

**Verfahren zur gammaspektrometrischen
Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen
von gasförmigen Iodverbindungen
in der bodennahen Luft**

A- γ -SPEKT-LUFT-01

Bearbeiter:

W. Kiesewetter

H. Diedrich

W. Dyck

T. Steinkopff

H. Ulbricht

Leitstelle für Luft und Niederschlag

4 Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von gasförmigen Iodverbindungen in der bodennahen Luft

1 Anwendbarkeit

Das beschriebene Verfahren ermöglicht die nuklidspezifische Bestimmung der Aktivitätskonzentration von gasförmig vorliegenden Radionukliden des Iods über deren Gammastrahlung durch direkte Messung der Probe nach Anreicherung an einem Adsorbens. Im einfachsten Fall wird dabei nicht zwischen gasförmigem, elementarem Iod (I_2) und organischen Iodverbindungen (z. B. CH_3I) unterschieden. Das Verfahren genügt den Anforderungen der Messprogramme der AVV-IMIS [1] und der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) [2].

2 Probenentnahme

Mittels einer Pumpe wird die Luft zur Abscheidung der Aerosolpartikeln zunächst über einen Schwebstofffilter und dann zur Anreicherung der gasförmig vorliegenden Radionuklide des Iods über Kaliumiodid-imprägnierte Aktivkohle geleitet. Das Adsorbens befindet sich in einer zylindrischen Edelstahlpatrone (Abb. 1).

Der Luftdurchsatz beträgt ca. 1 bis $3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Der niedrige Luftdurchsatz ist erforderlich, um eine ausreichend lange Kontaktzeit von mehr als $0,2$ Sekunden zwischen den durchgesetzten Iodverbindungen und dem Adsorbens zu erzielen. Damit soll eine vollständige Adsorption erreicht werden. Zur Vermeidung von Kondensation und zur Verbesserung des Filterwirkungsgrades ist eine Heizung zur Erwärmung der Zuluft notwendig. Der Abscheidegrad für Iod und Methyljodid beträgt bei einer Temperatur von 45°C und einer



Abb. 1: Iodadsorberpatrone

relativen Feuchte von 77 % mehr als 99,9 %. Zur Reduktion von Adsorptionsverlusten ist eine kurze Zuluftleitung aus geeignetem Material (z. B. Edelstahlrohr oder Kunststoffschlauch mit glatter Oberfläche) zu verwenden.

Bei langen Sammelzeiträumen sollten mindestens zwei Patronen hintereinander geschaltet werden. Die nachgeschalteten Patronen werden nur analysiert, wenn in der ersten Patrone Iodaktivität nachgewiesen wurde. Damit lässt sich der Rückhaltegrad des Adsorbens bestimmen.

Mit Adsorbentien unterschiedlicher Selektivität lässt sich sowohl die Aktivitätskonzentration des gasförmigen elementaren Iods als auch die Aktivitätskonzentration des gasförmigen organisch gebundenen Iods ermitteln.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Die gasförmigen Iodverbindungen werden an den Oberflächen eines Adsorbens selektiv gesammelt. Die aerosolpartikelgebundenen Radionuklide werden vorher auf einem Schwebstofffilter zurückgehalten.

3.2 Probenvorbereitung

Das Adsorbens wird nach der Beaufschlagung in ein geeignetes Messgefäß (formstabil bis 60°C) gefüllt und gleichmäßig durchmischt. Es ist vorsichtig zu verfahren, da die zylindrische Edelstahlpatrone heiß werden kann.

3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Trennung ist bei dem hier beschriebenen Verfahren nicht erforderlich.

4 Messung der Aktivität

4.1 Prinzip der Methode

Die am Adsorbens gebundene Aktivität der Iodisotope wird gammaspektrometrisch gemessen. Es sollte ein Reinstgermanium-Detektor mit einer relativen Ansprechwahrscheinlichkeit von mindestens 40 % bezogen auf einen 3" \times 3" NaI(Tl)-Kristall und einer Halbwertsbreite kleiner als 2,0 keV bezogen auf die 1332 keV-Gammalinie des Radionuklids Co-60 verwendet werden. Die Abschirmung des Detektors sollte aus strahlungsarmem Blei mit mindestens 100 mm Wandstärke aufgebaut sein. Zwischen Bleiabschirmung und Detektor ist im allgemeinen Kupferblech zur Unterdrückung der Bleiröntgenstrahlung bei 75 keV und 85 keV, sowie zusätzlich Plexiglas zur Absorption der am Kupferblech gestreuten Betateilchen anzubringen.

