

**Iod-129:
Probenvorbereitung, Qualitätssicherung und
Analyse von Umweltmaterialien**

**Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover**

**zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften**

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Sönke Szidat

geboren am 27.10.1970

in Hildesheim

2000

Referent: Prof. Dr. G. Wunsch

Korreferent: Prof. Dr. R. Michel

Tag der Promotion: 24. November 2000

Datum der Veröffentlichung: 28. November 2000

Darum sollt ihr nicht sorgen und sagen:

Was werden wir essen?

Was werden wir trinken?

Womit werden wir uns kleiden?

Trachtet zuerst nach dem Reich Gottes

und nach seiner Gerechtigkeit,

so wird euch das alles zufallen.

Mt 6,31.33

Inhalt

1	Zusammenfassung.....	3
2	Auftreten von ^{129}I in der Umwelt.....	5
2.1	Natürliche Produktion und Kreisläufe	5
2.2	Anthropogener Eintrag.....	7
2.3	Transport des ^{129}I aus Wiederaufbereitungsanlagen	8
2.4	Ein Überblick: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in der Umwelt	11
2.5	Messmethoden	15
3	Aufgabenstellung	17
4	Methodik und Durchführung der Messungen	19
4.1	Einleitung	19
4.2	Beschleunigermassenspektrometrie (AMS).....	19
4.2.1	Prinzip und Aufbau	19
4.2.2	Durchführung der Messungen.....	23
4.2.3	Messung von trägerfreien Proben	26
4.3	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)	33
4.4	Ionenchromatographie (IC).....	36
4.5	NaI(Tl)-Bohrlochdetektor	37
5	Methoden der Probenvorbereitung zur Analyse	39
5.1	Einleitung	39
5.2	Probenlagerung	39
5.2.1	Wasserproben.....	39
5.2.2	Andere Probenmatrices	40
5.3	Probenaufarbeitung	40
5.3.1	Ziel der Probenaufarbeitung.....	40
5.3.2	Festphasenextraktion für wässrige Proben.....	44
5.3.3	Trockene Veraschung für feste Umweltproben	47
5.3.4	Alkalische Suspensionsmethode für Aerosolproben.....	51
5.3.5	Herstellung trägerfreier Proben für die AMS	53
6	Auswertung der Daten	57
6.1	Einleitung.....	57
6.2	Modelle der Auswertung und Fehlerrechnung.....	57
6.2.1	Grundlegendes	57
6.2.2	Bestimmung von ^{129}I : Die Messung.....	59
6.2.3	Bestimmung von ^{129}I : Die Auswertung	64
6.2.4	Bestimmung von ^{127}I mit ICP-MS	67
6.2.5	Bestimmung von ^{127}I mit IC.....	71
6.2.6	Ausbeutebestimmung.....	72
6.2.7	Proben ohne Trägerzugabe.....	74

6.3	Ermittlung charakteristischer Grenzen: Grundlagen.....	77
6.3.1	Normen und Terminologien.....	77
6.3.2	Grundzüge der Bayes-Statistik.....	80
6.3.3	Charakteristische Grenzen auf der Basis der Bayes-Statistik	82
6.3.4	Charakteristische Grenzen nach DIN 32 645.....	85
6.4	Charakteristische Grenzen der gewählten Analyseverfahren	86
6.4.1	AMS.....	86
6.4.2	ICP-MS	98
6.4.3	IC.....	103
6.4.4	Andere Messmethoden.....	104
7	Qualitätssicherung.....	105
7.1	Blank- und Richtigkeitskontrolle	105
7.2	Fehlerhafte Kalibration in der ^{129}I -Messung	112
8	Natürliche Wasserproben aus Niedersachsen	116
8.1	Herkunft der Proben.....	116
8.2	Ergebnisse der Niederschlagsproben	119
8.2.1	Gehalte von ^{127}I und ^{129}I sowie $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse	119
8.2.2	Depositionsdichten.....	127
8.2.3	Zeitabhängigkeit und Korrelationen	131
8.2.4	Vergleichsdaten.....	135
8.3	Ergebnisse der Oberflächenwasserproben	142
8.3.1	Gehalte von ^{127}I und ^{129}I sowie $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse	142
8.3.2	Zeitabhängigkeit.....	148
8.3.3	Vergleichsdaten.....	150
8.4	Ergebnisse der Grundwasserproben.....	153
8.5	Ergebnisse der Meerwasserproben.....	159
8.5.1	Messwerte	159
8.5.2	Boxmodell für den Nordost-Atlantik	160
9	Rekonstruktion früherer $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse	167
9.1	Pränukleare Schilddrüsen.....	167
9.2	Archivierte russische Bodenprofile.....	170
9.3	Aerosole in Aachen kurz nach dem Tschernobyl-Unfall.....	173
10	Zusammenstellung der wesentlichen Ergebnisse.....	177
11	Ausblick	181
12	Literatur.....	183
Anhang A:	Einzeldaten der untersuchten Wasserproben	203
Anhang B:	Korrigierte ^{129}I -Gehalte und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse.....	207
Anhang C:	Korrigierte ^{129}I -Depositionsdichten	209
Anhang D:	Abkürzungen.....	210
Anhang E:	Formelzeichen	212
Danksagung.....		217
Publikationen.....		219
Lebenslauf		221

1 Zusammenfassung

Das langlebige Radionuklid ^{129}I (Halbwertszeit 15,7 Ma) entsteht auf natürlichem Wege durch die Spontanspaltung von Uran in der Erdkruste und in Ozeanen sowie durch, von kosmogenen Strahlungsteilchen ausgelöste, Spallation von Xenon in der Stratosphäre. Die militärische und zivile Nutzung der induzierten Kernspaltung durch den Menschen hat in den letzten sechzig Jahren das natürliche Vorkommen von ^{129}I in oberflächennahen Umweltkompartimenten um zwei bis sieben Größenordnungen erhöht, wobei die wesentlichen Emissionen der Wiederaufbereitung abgebrannter Kernbrennstäben entstammen.

Mit der Untersuchung von ^{129}I in Umweltmaterialien werden im Rahmen dieser Arbeit drei wesentliche Ziele verfolgt: Die Betrachtung des Ausmaßes und der radiologischen Relevanz der anthropogenen Emissionen der letzten Jahrzehnte, die Verwendung von ^{129}I für die Beschreibung von Transportprozessen in der Umwelt und die Bestimmung der natürlichen, prä nuklearen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse. Den Schwerpunkt bildet dabei eine systematische Untersuchung von Oberflächenwasser-, Grundwasser- und Niederschlagsproben aus Niedersachsen der Jahre 1997 bis 1999. Die Ergebnisse dieser Studie werden durch einzelne Meerwasserproben erweitert. Darüber hinaus erfolgt der Versuch einer Rekonstruktion früherer ^{129}I -Gehalte und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse mit archivierten Boden- und Schilddrüsenproben. Als physikalische Messmethode dient die Beschleunigermassenspektrometrie (AMS, *accelerator mass spectrometry*).

Neben der Messung von Umweltmaterialien steht die Verfeinerung der analytisch-chemischen Methoden im Mittelpunkt: Neue Probenvorbereitungsverfahren für einzelne Matrices wurden entwickelt, qualitätssichernde Untersuchungen durchgeführt, die Möglichkeit einer trägerfreien Aufbereitung und Messung mit AMS überprüft und detaillierte statistische Auswertungen der Rohdaten beschrieben.

Stichworte: Beschleunigermassenspektrometrie (AMS), Radioökologie, ^{129}I , Iod-129, Umweltmaterialien, Qualitätssicherung

Abstract

The long-lived radionuclide ^{129}I (half-life 15.7 Ma) occurs in the environment due to spontaneous fission of uranium in the earth-crust and in oceans, and due to cosmic-ray-induced spallation of xenon in the stratosphere. Military and civilian use of induced nuclear fission by man increased natural abundances by two to seven orders of magnitude during the last sixty years. Among that, substantial emissions originate from reprocessing of spent nuclear fuel.

