

**Verfahren zur Bestimmung  
von Iod-131  
in Oberflächenwasser**

C-I-131-OWASS-01

Bearbeiter:  
H. Mundschenk

Leitstelle für Oberflächenwasser, Schwebstoff  
und Sediment in Binnengewässern

ISSN 1865-8725

Version Dezember 1993

Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“

## 4 Verfahren zur Bestimmung von Iod-131 in Oberflächenwasser

### 1 Anwendbarkeit

Das Spaltnuklid I-131 wird in großen Mengen in Kernkraftwerken gebildet. Ein geringer Teil hiervon wird kontrolliert mit radioaktiven Abwässern an die Vorfluter abgegeben. In nuklearmedizinischen Einrichtungen wird dieses Nuklid insbesondere für therapeutische Zwecke bei der Behandlung von Schilddrüsenerkrankungen eingesetzt. Geringe Anteile hiervon können in anorganischer oder auch organisch gebundener Form mit den Abwässern ebenfalls in die Gewässer gelangen. Das hier auftretende I-131 kann in die menschliche Ernährungskette eintreten, wenn beispielsweise Flußwasser via Uferfiltration oder Direktentnahme zur Trinkwassergewinnung genutzt wird.

Mit dem beschriebenen Verfahren kann I-131 in Oberflächenwasser im Normalfall bestimmt werden, wobei zur Erhöhung der Empfindlichkeit des Nuklidnachweises der eigentlichen Messung eine Anreicherung von I-131 aus Probenvolumina von 50 Litern vorausgeht. Bei Meßzeiten von 1000 Minuten können noch Gehalte von  $1 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$  gemessen werden. Hiermit können die Auswirkungen verschiedener Emittenten im Bereich der aktuellen oder potentiellen Nutzung eines Gewässers erfaßt und die langfristigen Entwicklungen der Kontamination mit I-131 dargestellt werden (1).

Bei störfallbedingten Freisetzungen von I-131 dagegen muß u. U. in kurzer Zeit eine Vielzahl von Messungen durchgeführt werden, um rasch eine Übersicht über die aufgetretene Kontamination eines Flußabschnittes zu erhalten. Hierbei empfiehlt sich eine Direktmessung in Ringschalen. Bei Meßzeiten von 100 Minuten und einem Probenvolumen von 1 Liter können noch I-131-Gehalte von  $200 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$  gemessen werden (siehe auch Verfahren C- $\gamma$ -SPEKT-OWASS-01).

### 2 Probeentnahme

Die Entnahme von Proben ist unter Verfahren C- $\gamma$ -SPEKT-OWASS-01 beschrieben.

### 3 Analytik

#### 3.1 Prinzip der Methode

##### 3.1.1 Messungen im Normalfall

Zur Bestimmung niedriger Gehalte von I-131 in gelöster Form wird die schwach salpetersaure Flußwasserprobe, nach Reduktion von I-131 zum Iodid und Entfernen der Schwebstoffanteile mit Hilfe einer Aluminiumhydroxid-Fällung, über einen Silberchlorid-Filterboden gesaugt (2–5). Bei einer Filterfläche von  $180 \text{ cm}^2$  und einer Filterbodendicke von  $5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  Silberchlorid kann das in anorganischer Form vorliegende I-131 aus einem Volumen von 50 Litern in ca. 3 Stunden mit einer chemischen Ausbeute von 80 bis 90 % abgetrennt werden (5). Nach entsprechender Aufarbeitung wird das am Silberchlorid-Filterboden abgeschiedene I-131 in einer 60 mm-Meßschale mit einem Halblei-

terdetektor gammaspektrometrisch gemessen. Um eine Herabsetzung der Empfindlichkeit bei der I-131-Messung nach Möglichkeit zu vermeiden, sind die Proben nach der Entnahme umgehend aufzuarbeiten und zu messen.

Das in der Wasserprobe in organischer Form oder aber partikular vorliegende I-131 wird überwiegend mit dem Aluminiumhydroxid-Niederschlag ausgefällt und ist ggfs. gesondert  $\gamma$ -spektrometrisch zu bestimmen.

Die chemische Ausbeute muß mit dotierten Flußwasserproben, denen bekannte I-131-Aktivitäten zugesetzt wurden, unter Versuchsbedingungen bestimmt werden. Sie kann unter praxisnahen Bedingungen hinreichend konstant gehalten werden. Der Zeitbedarf zur Aufarbeitung einer 50 Liter-Probe bis zum fertigen Meßpräparat kann bei Einsatz effizienter Arbeitstechniken auf max. 5 Stunden begrenzt werden.