In diesem Zusammenhang wird auf die im Kapitel IV.1.1 dieser Messanleitungen dargelegten Grundlagen der Gammaskpektrometrie verwiesen.

Für Messaufgaben mit geringerer Empfindlichkeit ist eine weniger aufwendige apparative Ausstattung ausreichend.

4.2 Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt mit einem speziellen gelartigen Mischnormal, das mehrere Radionuklide bekannter Aktivität enthält. Das Mischnormal weist die gleiche geometrische Abmessung wie das Probengefäß mit Adsorbens auf. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung von Kalibrierpräparat und Probenmaterial ist eine Selbstabschwächungskorrektur durchzuführen.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Die Berechnung der Aktivitätskonzentration c_r bezogen auf die Mitte des Sammelzeitraums erfolgt nach Gleichung (1):

$$c_r = \frac{N_n}{\varepsilon_r \cdot p_\gamma \cdot \eta_y \cdot t_m \cdot V} \cdot f_0 \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \quad (1)$$

mit

$$f_2 = e^{\lambda_r \cdot t_m} \quad (2)$$

und mit

$$f_3 = \frac{\lambda_r \cdot t_m}{1 - e^{-\lambda_r \cdot t_m}} \quad (3)$$

Dabei bedeuten:

| | |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| c_r | Aktivitätskonzentration des Radionuklids r in $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ |
| N_n | Nettoimpulsanzahl |
| ε_r | Nachweiswahrscheinlichkeit für das Radionuklid r in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| p_γ | Emissionswahrscheinlichkeit pro Kernumwandlung |
| η_y | Rückhaltegrad des Adsorbens |
| t_m | Messdauer der Probe in s |
| V | Durchgesetztes Luftvolumen in m^3 |
| λ_r | Zerfallskonstante des Radionuklids r in s^{-1} |
| t_A | Zeitspanne zwischen der Mitte des Probenentnahmezeitraums und Messbeginn in s |
| f_0 | Korrektionsfaktor für die unterschiedliche Selbstabschwächung im Kalibrier- und im Messpräparat |
| f_1 | Summationskorrektionsfaktor |
| f_2 | Korrektionsfaktor für den Zerfall der Radionuklide während der Zeitspanne zwischen der Mitte des Probenentnahmezeitraums und dem Beginn der Messung |
| f_3 | Korrektionsfaktor für den Zerfall der Radionuklide während der Messung |

Für die Bestimmung des Summationskorrektionsfaktors f_1 gelten die Ausführungen des Kapitels IV.1, Abschnitt 5 dieser Messanleitungen.

Ist die Zeitspanne zwischen Probenentnahmen und Messung bzw. die Messdauer sehr viel kleiner als die Halbwertszeit des zu messenden Radionuklids, gilt $f_2 = 1$ bzw. $f_3 = 1$.

Für die Standardabweichung $s(R_n)$ der Nettozählrate R_n gilt nach Kapitel IV.5, Abschnitt 2.2.3 dieser Messanleitungen Gleichung (4):

$$s(R_n) = \sqrt{\frac{R_n}{t_m} + \frac{b \cdot \bar{R}_0(E_\gamma)}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{2 \cdot L}\right)} \quad (4)$$

Dabei bedeuten:

- $s(R_n)$ Standardabweichung der Nettozählrate in s^{-1}
- R_n Nettozählrate in s^{-1}
- b Peakfußbreite in Anzahl der Kanäle
- E_γ Energie der Gammalinie
- $\bar{R}_0(E_\gamma)$ Mittlere Nulleffektzählrate pro Kanal in s^{-1} im Bereich der Gammalinie E_γ
- L Anzahl der Kanäle für die Untergrundermittlung

Für die Standardabweichung der Aktivitätskonzentration $s(c_r)$ gilt Gleichung (5):

$$s(c_r) = s(R_n) \cdot \frac{c_r}{R_n} = s(R_n) \cdot \frac{I}{\varepsilon_r \cdot p_\gamma \cdot \eta_y \cdot V} \cdot f_0 \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \quad (5)$$

5.1 Rechenbeispiel

Für die Berechnung der Aktivitätskonzentration des gesamten gasförmig vorliegenden Radionuklids I-131 werden folgende Zahlenwerte einer über 7 Tage beaufschlagten Probe eingesetzt:

