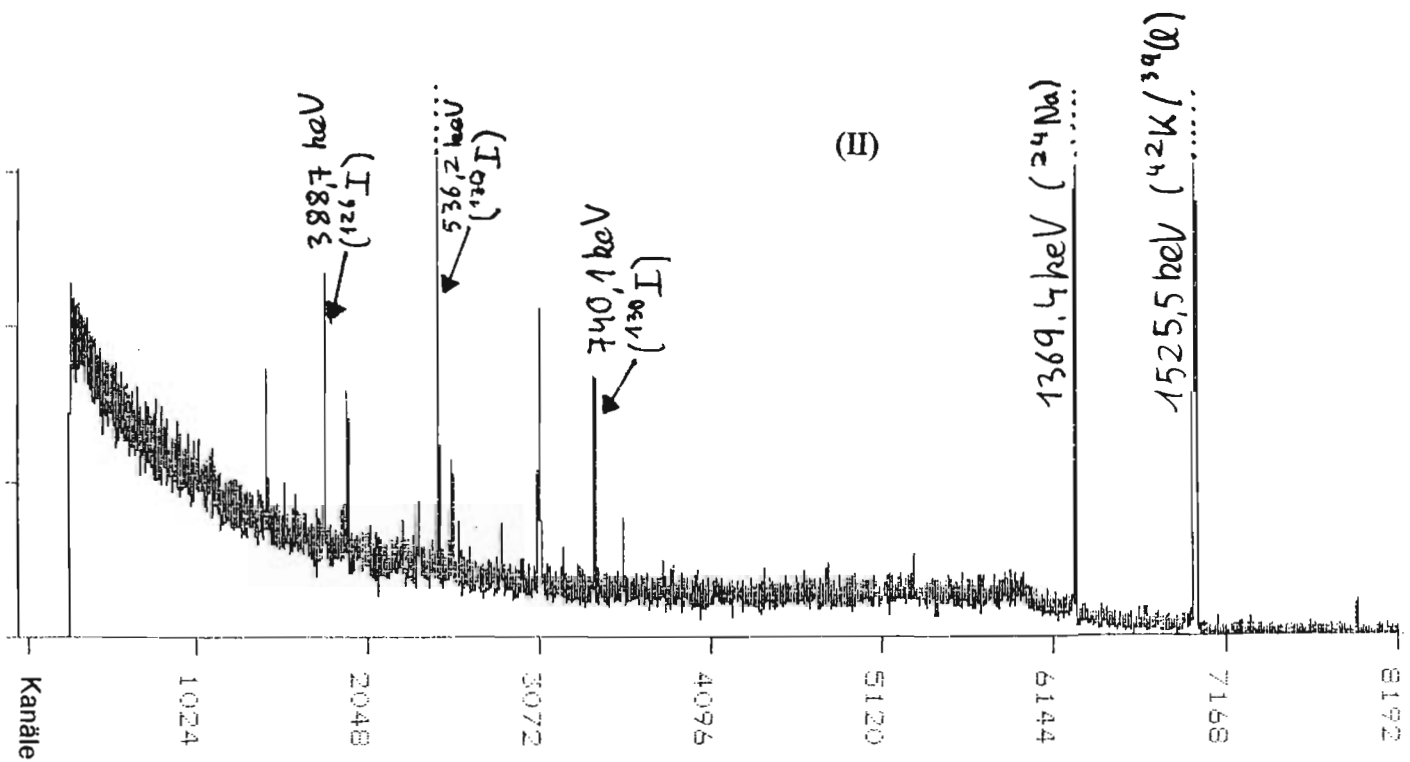
Ausfällung:

Die wäßrige Phase wird in ein Becherglas überführt. Es werden 0,5 ml HNO_3 (6 mol/l) zugegeben und 5 min. auf einer Heizplatte bei $\sim 150^\circ \text{C}$ gekocht. Anschließend wird die Lösung von der Heizplatte genommen und das Iodid durch Zusatz von 6 ml AgNO_3 -Lösung (0,1 mol/l) ausgefällt. Der Niederschlag wird mit einem Blauband-Rundfilter abgenutscht. Das Filterpapier mit dem AgI -Niederschlag wird so zusammengefaltet, daß die Form den Kapseln ähnelt, in denen die Standards bestrahlt und gemessen werden.