### 3.1.2 Messungen im Ereignisfall

Die Messungen im Ereignisfall erfolgen wie in Verfahren C- $\gamma$ -SPEKT-OWASS-01 beschrieben.

## 3.2 Probenvorbereitung

Die in geeigneter Weise entnommene bzw. gesammelte Wasserprobe wird ohne jegliche Vorbehandlung unfiltriert zur weiteren Aufarbeitung eingesetzt.

## 3.3 Radiochemische Trennung

### 3.3.1 Abscheidung von I-131 an Silberchlorid-Filterböden

Bei der Abtrennung von I-131 aus großvolumigen Flußwasserproben wird wie folgt vorgegangen:

**3.3.1.1** In einem Kunststoffbehälter (Volumen: 60 Liter) werden zu einem Aliquot der Probe von ca. 15 Litern folgende Zusätze zugegeben:

- 5 ml Kaliumiodid-Lösung (50 mg I<sup>-</sup>)
- 1 g Natriumsulfit
- 50 ml Aluminiumsulfat-Lösung (0,73 g Al<sup>3+</sup>).

**3.3.1.2** Zugabe des Restes der Probe von 35 Litern, Ansäuern mit konzentrierter Schwefelsäure (18 mol · l<sup>-1</sup>) auf pH-Wert 1 bis 2 und mit einem Rührwerk gut homogenisieren.

**3.3.1.3** Anschließend Zugabe von 100 bis 200 ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung bis zur alkalischen Reaktion (pH-Wert 8 bis 9).

**3.3.1.4** Niederschlag 2 Stunden, besser jedoch über Nacht, absitzen lassen.

#### Anmerkung

Bei Verwendung einer Durchlaufzentrifuge kann, wie unter Pkt. 3.3.1.7 beschrieben, umgehend weiter vorgegangen werden.

**3.3.1.5** Präparation des Filterbodens.

**3.3.1.5.1** 60 ml Silbernitrat-Lösung (600 mg Ag<sup>+</sup>) werden in schwach salpetersaurer Lösung (pH-Wert 1 bis 2) mit ca. 80 ml Kochsalzlösung (262 mg Cl<sup>-</sup>) versetzt und Silberchlorid bei Zimmertemperatur ausgefällt.

**3.3.1.5.2** Der feinkörnige Niederschlag wird sofort über ein Glasfaserfilter (z. B. Schleicher & Schüll, Nr. 8) abgesaugt und mit wenig Salpetersäure ( $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gewaschen. Auf homogene Belegung der Filterfläche mit Silberchlorid ist zu achten. Hierbei wird zweckmäßigerweise eine Glasfritte G 2 (Durchmesser der Filterfläche: 150 mm; Filterfläche:  $180 \text{ cm}^2$ ; Filterbodendicke: ca.  $5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  Silberchlorid) eingesetzt. Der Aufsatz der Fritte ist verjüngt und mit einem Glasschliff NS 29 zum Anschluß an die Saugleitung bzw. Durchlaufzentrifuge versehen (5).

**3.3.1.6** Der nach der Fällung (Pkt. 3.3.1.4) auftretende Überstand wird abgehebert bzw. dekantiert und in einen zweiten Kunststoffbehälter (Volumen: 60 Liter) überführt. Anschließend wird die Probe mit wenig konzentrierter Salpetersäure ( $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) auf einen pH-Wert von 1 angesäuert. Schwebstoffreste werden erforderlichenfalls mittels Filtration durch eine Filterkombination Schwarzband/Weißband/Schwarzband entfernt.

**3.3.1.7** Die klare, angesäuerte Probe wird anschließend bei voller Saugleistung einer Wasserstrahlpumpe o.ä. über den frisch präparierten Filterboden gesaugt. Um Auswaschverluste zu vermeiden, ist der Filterboden stets mit einer 2 bis 3 cm hohen Flüssigkeitsschicht bedeckt zu halten. Je nach Zusammensetzung der Proben werden 50 Liter in 1 bis 2 Stunden durchgesetzt. Bei stark mit Schwebstoffen belasteten Wasserproben muß gegebenenfalls der Filterboden erneuert werden, damit die Durchlaufgeschwindigkeit nicht zu sehr absinkt und der Zeitbedarf zur Abtrennung von I-131 nicht allzu sehr ansteigt.