Three main goals are pursued by examining ^{129}I in environmental materials: The observation of dimensions and radiological relevances of anthropogenic emissions during the last decades, the use of ^{129}I as a tracer of environmental processes, and the determination of natural, pre-nuclear $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratios. For that, precipitation, surface, and ground waters from Lower Saxony, Germany, were systematically investigated from 1997 to 1999, extended by single seawater samples. In addition, a reconstruction of past ^{129}I concentrations and $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratios was attempted with archived soil and thyroid samples. Accelerator mass spectrometry (AMS) was used in this study.

Besides the measurements of environmental samples, emphasis was laid upon the refinement of these analytical and chemical procedures: New sample preparation methods, quality assurance, the possibility of a carrier-free sample preparation and measurement with AMS, and a detailed statistical evaluation of raw data.

Key words: Accelerator mass spectrometry (AMS), radioecology, ^{129}I , iodine-129, environmental materials, quality assurance

2 Auftreten von ^{129}I in der Umwelt

2.1 Natürliche Produktion und Kreisläufe

^{129}I ist ein langlebiges Radionuklid des Iods mit einer Halbwertszeit von 15,7 Ma. Es ist zwar nicht mehr primordial vorhanden, wird aber in der Umwelt in zwei natürlichen Prozessen gebildet und kann klassifiziert werden als:

- kosmogenes Radionuklid; durch Wechselwirkung der energiereichen Teilchen der kosmischen Strahlung mit Xenon-Atomen in der Atmosphäre entsteht ^{129}I [1] mit einer Produktionsrate von 5 mg a^{-1} [2], aus der sich nach Multiplikation mit der mittleren Lebensdauer ($T_{1/2}/\ln 2$) eine Gleichgewichtsmenge an kosmogenem ^{129}I auf der Erde von 120 kg ergibt [3].
- fissiogenes Radionuklid; durch die Spontanspaltung von primordialem ^{238}U wird ^{129}I mit einer Spaltausbeute von 0,03 % [4] generiert und zu 85 % durch Vulkanismus und zu 14 % durch Gesteinsverwitterung aus der Erdkruste freigesetzt, während etwa 1 % direkt in den Weltmeeren entsteht. Das Inventar der freien Kompartimente aus dieser Quelle beträgt im Gleichgewicht 143 kg [5].

In der Vergangenheit hat es viele Ansätze gegeben, Produktion, Freisetzung, Transport und Transfer von ^{129}I in der Umwelt insgesamt und zwischen einzelnen Umweltkompartimenten zu beschreiben [2, 5-11]. Mit Ausnahme des Modells von Cohen, dass die Verwitterung von Gestein als Quelle für Iod im Boden ansieht [9], stimmen die übrigen zitierten Modelle in ihren grundsätzlichen Pfaden von Iod in der Umwelt überein. Als Beispiel soll hier das an Kocher [7] angelehnte Modell von Fabryka-Martin [5, 10] in Abb. 1 vorgestellt werden:

Im natürlichen Gleichgewicht sind ^{129}I und das einzige stabile Iodisotop ^{127}I vollständig äquilibriert mit einem mittleren $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis von $5,5 \cdot 10^{-13}$ und höheren Werten in den Quellkompartimenten der Stratosphäre, des uranreichen Gesteins und der Tiefsee. Als aktiv austauschende Kompartimente wird der Bereich der ozeanischen Mischungsschicht, der Atmosphäre und der oberen Bodenschichten inklusive der Biosphäre angesehen. Für diese Zone wirkt die Tiefsee mit ihrem großen Inventar und ihrer hohen Verweilzeit als Puffer gegen kurzfristige Veränderungen aufgrund von natürlichen Prozessen, weswegen ein in erster Näherung konstantes $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis über die Zeit angenommen werden kann.

Weiterhin ist die mittlere Verweilzeit von Iod in der Atmosphäre groß genug um einen Transport in alle kontinentalen Gegenden zu gewährleisten, womit sich die Pufferwirkung des Meeres auch ins Binnenland erstreckt. Daher ist das Iod im Boden marinen Ursprungs und die Verwitterung von Gestein zu vernachlässigen.

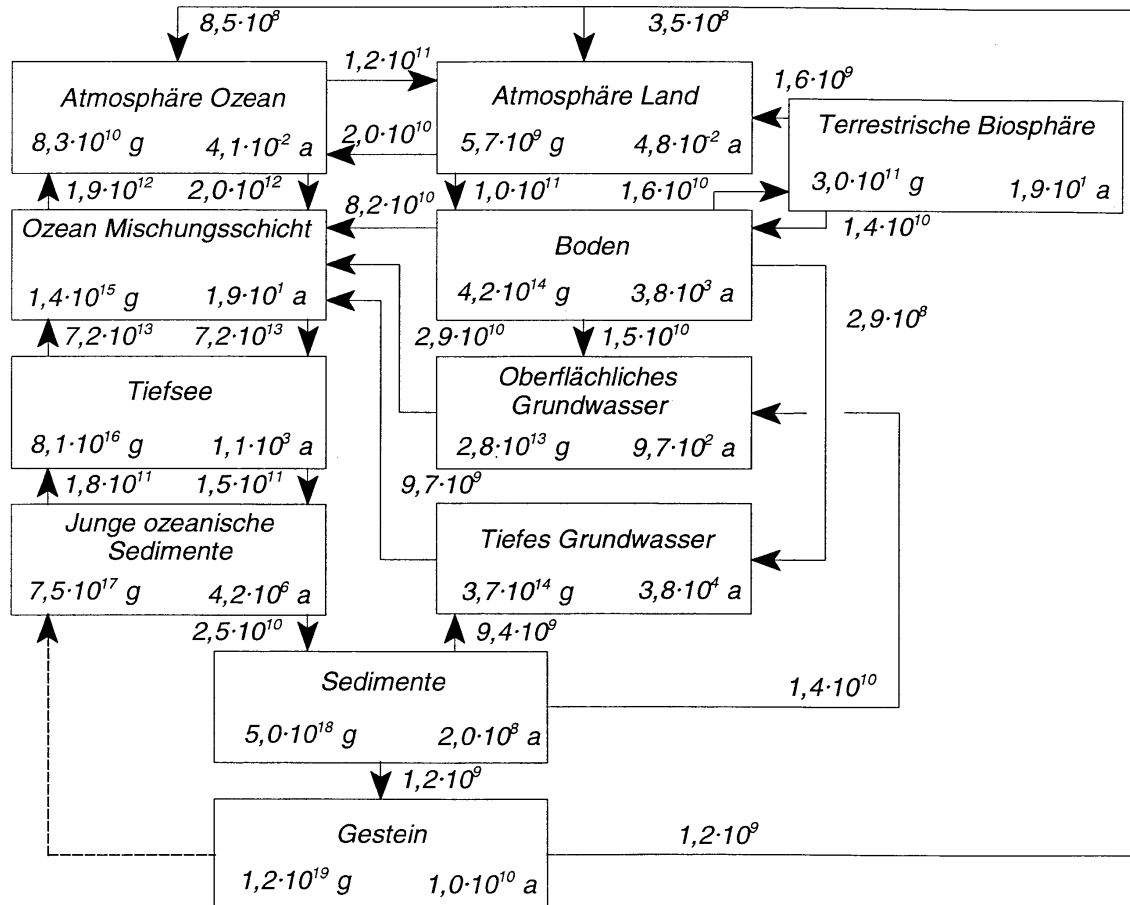


Abb.: 1 Globales Kompartimentmodell für stabiles Iod nach Fabryka-Martin [5, 10]. Inventare in g, mittleren Verweilzeiten in a, Flüsse in g a^{-1} .

Das in den bis heute wenigen gemessenen Tiefseeproben gefundene pränukleare $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis [12-14] liegt etwas höher als der theoretische Wert von Fabryka-Martin, so dass man von einem ungefähren Wert von $1,5 \cdot 10^{-12}$ für das natürliche Gleichgewicht ausgehen kann [15, 16].