- N_n = 1200
- $\bar{R}_0(E_\gamma)$ = 0,022 s^{-1}
- R_n = 0,014 s^{-1}
- ε = 0,0299 $Bq^{-1} \cdot s^{-1}$
- p_γ = 0,816
- η_y = 1
- b = 10
- L = 5
- E_γ = 364,5 keV
- t_m = 86400 s
- V = 431 m^3
- t_A = 302404 s
- λ = $1,00 \cdot 10^{-6} s^{-1}$
- f_0 = 0,872
- f_1 = 1

mit

$$f_2 = e^{1,00 \cdot 10^{-6} \cdot 302404} = 1,35$$

und

$$f_3 = \frac{1,00 \cdot 10^{-6} \cdot 86400}{1 - e^{-1,00 \cdot 10^{-6} \cdot 86400}} = 1,044$$

erhält man daher für die Aktivitätskonzentration von I-131:

$$c = \frac{1200}{0,0299 \cdot 0,816 \cdot 1 \cdot 86400 \cdot 431} \cdot 0,872 \cdot 1 \cdot 1,35 \cdot 1,044 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 1,62 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Die Standardabweichung der Nettozählrate beträgt:

$$s(R_n) = \sqrt{\frac{0,014}{86400} + \frac{10 \cdot 0,022}{86400}} \cdot 2 \text{ s}^{-1} = 2,29 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Damit erhält man für die Standardabweichung der Aktivitätskonzentration von I-131:

$$s(c) = 2,29 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1,62 \cdot 10^{-3}}{1,39 \cdot 10^{-2}} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 2,67 \cdot 10^{-4} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Die Aktivitätskonzentration von I-131 beträgt:

$$c = (1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

5.2 Fehlerbetrachtung

Zur Gesamtunsicherheit des Ergebnisses tragen im Wesentlichen die zählstatistischen Unsicherheiten sowie die Unsicherheiten der Kalibrierung und der Volumenstrommessung bei. Für das obige Rechenbeispiel liegt die Gesamtunsicherheit im Bereich der zählstatistischen Unsicherheit von etwa 16 %.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Für die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration g bei gammaspektrometrischen Aktivitätsmessungen gilt Gleichung (6):

$$g = \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})}{\varepsilon_r \cdot p_\gamma \cdot \eta_y \cdot V} \cdot f_0 \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \cdot \sqrt{\frac{b \cdot \bar{R}_0(E_\gamma)}{t_m} \left(1 + \frac{b}{2 \cdot L}\right)} \quad (6)$$

Hierbei bedeuten:

| | |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| g | Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration in $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ |
| $k_{1-\alpha}$ | Quantil der Normalverteilung |
| $k_{1-\beta}$ | Quantil der Normalverteilung |

Mit den Quantilen der Normalverteilung $k_{1-\alpha} = 3$ und $k_{1-\beta} = 1,645$ und den im Abschnitt 5.1 angegebenen Zahlenwerten erhält man folgende Nachweisgrenze für die Aktivitätskonzentration von I-131:

$$g = \frac{(3 + 1,645)}{0,02987 \cdot 0,816 \cdot 1 \cdot 431} \cdot 0,872 \cdot 1 \cdot 1,35 \cdot 1,044 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 10 \cdot 0,022}{86400}} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$
$$= 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Die Nachweisgrenze für die Aktivitätskonzentration von I-131 beträgt $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien und Verbrauchsmaterial

Aktivkohle KI3-P, Granulat aus Stäbchen mit einem Durchmesser von 3,5 mm und einer Länge von 4 bis 10 mm, Belegung mit 3 % Kaliumiodid.

Schwebstofffilter: bindemittelfreies Glasfaserfilter, Klasse S gemäß DIN 24 184 oder besser als H12 gemäß DIN EN 1822-1, Abscheidegrad für elementares Iod kleiner als 1 % und für Methyljodid ebenfalls kleiner als 1 %.

7.2 Geräte

- Pumpe mit Vorwärmung der angesaugten Luft mit ca. $1 \text{ bis } 3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ Volumenstrom
- Zylindrische Edelstahlpatrone mit einem Innenvolumen von 170 ml (Durchmesser: 50 mm, Länge: 200 mm) zur Aufnahme des Iodadsorbens mit Stützgitter für einen Vorfilter
- 250-ml-Messgefäß aus temperaturstabilem Kunststoff
- Gammaskpektrometrie-Messplatz einschließlich Auswerteeinheit

Literatur

- (1) Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.): Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Integrierten Mess- und Informationssystem nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (AVV-IMIS), Bundesanzeiger 47, Nummer 200 a vom 24. Oktober 1995
- (2) Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.): Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen, GMBI, 44. Jahrgang, 19. August 1993
- (3) Norm DIN 24 184 Typprüfung von Schwebstofffiltern. 1990-12
- (4) Norm DIN EN 1822 Teil 1 Schwebstofffilter (HEPA und ULPA). 1998-07