**3.3.1.8** Nach dem Durchsaugen der Probe wird der Silberchlorid-Filterboden in einer Porzellanschale mit Ammoniumhydroxid ( $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) vom Filter abgewaschen bzw. gelöst und in ein Becherglas überführt. Aus der trüben Lösung (nicht filtrieren!) wird durch Zusatz von Salpetersäure ( $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) Silberchlorid (Silberiodid) wieder ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine Hahn'sche Nutsche (Durchmesser: 40 mm; Filterfläche:  $12,6 \text{ cm}^2$ ) abfiltriert, zunächst mit wenig Salpetersäure ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ), dann mit einem Gemisch Ethanol/Wasser (1:1 (v/v)) gewaschen, an der Luft getrocknet und auf dem Filter in eine 60 mm-Meßschale überführt. Nach dem Abkleben des getrockneten Niederschlages mit Tesafilm wird die Probe mit einem Halbleiterdetektor gemessen.

**3.3.1.9** Der nach Pkt. 3.3.1.4 angefallene Niederschlag, der I-131 in organisch gebundener bzw. in partikulärer Form enthalten kann, wird in feuchter oder auch getrockneter Form  $\gamma$ -spektrometrisch gemessen (siehe Meßanleitung C- $\gamma$ -SPEKT-OWASS-01).

### **3.3.2 I-131-Direktmessung in einer Ringschale**

Die Direktmessung des I-131 erfolgt wie unter Verfahren C- $\gamma$ -SPEKT-OWASS-01 beschrieben.

## **4 Messung der Aktivität**

Die Messung der Aktivität ist unter Verfahren C- $\gamma$ -SPEKT-OWASS-01 beschrieben.

## 5 Berechnung des Analysenergebnisses

Bei der  $\gamma$ -spektrometrischen Bestimmung von I-131 in einer Wasserprobe vom Volumen  $V$  und einer chemischen Ausbeute  $\eta_I$  kann die Aktivitätskonzentration  $c_{I-131}$  nach folgender Beziehung berechnet werden:

$$c_{I-131}(t_M) = \frac{R_n}{\varepsilon_\gamma \cdot p_\gamma \cdot \eta_I \cdot V} \cdot \frac{\lambda_{I-131} \cdot t_m}{1 - e^{-\lambda_{I-131} \cdot t_m}} \quad \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (1)$$

Hierbei ist stets der Beginn der Messung als Bezugszeitpunkt  $t_M$  zu wählen. Der Zerfall von I-131 während der Messung wird nach Gleichung 2.25 in Kapitel IV.5 entsprechend berücksichtigt.

Zur Umrechnung der Aktivitätskonzentration auf den Zeitpunkt der Probeentnahme  $t_p$  ist Gleichung 1 entsprechend zu erweitern:

$$c_{I-131}(t_p) = \frac{R_n \cdot e^{\lambda_{I-131} \cdot (t_M - t_p)}}{\varepsilon_\gamma \cdot p_\gamma \cdot \eta_I \cdot V} \cdot \frac{\lambda_{I-131} \cdot t_m}{1 - e^{-\lambda_{I-131} \cdot t_m}} \quad \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (2)$$

Der bei einer  $\gamma$ -spektrometrischen Bestimmung von I-131 auftretende statistische Zählfehler  $s_n$  ( $\text{s}^{-1}$ ) der Peakzählrate  $R_n$  ( $\text{s}^{-1}$ ) kann aus der mittleren Untergrundzählrate pro Kanal  $\bar{R}_o$  ( $\text{s}^{-1}$ ), der Halbwertsbreite  $h$  (Anzahl der Kanäle) und der Meßzeit  $t_m$  (s) wie folgt berechnet werden:

$$s_n = \sqrt{\frac{R_n + 2 \cdot 1,7 \cdot h \cdot \bar{R}_o}{t_m}} \quad \text{s}^{-1} \quad (3)$$