2.2 Anthropogener Eintrag

Mit der militärischen und friedlichen Nutzung der Kernspaltung resultierte ein anthropogener Eintrag des Spaltproduktes ^{129}I . Die Isobarenausbeuten der Masse 129 für thermische Neutronen liegen bei 0,74 % und 1,6 % für die Spaltung von ^{235}U bzw. ^{239}Pu [17]. Es lassen sich in diesem Zusammenhang drei Quellen mit unterschiedlicher globaler und lokaler Bedeutung nennen:

- Während der oberirdischen Kernwaffenexplosionen seit Mitte der 1940er Jahre wurden etwa 43 kg ^{129}I überwiegend in die Stratosphäre der nördlichen Hemisphäre eingetragen, durch Luftzirkulationen dort gleichmäßig verteilt und in den Folgejahren auf der Oberfläche der Nordhalbkugel deponiert [18].
- Die zivile und militärische Wiederaufbereitung setzt die in den Kernbrennstoffen enthaltenen Iodverbindungen frei. Die Emissionen erfolgten zunächst überwiegend über die Abluft der Anlagen, heute wird gasförmiges Iod zunächst zurückgehalten und dann vor allem über den Wasserpfad entlassen [19, 20]. Während die Emissionen der heutzutage bedeutendsten Anlagen in Sellafield, Groß Britannien, und La Hague, Frankreich, für die Zeit ab Mitte der 60er Jahre öffentlich gemacht wurden [20-22] - mit Ausnahme der bislang nicht publizierten atmosphärischen Emissionen von Sellafield -, sind die Daten der militärischen Wiederaufbereitung, d.h. Produktion von kernwaffenfähigem ^{235}U und ^{239}Pu weitestgehend unbekannt [19]. Die Emissionen der europäischen Anlagen betragen für den Zeitraum Mitte der 60er Jahre bis einschließlich 1997 etwa 2360 kg [22], der Ausstoß der amerikanischen Anlagen Hanford und West Valley für den Zeitraum des Betriebs bis Mitte der 60er Jahre etwa 290 kg [22-24]. Diese Emissionen können weltweit gemessen werden, doch haben sie lokal am Ort der Quellen einen bedeutend größeren Einfluss [25-27].
- Der Ausstoß anderer kerntechnischer Anlagen ist im Normalbetrieb zu vernachlässigen. Selbst der Unfall von Tschernobyl hat global nur einen geringen Anteil am gesamten anthropogenen Eintrag von weniger als 2 kg [3], während im Umkreis des Reaktors von einigen hundert Kilometern auch Jahre später noch erhöhte $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse in obersten Bodenschichten zu messen sind [28].

Es zeigt sich also, dass die Emissionen der nuklearen Wiederaufbereitungsanlagen den weitaus größten Anteil des anthropogenen Eintrags ausmachen und unter diesen vor allem die

europäischen Anlagen in Sellafield und La Hague. Im Vergleich zum bislang emittierten ^{129}I ist noch das Inventar in den abgebrannten Brennstäben zu beachten, das bereit für 1990 mit 5660 kg geschätzt wurde [29]. Somit könnte sich das heutige Missverhältnis zwischen dem natürlichen und dem anthropogenen Inventar in der Umwelt bei konsequenter Wiederaufbereitung der abgebrannten Brennstäbe und unveränderter Abgabe des enthaltenen ^{129}I an die Umwelt weiter vergrößern.

2.3 Transport des ^{129}I aus Wiederaufbereitungsanlagen

Bis Mitte der 1970er Jahre wurde in der militärischen und zivilen Wiederaufbereitung das entstehende gasförmige ^{129}I ohne weitere Trennverfahren über die Abluft entlassen. Somit fand man in der Umgebung der Anlagen erhöhte ^{129}I -Konzentrationen in Umweltproben, die mit ihrer räumlichen Verteilung und ihrer Abnahme mit dem Abstand vom Schornstein auf eine atmosphärische Verteilung hingewiesen hat [25, 30-34]. Die Studien waren zumeist lokal begrenzt, nur in einigen dieser Arbeiten sind Vergleichswerte aus Hintergrundgebieten angegeben. Trotzdem vermitteln diese Ergebnisse, dass der Einfluss der atmosphärischen Emissionen nicht sehr weitreichend sei.

In späterer Zeit wurden die gasförmigen Iodverbindungen aus der Abluft herausfiltriert und zusammen mit den gelösten Iodverbindungen über den Wasserpfad entlassen oder teilweise ganz zurückgehalten. Somit sank z.B. der Anteil der atmosphärischen ^{129}I -Emissionen am Gesamtinventar in den aufbereiteten Brennstäben für La Hague von 1984 bis 1992 von 13 % auf 2 % [20], siehe Abb. 2 und 3. Es konnte zwar auch in den 90er Jahren noch ein signifikanter Einfluss der Luftemissionen für Sellafield festgestellt werden [35], doch sahen die neueren Studien ihren Schwerpunkt in der Untersuchung der Auswirkungen von flüssigen Emissionen und der damit verbundenen Möglichkeit der Nutzung von ^{129}I als Umwelttracer [21, 22, 24, 26, 27, 36-38].

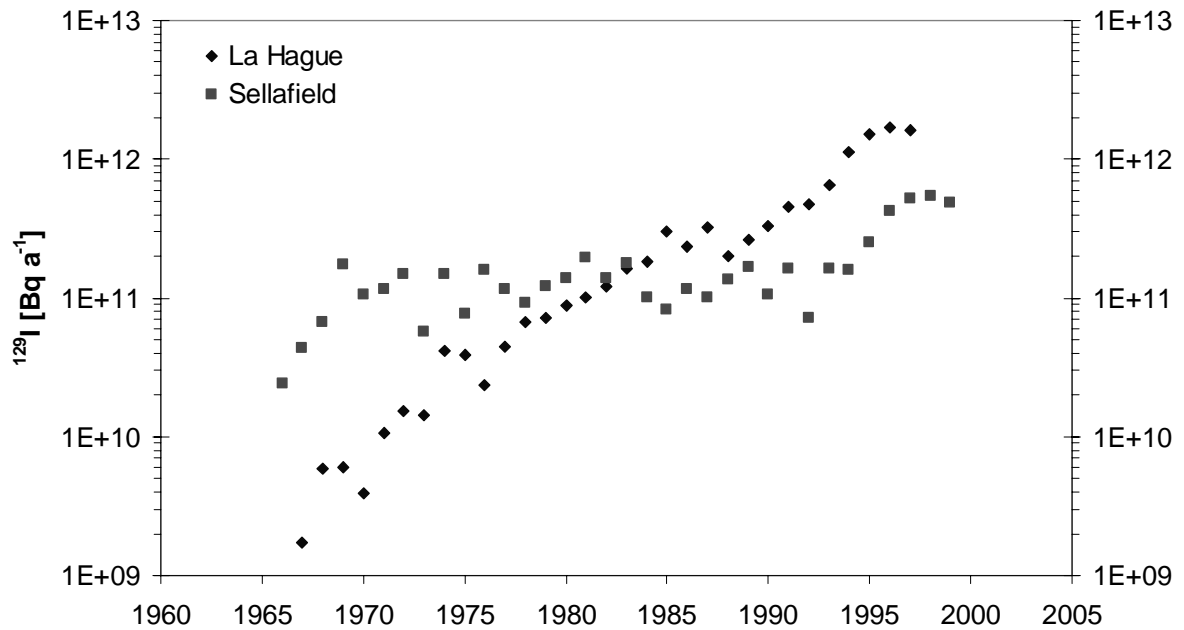


Abb.: 2: Marine Emissionen der europäischen Wiederaufbereitungsanlagen La Hague und Sellafield. Datenquellen: Für La Hague bis 1996 aus dem Bericht der Groupe Radioécologie Nord-Cotentin [20], für La Hague 1997 und für Sellafield bis 1997 nach Raisbeck et al. [22], für Sellafield 1998 und 1999 nach Berichten von BNFL und FSA/SEPA [39, 40].