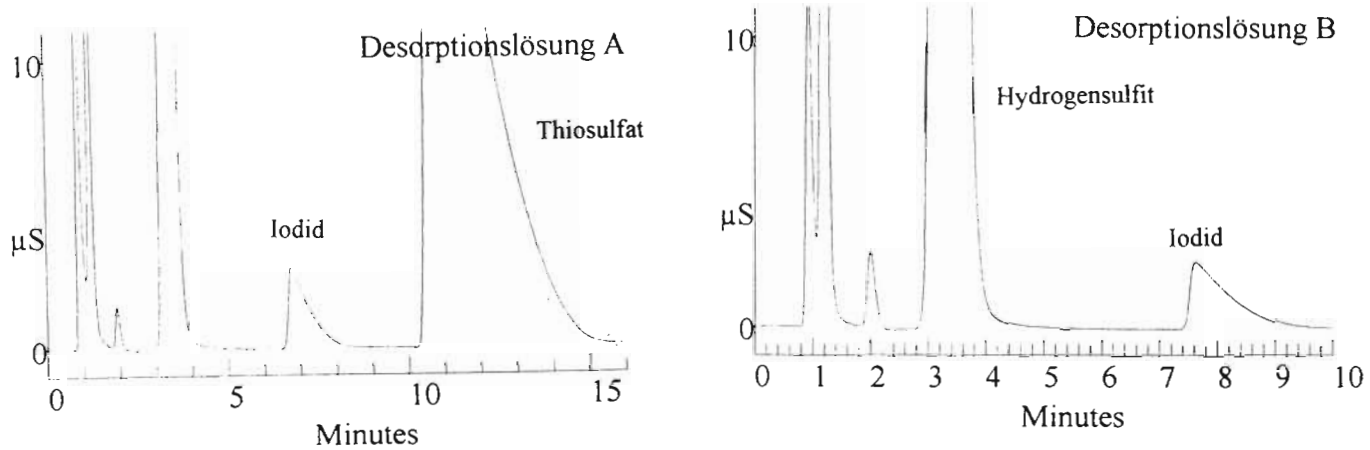
Anhang D: Spektren und Chromatogramme



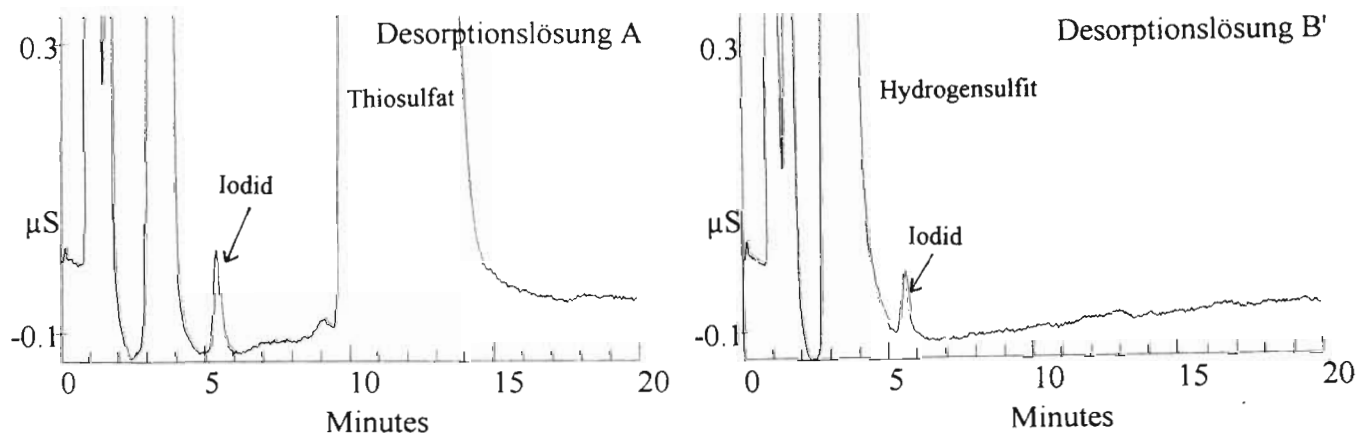
(I) γ -Spektrum von bestrahltem Iod aus der Schilddrüse Nr. 8253; die Bestrahlung erfolgte am Forschungsreaktor der Medizinischen Hochschule Hannover.



(II) γ -Spektrum von bestrahltem Iod aus einem Mix-Standard ($0,25 \text{ mg } ^{127}\text{I} + 0,11 \text{ Bq } ^{129}\text{I}$); die Bestrahlung erfolgte am Forschungsreaktor der MHH.



(III) Ionenchromatogramme von Iod aus der Schilddrüse 8253 mit Desorptionslösung A und B (Verstärkung: 10 μS ; Eluent: 0,0034 mol/l Natriumcarbonat, 0,0043 mol/l Natriumhydrogencarbonat).



(IV) Ionenchromatogramme von Iod aus der Bodenprobe Turmwiese mit Desorptionslösung A und B' (Verstärkung: 10 μS ; Eluent: 0,0034 mol/l Natriumcarbonat, 0,0043 mol/l Natriumhydrogencarbonat).

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1994 bis Januar 1995 am Fachbereich für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wünsch in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. R. Michel vom Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie der Universität Hannover (ZSR) angefertigt.

Herrn Prof. Dr. G. Wünsch danke ich für die freundliche Betreuung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Michel für seine gute Unterstützung, seine stete Diskussionsbereitschaft und die Ermöglichung dieser Arbeit.

Ich danke den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der ETH Höggerberg / Zürich sehr für die Durchführung der AMS-Messungen und insbesondere Herrn Dipl.-Phys. M.J.M. Wagner für die Einführung in die Theorie der AMS.

Bei den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Forschungsreaktoren der GKSS Geesthacht und der Medizinischen Hochschule Hannover bedanke ich mich für die Bestrahlung der Proben.

Herrn Dr. D. Jakob danke ich für die hervorragende fachliche Unterstützung und die intensive Durchsicht des Manuskripts. Bei Herrn Dr. J. Handl bedanke ich mich für seine Einführung in den Themenbereich ^{129}I . Weiterhin möchte ich Frau M. Popp für die Einarbeitung in die Probenvorbereitung und -auswertung und Herrn A. Popescu für die Einführung in die gerätetechnischen Details der Ionenchromatographie danken.

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des ZSR, besonders bei den Kollegen im "Aerosollabor", für das angenehme Arbeitsklima.

Ich möchte meinen Eltern dafür danken, daß sie mir dieses Studium ermöglicht und mich auf meinem Weg immer unterstützt haben.

Ich erkläre hiermit, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und die verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

Hannover, Januar 1995