Da der Verlauf von Peaks in guter Näherung durch eine Normalverteilung approximiert werden kann, wird als auswertbarer Peakbereich der Spektrumsabschnitt definiert, der 95 % der gesamten Peakfläche – entsprechend 1,7  $h$  – umfaßt. Somit erhält man den statistischen Zählfehler  $s(c_{I-131})$  einer I-131-Bestimmung zu:

$$s(c_{I-131}) = \frac{s_n}{\varepsilon_\gamma \cdot p_\gamma \cdot \eta_I \cdot V} = c_{I-131} \cdot \frac{s_n}{R_n} \quad \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (4)$$

bzw. die relative Standardabweichung  $s(c_{I-131})/c_{I-131}$  (Variationskoeffizient):

$$\frac{s(c_{I-131})}{c_{I-131}} = \frac{s_n}{\varepsilon_\gamma \cdot p_\gamma \cdot \eta_I \cdot V \cdot c_{I-131}} = \frac{s_n}{R_n} \quad \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (5)$$

### 5.1 Rechenbeispiel

Bestimmung von I-131 in einer Flußwasserprobe

Zeitpunkt der Probeentnahme:	$t_p$	=	20. 6. 1991/12 <sup>00</sup>
Beginn der Messung:	$t_M$	=	28. 6. 1991/12 <sup>00</sup>
Meßzeit der Probe:	$t_m$	=	28 800 s
Peakzählausbeute bei 364,5 keV:	$\varepsilon_\gamma$	=	0,0428

Emissionshäufigkeit für I-131:	$p_\gamma$	= 0,816
Radiochemische Ausbeute am AgCl-Filterboden:	$\eta_I$	= 0,90
Volumen der Probe	$V$	= 501
Zerfallskonstante von I-131:	$\lambda_{I-131}$	= 0,0864 d <sup>-1</sup> (= 1,00 · 10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup> )
Peakzählrate des I-131:	$R_n$	= 0,0158 s <sup>-1</sup>
Peakhalbwertsbreite in Kanälen (364,5 keV):	$h$	= 3,0
Mittlere Zählrate des Untergrundes pro Kanal: (364,5 keV)	$\bar{R}_0$	= 0,0010 s <sup>-1</sup>

Die gesuchte I-131-Konzentration  $c_{I-131}$  der Wasserprobe erhält man zum Zeitpunkt  $t_M$  nach Gleichung (1) zu:

$$c_{I-131}(t_M) = \frac{0,0158}{0,0428 \cdot 0,816 \cdot 0,90 \cdot 50} \cdot \frac{0,0288}{1 - 0,972} = 0,0102 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

und zum Zeitpunkt der Probeentnahme  $t_p$ :

$$c_{I-131}(t_p) = 0,0102 \cdot e^{0,0864 \cdot 8,0} = 0,0204 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Der zugehörige statistische Zählfehler wird nach den Gleichungen 3 bis 5 berechnet:

$$s(c_{I-131}(t_M)) = \frac{\sqrt{\frac{0,0158 + 3,40 \cdot 3,0 \cdot 0,0010}{28\,800}}}{0,0428 \cdot 0,816 \cdot 0,90 \cdot 50} = 0,00060 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Zur Ermittlung des auf  $t_p$  bezogenen statistischen Zählfehlers muß analog nach Gleichung 2 entsprechend umgerechnet werden.

Das Ergebnis der I-131-Bestimmung in einer Wasserprobe mit dem einfachen statistischen Zählfehler lautet somit:

$$c_{I-131}(t_p) = (0,0204 \pm 0,0012) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

bzw.

$$c_{I-131}(t_p) = 0,0204 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \pm 6,0\%$$

## 6 Nachweisgrenze des Verfahrens

### 6.1 Erkennungsgrenze

Die auf den Zeitpunkt der Probeentnahme  $t_p$  bezogene Erkennungsgrenze  $g_{I-131}^*$  von I-131 nach dem beschriebenen Verfahren kann wie folgt berechnet werden:

$$g_{I-131}^* = \frac{k_{1-\alpha} \cdot e^{\lambda_{I-131} \cdot (t_M - t_p)}}{\varepsilon_\gamma \cdot p_\gamma \cdot \eta_I \cdot V} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 1,7 \cdot h \cdot \bar{R}_0}{t_m}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (6)$$

So kann mit dem angegebenen Verfahren unter praxisnahen Bedingungen ( $t_m = 60\,000\text{ s}$ ;  $V = 50\text{ Liter}$ ;  $\bar{R}_0(364\text{ keV}) = 0,0010\text{ s}^{-1}$ ;  $h = 3,0\text{ Kanäle}$ ;  $\eta_I = 0,90$ ;  $\varepsilon_\gamma = 0,816$ ;  $\lambda_{I-131} = 0,0864\text{ d}^{-1}$  und  $t_M - t_p = 8,0\text{ d}$ ) mit konventionellen Meßeinrichtungen und für  $k_{1-\alpha} = 3$  (99,865 %-Vertrauensbereich) eine Erkennungsgrenze bei der I-131-Bestimmung von  $g_{I-131}^* = 0,0016\text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  erreicht werden.