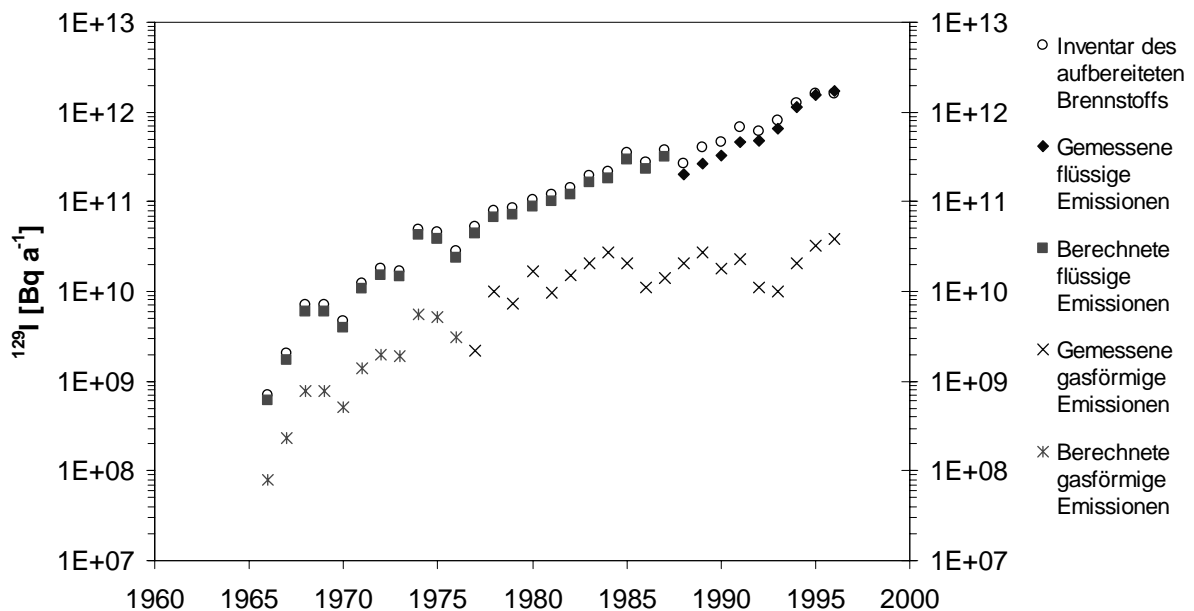


Abb.: 3: Marine und atmosphärische ^{129}I -Emissionen der Wiederaufbereitungsanlage La Hague nach dem Bericht der Groupe Radioécologie Nord-Cotentin [20]. Berechnete flüssige und gasförmige Emissionen ergeben sich als Mittelwerte der gemessenen Daten zu 86,5 % bzw. 11,3 % des Brennstoffinventars an ^{129}I .

Abb. 2 gibt die marinen Emissionen von La Hague und Sellafield wieder. Bei der Bewertung der Daten ist zu beachten, dass Raisbeck et al. die Werte für La Hague bis 1982 aus dem ^{129}I -Gehalt von Seetangproben bis zu einem Faktor Fünf überschätzt haben [20-22]. Ebenso sind die Daten für Sellafield erst aber 1979 offizielle Emissionen, die vorhergehenden basieren auch hier auf Schätzungen. Somit kann auch hier der marine Ausstoß überbewertet sein.

Mit diesen Daten und der Kenntnis des natürlichen Kreislaufs des Iods (siehe voriges Kapitel) wurden die neueren ^{129}I -Ergebnisse von Niederschlags-, Aerosol- und Bodenproben aus Europa überwiegend dahingehend interpretiert, dass auch ^{129}I zusammen mit dem stabilen ^{127}I von der Nordsee über die marine Atmosphäre ins Binnenland getragen wird [41-45]. Erst wenige Arbeiten ziehen die Möglichkeit in Betracht, dass die atmosphärischen Emissionen der europäischen Wiederaufbereitungsanlagen die bedeutendere Quelle für ^{129}I -Depositionen in Mitteleuropa und sogar Nordamerika darstellen, obwohl sie an den Gesamtemissionen nur einen Bruchteil ausmachen [19, 46]. Dabei vergleichen Moran et al. den direkten atmosphärischen Ausstoß Sellafields und La Hagues von geschätzten 18 kg a^{-1} mit dem indirekten Anteil, der nach mariner Emission in die Atmosphäre übergeht, von $0,02 \text{ kg a}^{-1}$ [19]; diesen berechnen sie aus einem mittleren $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis von $5 \cdot 10^{-7}$ nach Raisbeck et al. [21], einer relevanten Meeresoberfläche von $22\,000 \text{ km}^2$ und einer Transferrate von stabilem Iod aus dem Meer in die Atmosphäre von $8 \cdot 10^8 \text{ kg a}^{-1}$ nach Reifenhäuser und Heumann [47]. Tatsächlich betragen die atmosphärischen Emissionen von La Hague und Sellafield in den 1990er Jahren nur etwa $3\text{-}4 \text{ kg a}^{-1}$ [20, 39, 48]. Das für die Berechnung benutzte $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis von $5 \cdot 10^{-7}$ kann nach Kap. 8.5.2 für einen weiten Teil der Nordsee mit Ärmelkanal und Irischer See angesetzt werden, was zusammen eine relevante Fläche von etwa $300\,000 \text{ km}^2$ bedeutet. Mit der von Rasmussen et al. bestimmten Transferrate von $13 \cdot 10^8 \text{ kg a}^{-1}$ [49], ergeben sich für direkte und indirekte atmosphärische Emission 6 kg a^{-1} bzw. $0,5 \text{ kg a}^{-1}$.

Welche der vorher beschriebenen Transportwege auch den Ausschlag für die in Mitteleuropa gemessenen ^{129}I -Konzentrationen gibt, kann hier nicht geklärt werden. Es bleibt aber festzuhalten, dass ^{129}I , wenn es erst einmal in die Atmosphäre gelangt ist, dort eine genügend große Verweilzeit besitzt, dass es bis zu den in etwa 1000 km von La Hague entfernten Alpen mit einem Isotopenverhältnis von etwa $4 \cdot 10^{-7}$ messbar ist [46].

2.4 Ein Überblick: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in der Umwelt

Durch die menschlichen Aktivitäten auf dem Gebiet der Kerntechnik wurde in den letzten 60 Jahren sukzessive ^{129}I freigesetzt, so dass das natürliche Gleichgewicht gestört wurde. Heutzutage lässt sich nur noch in sehr ausgesuchten Umweltmaterialien das natürliche Isotopenverhältnis von etwa $1,5 \cdot 10^{-12}$ oder ein noch kleinerer Wert messen, z.B. in Solen, Tiefseesedimenten und Mineralien (siehe Tab. 1). Damit bleibt auch auf diese wenigen Matrices die Möglichkeit von ^{129}I beschränkt als Tracer auf der Basis des radioaktiven Zerfalls dienen zu können. Der wichtige geologische Zeitraum von 2-80 Ma kann somit nur in Sonderfällen datiert werden [1]. Einige wenige Arbeiten darüber sind publiziert [z.B. 5, 14, 50], doch diese haben die Schwäche, dass wegen der kleinen Datenmenge das natürliche Isotopenverhältnis lediglich geschätzt werden kann, was diese Autoren mit $1,5 \cdot 10^{-12}$ [14, 50] oder $0,57 \cdot 10^{-12}$ [5] ansetzen. Die resultierenden Alter der Proben beinhalten laut dieser Autoren eine Unsicherheit von etwa 5 Ma; dabei wird lediglich die Unsicherheit der Messung berücksichtigt, das angenommene prä nukleare Isotopenverhältnis aber als konstant angesehen, ohne signifikante Unsicherheit, was höchst zweifelhaft erscheint.

Wenn auch die bisher gemessenen Werte eine seriöse Datierung auf der Basis des radioaktiven Zerfalls nicht zulassen, kann man doch ^{129}I als Umwelttracer verwenden, wenn man den anthropogenen Eintrag als Grundlage nimmt. Damit lassen sich z.B. Meeresströmungen [22, 38, 51, 52], die Grundwasserneubildung [16] oder Bodencharakteristika [3, 53] modellieren. Die dafür notwendigen Daten an rezenten Proben sind zwar auch bei weitem noch nicht ausreichend für routinemäßige Datierungen, die einzelnen Studien haben aber trotzdem die Möglichkeiten von ^{129}I aufgezeigt. Daher ist es auch ein Anliegen dieser Arbeit weiteres Datenmaterial zu liefern um ein umfassenderes Verständnis von der Radioökologie des ^{129}I zu erhalten. Eine Übersicht des bisherigen Kenntnisstandes soll in Tab. 1-3 gegeben werden.