## 6.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze des Verfahrens  $g_{I-131}$  kann nach folgender Beziehung ermittelt werden:

$$g_{I-131} = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{k_{1-\alpha}} \cdot g_{I-131}^* \quad \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (7)$$

Unter Berücksichtigung von  $k_{1-\beta} = 1,645$  (95 %-Vertrauensbereich) für den Fehler 2. Art kann die Nachweisgrenze des Verfahrens für die unter 6.1 angegebenen Meßbedingungen zu  $g_{I-131} = 0,0024\text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  abgeschätzt werden (siehe auch Kapitel IV.5 dieser Meßanleitung). Auf die Besonderheiten der Meßbedingungen zur Limitierung der Irrtumswahrscheinlichkeit  $\beta$  (Fehler 2. Art) und Gewährleistung einer statistischen Sicherheit  $1 - \beta$  wird nachdrücklich hingewiesen.

Hiernach können die nach dem Routinemessprogramm zum StrVG sowie der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen geforderten Nachweisgrenzen von 0,01 bzw. 0,05  $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  eingehalten werden.

## 7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

### 7.1 Chemikalien

- Kaliumiodid-Lösung,  $13,1\text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  KI in dest. Wasser
- Aluminiumsulfat-Lösung,  $36\text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$   $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{ H}_2\text{O}$  in dest. Wasser
- Silbernitrat-Lösung,  $15,7\text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $\text{AgNO}_3$  in Salpetersäure ( $0,05\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- Natriumcarbonat-Lösung,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{ H}_2\text{O}$  in dest. Wasser, gesättigt
- Natriumchlorid-Lösung,  $8,3\text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  NaCl in dest. Wasser
- Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ , 0,05, 1, 2, 4 und  $10\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Ammoniak-Lösung,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 2 und  $10\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $10\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Natriumsulfit,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , fest, p.A.
- Ethanol/Wasser (1 : 1 (v/v))

### 7.2 Geräte

- Rechnergestützter Vielkanalanalysator zur Auswertung von  $\gamma$ -Spektren im on-line-Betrieb mit tabellarischer und graphischer Meßwertausgabe
- Halbleiterdetektor aus Reinstgermanium mit einer relativen Ausbeute von  $> 25\%$  (bezogen auf einen  $3'' \times 3''$ -NaI(Tl)-Detektor) und einer Energieauflösung von  $< 2\text{ keV}$  bei 1,33 MeV (Co-60)
- 3 Kunststoffbehälter mit Ablaufhahn, 60 Liter
- 2 Saugflaschen mit seitlichem Absaugstutzen, 20 Liter

- 1 Rührwerk (z. B. RW 47 von Fa. Janke & Kunkel GmbH, Staufen)
- 2 Wasserstrahlpumpen
- 2 Hahn'sche Nutschen mit Aufsatz und angesetztem Schliff NS 29 zum Anschluß der Ansaugleitung, Filterflächen: 180 cm<sup>2</sup>, Glasfaserfilter, 18,5 cm und 5,5 cm Durchmesser (z. B. Nr. 8, Schleicher und Schüll)
- Ringschalen aus Kunststoff, mit 1 Liter Inhalt
- Durchlaufzentrifuge (optional)
- Laborgrundausrüstung

### **Literatur**

- (1) Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung. Jahresberichte des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn
- (2) Eckhard, W., Herrmann, G., Schüssler, H.-D.: Schnelle radiochemische Trennungen durch Isotopen- und Ionenaustausch an vorgeformten Niederschlägen. Z. Anal. Chem. 226 (1967) S. 71–88
- (3) Haberer, K., Stürzer, U.: Schnellbestimmung von Radiojod in Wasserproben. GWF 109 (1968) S. 1287–1289
- (4) Haschke, J.: Zur Miterfassung von Radio-Jod bei der radiologischen Untersuchung von kontaminierten Oberflächengewässern. Städtehygiene 11 (1972) S. 260–265
- (5) Mundschenk, H.: Eine Schnellmethode zur quantitativen Bestimmung von I-131 in Flußwasser. Deutsche Gewässerkundl. Mittlgn. 16 (1972) S. 105–112