Tab. 1: Pränukleare $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse in der Umwelt.

<i>Umweltkompartiment/Probe</i>	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 10^{-10}	<i>Quelle</i>
Geosphäre und Pedosphäre		
Sole, Great Artesian Basin, Australien	0,004 – 0,071	[5]
Gestein, erdölhaltig, USA	0,001 – 0,06	[54]
Woodward-Iod, aus Sole, USA, 300 Ma	$0,0004 \pm 0,0001$	[55]
Sole, Railroad Valley, USA	0,004 – 0,022	[50]
Boden, Lutovinovo, Russland, 1939	$0,057 \pm 0,011$	Diese Arbeit
Atmosphäre und Hydrosphäre		
Marine Hydrosphäre, berechnet	0,006	[5]
Tiefseesediment, >30 cm, Cape Hatteras, USA, 1979	0,007 – 0,015	[12]
Seetang, vor 1942	0,03 – 0,3	[56]
Tiefsee, 1500 m, Golf von Mexiko, 1992	0,014	[13]
Tiefseesedimente, >1 m, amerikanische Pazifikküste	0,004 – 0,14	[14]
Flusssediment, >70 cm, Mississippi, 1993	0,04 – 0,08	[57]
Biosphäre		
Schilddrüsenpulver, Parke-Davis, USA, 1943	$0,070 \pm 0,015$	[53]
Schilddrüsenpulver, Parke-Davis, USA, 1943	$0,046 \pm 0,005$	Diese Arbeit

Tab. 2: Aktuelle $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse in der Umwelt in Hintergrundgebieten.

<i>Umweltkompartiment/Probe</i>	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 10^{-10}	<i>Quelle</i>
Pedosphäre		
Boden, Weizen- und Reisfelder, Japan, 1983	10 – 70	[58]
Bodenmischproben, Deutschland, 1994/1995	60 – 3700	[42]
Hydrosphäre		
Tiefseesediment, <2 cm, Cape Hatteras, USA, 1979	$0,85 \pm 0,07$	[12]
Seetang, Island, 1990/1991	2,4 – 3,9	[27]
Meereswasser, Golf von Mexiko, 1992	0,28 – 0,67	[13]
Meereswasser, 2400–3000m, Südgrönland, 1981	0,6 – 1,4	[59]
Flusssediment, <10 cm, Mississippi, 1993	1,5 – 2,1	[57]
Atmosphäre		
Luft und Aerosol, Bonn März 1986	3900 ± 1000	[60]
Eisbohrkern, Schicht 1985, Schweiz, 1988	640^a	[61]
Regen, Taiwan, 1995/1996	141 – 200	[62]
Regen, Niedersachsen, Feb. 1986	1660 ± 230	[63]
Regen/Schnee, USA, 1995–1997	8 – 120	[19]
Luft, Sevilla, Spanien, 1996/1997	28 – 80	[45]
Regen, Niedersachsen, jährliche Mittel, 1997–1999	3000 – 9000	Diese Arbeit
Biosphäre		
Tierschilddrüsen, Taiwan, 1995/1996	0,2 – 82	[62]
Schilddrüsen, Mensch, Niedersachsen, 1979–1990	100 – 750	[28]
Schilddrüse, Mensch, Chile, 1985/1986	10 – 20	[28]
Milch, Niedersachsen, 1998	680 ± 80	Diese Arbeit

^a Isotopenverhältnis berechnet unter der Annahme eines ^{127}I -Gehaltes von $1,4 \mu\text{g kg}^{-1}$

Tab. 3: Aktuelle $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse in der Umwelt in belasteten Gebieten.

<i>Umweltkompartiment/Probe</i>	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 10^{-10}	<i>Quelle</i>
Pedosphäre		
Waldboden, Nikolskoje, Russland, 1976 ^a	7 – 27	Diese Arbeit
Boden, Mol, Belgien, 1983 ^b	9600 – 260 000	[64]
Boden, Russland/Ukraine, 1991/1992 ^c	460 – 74 000	[28]
Hydrosphäre		
Walschilddrüse, Pazifik, Ende der 70er Jahre ^a	2	[12]
Meereswasser, Atlantik, bei Madeira, 1969 ^a	0,53 ± 0,08	[59]
Flusssediment, 18–20 cm, Mississippi, 1993 ^a	4,1 ± 0,4	[57]
Algen, Tarapur bei Bombay, 1984–1987 ^b	31 000 – 28 000 000	[36]
Seetang, Ärmelkanal, 1999 ^b	34 000 – 120 000	[37]
Atmosphäre		
Eisbohrkern, Schicht 1963, Schweiz, 1988 ^a	76 ± 10	[61]
Moos, Sellafield, nach 1986 ^b	1500 – 670 000	[35]
Regen, München, 1986 ^c	40 000 ^d	[65]
Aerosol, Aachen, 1986 ^c	3400 – 3700	Diese Arbeit
Biosphäre		
Tierschilddrüsen, USA, 50er Jahre ^a	10 000	[66]
Milch, Mol, Belgien, 1983 ^b	4300 – 18 000	[64]
Tierschilddrüsen, Deutschland/Österreich, 1986 ^c	220 – 9000	[53]

^a Einfluss durch oberirdische Kernwaffenexplosionen und frühe Wiederaufbereitung

^b Einfluss durch Wiederaufbereitungsanlagen nach 1980

^c Einfluss durch den Unfall von Tschernobyl 1986

^d Isotopenverhältnis berechnet unter der Annahme eines ^{127}I -Gehaltes von $1,4 \mu\text{g kg}^{-1}$

2.5 Messmethoden

Durch seine große Halbwertszeit ist ^{129}I nur aufwändig in hoch-kontaminierten Umweltprouben mittels Kernstrahlungsmessungen zu detektieren [67], so dass andere Methoden Anwendung finden müssen. Die Bestimmung von ^{129}I in Umweltmaterialien gelang erstmals Anfang der 60er Jahre durch die Nutzung der radiochemischen Neutronenaktivierungsanalyse (RNAA) [68], ein Verfahren, das nahezu zwei Jahrzehnte lang das einzige blieb, mit dem man Umweltprouben untersuchen konnte. Dabei wird das langlebige ^{129}I durch Neutronenbeschuss in einem Reaktor in das kurzlebige ^{130}I ($T_{1/2} = 12,4 \text{ h}$) umgewandelt, das aufgrund seiner höheren Aktivität γ -spektrometrisch bestimmt werden kann. Da zum Erreichen einer genügenden spezifischen Aktivität der bestrahlten Probe eine radiochemische Abtrennung des Iods notwendig ist, spricht man von radiochemischer Neutronenaktivierungsanalyse. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Möglichkeit, parallel das stabile ^{127}I mitbestimmen zu können, das je nach Bestrahlungsbedingungen im Wesentlichen zu ^{128}I ($T_{1/2} = 25 \text{ min}$) oder ^{126}I ($T_{1/2} = 13,1 \text{ d}$) aktiviert wird [53, 69]. Dabei kann man aber für iodreiche Proben maximal ein intrinsisches $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis von $2 \cdot 10^{-10}$ [3, 53], mit Koinzidenzmessungen auch darunter [70], messen.

Seit 20 Jahren ist die Beschleunigermassenspektrometrie (AMS, *accelerator mass spectrometry*) für die Bestimmung von ^{129}I einsetzbar [71]. Mit ihr gelang die Messung des natürlichen Isotopenverhältnisses dank ihres Nachweisvermögens von unterhalb 10^{-13} . Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens erfolgt in Kap. 4.2. Ihre wesentlichen Vorteile sind neben der niedrigen Nachweisgrenze in dem Verzicht auf die hohen Aktivitäten und der notwendigen radiochemischen Reinigung der RNAA zu sehen. Ihre Nachteile liegen in der bislang benötigten Menge von 1 mg Silberiodid je Probe, was häufig den Zusatz eines Iodträgers verlangt, und in einer unabhängigen Bestimmung des ^{127}I -Gehaltes. Diese Arbeit gibt Ansätze die genannten Nachteile für spezielle Proben umgehen zu können, doch scheint eine Parallelmessung der beiden Analyten nach heutigem Kenntnisstand auch weiterhin unmöglich.

Neben Kernstrahlungsmessungen, der RNAA und AMS gibt es noch einige weitere vor allem massenspektrometrische Methoden, mit denen eine Messung von ^{129}I prinzipiell möglich ist, die aber sich weitestgehend nicht auf Umweltprouben anwenden lassen. Für eine Übersicht siehe bei Schmidt und Schmidt et al. [3, 53].



3 Aufgabenstellung

Nach der Einrichtung eines Labors für die ^{129}I -Bestimmung in Umweltmaterialien mit AMS, die Durchführung der notwendigen qualitätssichernden Maßnahmen und erster Analysen von Boden-, Schilddrüsen- und Wasserproben durch Annette Schmidt im Rahmen ihrer Dissertation 1995 - 1998 liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit in der Ermittlung und Interpretation von Datenmaterial zur Radioökologie des ^{129}I in der Umwelt. Dazu sollen zunächst die Verfahren der analytisch-chemischen Probenvorbereitung von Umweltmatrices in Bezug auf die physikalischen Messmethoden von AMS und ICP-MS verfeinert werden, damit eine qualitätsgesicherte Bestimmung von ^{129}I und ^{127}I in natürlichen Wässern, Milch, Boden, Sediment, Pflanzen, Gewebe und Aerosol möglich wird. In diesem Zusammenhang soll ein Schwerpunkt in der statistischen Betrachtung der Ergebnisse liegen, die eine konsequente Beschreibung von Messunsicherheiten und charakteristischen Grenzen einschließt.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Untersuchung von ^{129}I in natürlichen Wasserproben aus Niedersachsen. Anhand von Niederschlägen, Oberflächengewässern und Grundwassern soll der fortschreitende menschliche Eintrag von ^{129}I in die Umwelt erfasst und Transportwege von Iod in oberflächennahen Kompartimenten aufgezeigt werden. Dabei soll Niedersachsen als Hintergrundgebiet dienen um die Emissionen der jeweils etwa 1000 km entfernten Wiederaufbereitungsanlagen Sellafield und La Hague beurteilen zu können. Darüber hinaus ist mit diesem Projekt das Potential von ^{129}I als Tracer von Umweltprozessen zu untersuchen: Es sind einerseits die bislang wenigen publizierte Daten über ^{129}I zu ergänzen und andererseits die Möglichkeiten von ^{129}I bei der Bestimmung von Verweilzeiten in oberflächennahen hydrologischen Prozessen zu verifizieren.

Des Weiteren nimmt die Betrachtung von früheren $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnissen einen Platz in dieser Arbeit ein. Die Untersuchung von prä nuklearen Werten aus archivierten Proben mit der für diesen Bereich einzig einsetzbaren Beschleuniger massenspektrometrie ist bis dato fast ausschließlich für die Hydrosphäre durchgeführt worden. Mit der Erschließung der kontinentalen Biosphäre und der Pedosphäre sollen hier weitere Daten die Bestimmung des natürlichen Gleichgewichts von Produktion und Zerfall vor dem Einsatz der Kernspaltung verbessern. $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse und ^{129}I -Depositionen der 60er, 70er und 80er Jahre für europäische Hintergrundgebiete stehen ebenfalls im Blickpunkt. Sie sollen ebenfalls mit archivierten Proben sowie mit Modellbetrachtungen erschlossen werden.



4 Methodik und Durchführung der Messungen

4.1 Einleitung

In diesem Abschnitt werden nähere Erläuterungen zu den durchgeführten Messungen gegeben. Es werden jeweils der grundsätzliche Aufbau der Geräte, die Konzipierung der Messungen und der Ansatz für die Auswertung der Daten dargestellt, deren detaillierte Beschreibung im Kap. 6.2 folgt.

4.2 Beschleunigermassenspektrometrie (AMS)

4.2.1 Prinzip und Aufbau

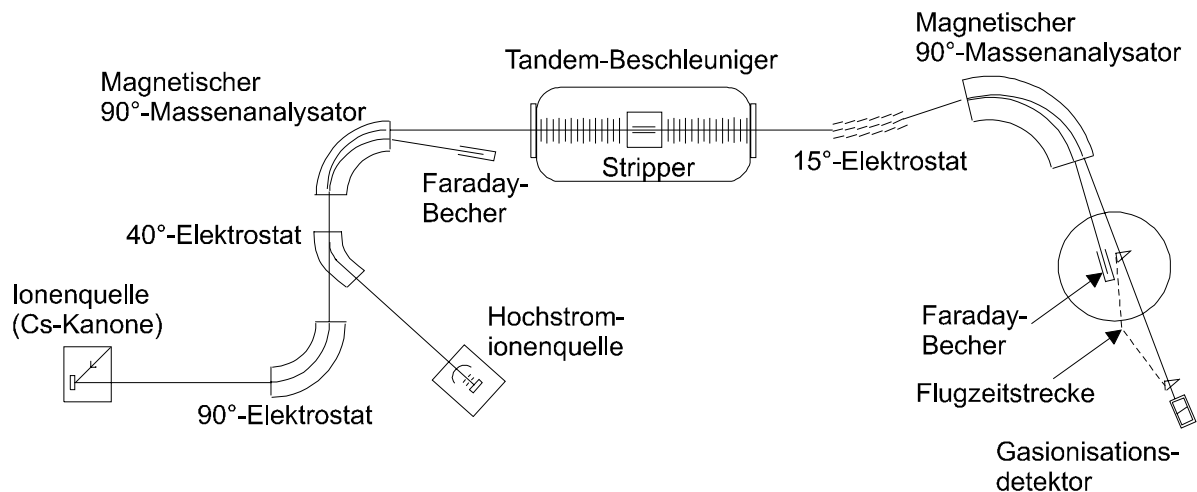


Abb. 4: Aufbau der PSI/ETH-Tandem-AMS-Anlage an der ETH Höggerberg, Zürich.

Die Messungen wurden in Zürich an der PSI/ETH-Tandem-AMS-Anlage an der ETH Höggerberg durchgeführt (Abb. 4). An ihr soll die prinzipielle Funktionsweise der AMS mit Tandem-Beschleuniger erläutert werden. Sie besteht aus fünf Hauptkomponenten: Der Ionenquelle, dem Niederenergiemassenspektrometer, dem Tandembeschleuniger, dem Hochenergiemassenspektrometer und dem Detektionssystem. Die einzelnen Komponenten werden im Folgenden kurz beschrieben.

Ionenquelle:

Durch Ionisation von Cs-Dampf erzeugte Cs^+ -Kationen bombardieren die Probe, beschleunigt durch eine Potentialdifferenz zwischen dem Ort der Ionisation und dem Target. Es stehen hierfür zwei Ionenquellen zur Verfügung: Eine konventionelle Cs-Kanone (*Cs-gun*) mit Cs-Strömen von einigen $100\ \mu\text{A}$ bei einer Potentialdifferenz von $40\ \text{kV}$ sowie eine Hochstromquelle mit Cs-Strömen von einigen mA bei einer Potentialdifferenz von $8\ \text{kV}$. Ein gewisser Anteil der aus dem Target herausgeschlagenen Teilchen (*sputtered particles*) trägt eine einfache negative Ladung. Diese werden in elektrostatischen Feldern beschleunigt und durch ein Blendensystem aus der Ionenquelle geleitet.

Niederenergiemassenspektrometer:

Auf der Niederenergieseite werden die Teilchen im Elektrostaten nach ihrer Energie und im Magneten nach ihrem Impuls selektiert, so dass durch deren Kombination eine Massenseparation der einfach geladenen Anionen erreicht wird.

Tandembeschleuniger:

Diese Anionen werden auf ein positives Potential von $4,7\ \text{MV}$ hin beschleunigt. In der Mitte des Van-de-Graaf-Tandem-Beschleunigers treten die Ionen in einen Gaskanal, den Terminalstripper. Hier kollidieren die Anionen mit Argonatomen, verlieren dabei Valenzelektronen (*stripping process*) und werden so positiv geladen. Das Gemisch aus Teilchen unterschiedlicher Ladung wird nun vom positiven Potential abgestoßen und somit von neuem beschleunigt.

Hochenergiemassenspektrometer:

In einem elektrostatischen 15° -Deflektor werden daraus die Ionen eines bestimmten Ladungszustands separiert, hier $5+$ für ^{129}I , so dass die Teilchen nach Gleichung (1) eine Energie von $28,2\ \text{MeV}$ innehaben. Im magnetischen Massenanalysator erfolgt eine Isolation der Teilchen mit $m/q = 129/5$, denen der Eintritt in das Detektionssystem ermöglicht wird.

Detektionssystem:

Hier werden zur Erkennung der ^{129}I -Teilchen zwei unterschiedliche physikalische Effekte miteinander kombiniert: Die Flugzeitmessung trennt Teilchen unterschiedlicher Geschwindigkeit, d.h. unterschiedlicher Masse bei gleichem Ladungszustand nach Gleichung (2) bis (4). Im Gasionisationsdetektor werden Partikel deutlich unterschiedlicher Ordnungs-

zahl erkannt auf der Basis der Bethe-Bloch-Beziehung, deren Aussage in Gleichung (5) und (6) wiedergegeben ist. Zusätzlich wird im Gasionisationsdetektor die Gesamtenergie der Teilchen gemessen, die nach Gleichung (1) bei einer gegebenen Beschleunigungsspannung lediglich vom Ladungszustand abhängig ist. Der erste Detektor unterscheidet z.B. zwischen $^{129}\text{I}^{5+}$ und $^{128}\text{Te}^{5+}$, aber nicht zwischen $^{129}\text{I}^{5+}$ und $^{103}\text{Rh}^{4+}$, beim zweiten ist es umgekehrt. Durch die Kombination beider Detektoren können einzelne ^{129}I -Ereignisse auch in Gegenwart von Ereignissen kritischer Kontaminanten zweifelsfrei identifiziert werden.

$$E = (1+q) \text{ eV} \quad (1)$$

$$E = m \cdot v^2 \quad (2)$$

$$v = \sqrt{\frac{E}{m}} = \sqrt{\frac{(1+q)\text{eV}}{m}} \quad (3)$$

$$v \propto \frac{1}{\sqrt{m}} \quad \text{für} \quad E = \text{const.} \quad (4)$$

$$-\frac{dE}{dx} \propto \frac{Z^2}{v^2} \quad (5)$$

$$\frac{Z^2}{v^2} = \frac{Z^2 \cdot m}{E} = \frac{Z^2 \cdot m}{(1+q)\text{eV}} \quad (6)$$

Messverfahren und Pulsiersystem:

Wenn $^{129}\text{I}^-$ den Einlass zum Beschleuniger passiert, gelangt $^{127}\text{I}^-$ in den Faraday-Becher auf der Niederenergieseite. Der resultierende negative Ionenstrom liegt typischerweise im Bereich von 2-5 μA (Tab. 4, S. 24). Durch Spannungspulse von 20 μs an der Vakuumkammer des Niederenergiemagneten wird der Ionenstrahl der Masse 127 in den Beschleuniger gelenkt. Dieser folgt dem Strahlengang der Masse 129 bis zum Hochenergiemagneten. Dort wird er in den zweiten Faraday-Becher geleitet und als Hochenergieionenstrom gemessen. Aus dem Quotienten der beiden Ionenströme ergibt sich die Transmission, eine Ausbeute für das Strippen und der nachfolgenden Ladungs- und Massenseparation. Die Transmission

liegt für ^{129}I -Messungen bei 3-5 %, was an der Population von etwa 30 % für den Ladungszustand 5+ unter den gegebenen Bedingungen und mehr noch an der Aufstreuung des Ionenstrahls beim Strippingprozess liegt. Der Quotient aus ^{129}I -Ereignissen und Hochenergieionenstrom wird als Basis für die Berechnung des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses der Messprobe genommen.

Der hohe apparative Aufwand der Beschleunigermassenspektrometrie ist notwendig für die Messung von ^{129}I in Umweltproben. Prinzipiell ist zwar schon mit einem „einfachen“ doppelt fokussierenden Massenspektrometer die Bestimmung möglich: Zur Trennung von Isotopen desselben Elementes bedarf es einer minimalen Auflösung der Massenzahl des Elementes. Eine solche Trennung lässt sich in der Realität aber nur erreichen, wenn in der untersuchten Probe Radioisotop und stabile Isotope in ähnlichen Mengen vorkommen. In realen Umweltproben liegen jedoch häufig zwischen den Konzentrationen radioaktiver und stabiler Isotope eines Elements 10 Größenordnungen oder mehr. Hier ergeben sich für die konventionelle Massenspektrometrie einige Probleme:

- Für die Abtrennung von Moleküllionen und Isobaren ist ein deutlich höheres Auflösungsvermögen nötig; so ist z.B. $m/\Delta m = 8514$ für das Paar $^{127}\text{IH}_2/^{129}\text{I}$ und $m/\Delta m = 626056$ für das Paar $^{129}\text{Xe}/^{129}\text{I}$ [69]. Ein solches Auflösungsvermögen kann zwar von speziellen hochauflösenden Geräten erzielt werden, jedoch nur unter deutlichen Einbußen bei der Empfindlichkeit.
- Die Konzentration der Radioisotope in einer Probe ist i.d.R. sehr klein; die Empfindlichkeit der Detektion muss so weit wie möglich gesteigert werden, unabhängig von der Aufkonzentrierung der Analyten durch die Probenaufarbeitung.
- Eine niedrige Nachweisgrenze, d.h. ein niedriges Signal-Rausch-Verhältnis, verlangt die Reduktion von Untergrundereignissen. Bei der konventionellen Massenspektrometrie werden diese durch Streuprozesse an Wandungen, Blenden oder verbliebenen Gasatomen erzeugt.

Die Beschleunigermassenspektrometrie bietet bei diesen Punkten entscheidende Vorteile:

- Molekülonen mit einer Ladung von 3+ oder höher sind instabil und werden beim Strippingprozess zerstört. Die Isobarenunterdrückung erfolgt bei der Messung von ^{129}I bereits in der Ionenquelle durch die Auswahl negativer Ionen für die Niederenergieseite der AMS, deren Bildung für Xenon energetisch sehr ungünstig ist. Die Kombination von Gasionisationsdetektor und Flugzeitmessung erlaubt zudem eine eindeutige Identifikation und Separation von ^{129}I -Ereignissen, die so nur durch die hohe Energie der Teilchen möglich ist.
- Durch die hohe Selektivität von Ionisations-, Stripping- und Detektionsprozess kann auf ein hohes Auflösungsvermögen der Elektrostaten, Magneten, Blenden und Linsen verzichtet werden. Das resultiert in einer hohen Transmission der Analyten und somit in einer gesteigerten Empfindlichkeit des Messsystems.
- Der Wirkungsquerschnitt für Streuprozesse nimmt mit der Geschwindigkeit der Teilchen ab, woraus eine weitere Reduktion des Untergrundes und somit des Signal-Rausch-Verhältnisses folgt.

Ausführliche Beschreibungen der Beschleunigermassenspektrometrie finden sich bei Finkel und Suter [29] und bei Tuniz et al. [72], detaillierte Angaben zur PSI/ETH-Tandem-AMS-Anlage bei Synal et al. [73] und bei López-Gutiérrez [74].

4.2.2 Durchführung der Messungen

Nach dem allgemeinen Aufbau der PSI/ETH-Tandem-AMS-Anlage folgen nun Konzeption und Einzelheiten der Messungen. In Abb. 4 ist ersichtlich, dass für die ^{129}I -Messungen zwei Ionenquellen zur Verfügung stehen [29]. Die wesentlichen Unterschiede seien kurz dargestellt:

- Die Hochstromquelle vermag mit ihren höheren Cs-Strömen der AMS deutlich mehr Probenmaterial pro Zeit zu liefern, was sich mit dem Niederenergiestrom verfolgen lässt.
- Bei der Cs-Kanone wird das Target aus einem 45° -Winkel von einer Punktquelle beschossen, bei der Hochstromquelle frontal von einer sphärischen Oberflächenquelle. Dadurch entsteht im Target bei der Cs-Kanone ein tiefer, schräger Brennfleck. Im Gegensatz dazu ist der Sputterkrater bei der Hochstromquelle symmetrisch bezüglich der Strahlachse.

Etwa 80 % der für diese Arbeit untersuchten Proben wurden unter Einsatz der Cs-Kanone gemessen, der Rest mithilfe der Hochstromquelle und Rb statt Cs als Sputtermaterial. Rb zeigt im Vergleich mit Cs ein geringeres Ionisationsvermögen und findet deshalb selten Verwendung in Sputter-Ionenquellen. In Verbindung mit Cs konnten jedoch lediglich Tests mit der Hochstromquelle durchgeführt werden (siehe auch im nächsten Kap.).

Tab. 4: Vergleich der Hochstromquelle mit der Cs-Kanone anhand des pro Messung maximal erreichten Niederenergiestroms und des Bereiches für Blanks.

<i>Ionenquelle</i>	<i>Max. Niederenergiestrom [μA]</i>	<i>$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{\text{me}}$ für Blanks 10^{-12}</i>
Cs-Kanone	2,1 – 5,0	0,02 – 0,53
Hochstromquelle (Rb)	5,8	0,30
Hochstromquelle (Cs)	28,3	≈ 2

Die für die Ionenquellen in Tab. 4 gegebenen Eckdaten zeigen, dass die Hochstromquelle mit Rb als Sputtermaterial der Cs-Kanone gleichwertige Ergebnisse liefert. Dabei wurde ihr Potential bislang noch nicht voll ausgeschöpft:

- Die Quelltemperatur, die sich direkt auf den Primärionenstrom des Rubidiums auswirkt, kann noch deutlich gesteigert werden, was zu einem höheren Niederenergiestrom führen sollte. Dabei ist es nicht auszuschließen, dass der in Tab. 4 angegebene Wert für den Betrieb mit Cs auch mit Rb erreicht werden kann.
- Der Aufbau der Hochstromquelle und die Form des Brennflecks erlauben eine geänderte Geometrie der Targethalter, z.B. eine Verkleinerung des Probenloches (Abb. 5). Damit könnte die nötige Probemenge reduziert werden, mit den Maßen aus Abb. 5 um 85 %. Es wäre auch ein Verfahren vorstellbar, wie es u.a. bei ^{41}Ca angewendet wird [75]: Das Probenloch in der Mitte des Targethalters ist durchgängig und die Probe wird von hinten in den Halter gepresst; so wird eine für die Messung vorteilhafte plane Oberfläche des Targets erreicht.

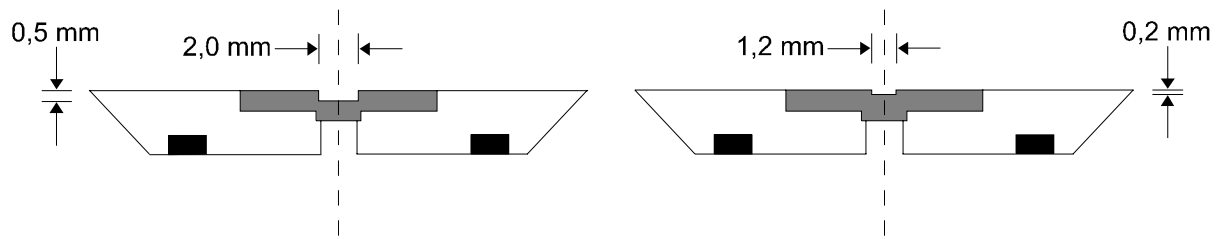


Abb. 5: Geometrie der Targethalter zur Bestimmung von ^{129}I : Aktuell (links) und optional (rechts). Materialien: Tantal (grau), Stahl (schwarz) und Kupfer (farblos).

Ein Einsatz von Cs als Sputtermaterial für die Hochstromquelle ist augenblicklich noch nicht möglich wegen des hohen Untergrundes an ^{129}I -Ereignissen (Tab. 4). Da aber sowohl mit Cs als Sputtermaterial als auch mit der Hochstromquelle an sich zufriedenstellende Ergebnisse produziert worden sind, sollte auch die Kombination beider Elemente machbar sein.

Aufgrund der Komplexität der AMS-Anlage ist es schwierig Absolutmessungen von Isotopenverhältnissen durchzuführen. Deshalb werden die Messungen i.d.R. relativ zu Standardproben mit bekanntem, absoluten ^{129}I -Gehalt ausgeführt. Starke Schwankungen von Probe zu Probe bei der Ionisation des Probenmaterials führen mitunter zu einem Unterschied im Niederenergiestrom von einer Größenordnung. Zudem treten zeitlich sich verändernde Verluste z.B. beim Pulsieren, an Blenden und Linsen, bei der Massenseparation und beim Passieren des Startdetektors der Flugzeitmessung auf. Das bewirkt häufig eine Drift im Verlauf einer Messung, die zu einem um einen Faktor 2 unterschiedlichen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis einer Probe führen kann. Um diese Variabilitäten zu unterdrücken erfolgt eine Korrektur der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse durch einen parallel gemessenen, externen Standard. Hierzu wird der zertifizierte Standard SRM 4949B-79 [76] genutzt, eine Iodid-Lösung mit der ursprünglichen Aktivitätskonzentration von $7,12 \pm 0,14 \text{ kBq g}^{-1}$. Dieser Standard wurde in Zürich durch Zugabe von Woodward-Iod in mehreren Schritten bezüglich des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses verdünnt und seitdem für ^{129}I -Messungen eingesetzt. Auf diese Weise erhielt man Standardlösungen mit nominellen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnissen zwischen $4,7 \cdot 10^{-9}$ und $4,5 \cdot 10^{-12}$, die nach AgI-Fällung als Standardmaterial dienen. Zu Beginn einer jeden Messung wird nach Optimierung der Parameter die Linearität des Messgerätes in diesem Bereich und die Lage des aktuellen Untergrundes überprüft, bevor Proben gemessen werden können.

Der Ablauf der Messungen ist folgender:

- Messkassetten werden mit 19 Proben, vier Standards mit einem nominellen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis von $4,74 \cdot 10^{-11}$ (sogenannter D2-Standard) und einem Woodward-Blank bestückt.
- Jede Probe wird in zehn aufeinanderfolgenden Zyklen (*cycles*) à 20 s gemessen. Anschließend wird zur nächsten Probe gewechselt.
- Der Durchgang (*run*) der gesamten Messkassette wird dreimal wiederholt.

Die Berechnung der Ergebnisse und der Unsicherheiten wird in Kap. 6.2.2 dargelegt.

4.2.3 Messung von trägerfreien Proben

Bei der Absenkung der Iodgehaltes der Messproben durch Erhöhung des Ag:AgI-Verhältnisses treten drei Fragen auf:

- Bis zu welchen Ag:AgI-Verhältnissen sind noch tolerable Ionenströme messbar? Als Grenzwert sollen 20 nA für den Hochenergieionenstrom gelten, die im Routinebetrieb bei ^{129}I -Messungen 2 % des Vollausschlages des Integrators am entsprechenden Faraday-Becher darstellen.
- Ist eine Abhängigkeit des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses vom Iodgehalt der Messprobe zu beobachten?
- Wie verändern sich die Blanks?

Zur Beantwortung der ersten Frage wurden in einem Vorversuch Niederenergieionenströme in Abhängigkeit des Iodidgehaltes gemessen. Dabei kam die Hochstromquelle mit Cs als Sputtermaterial zum Einsatz. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 präsentiert.

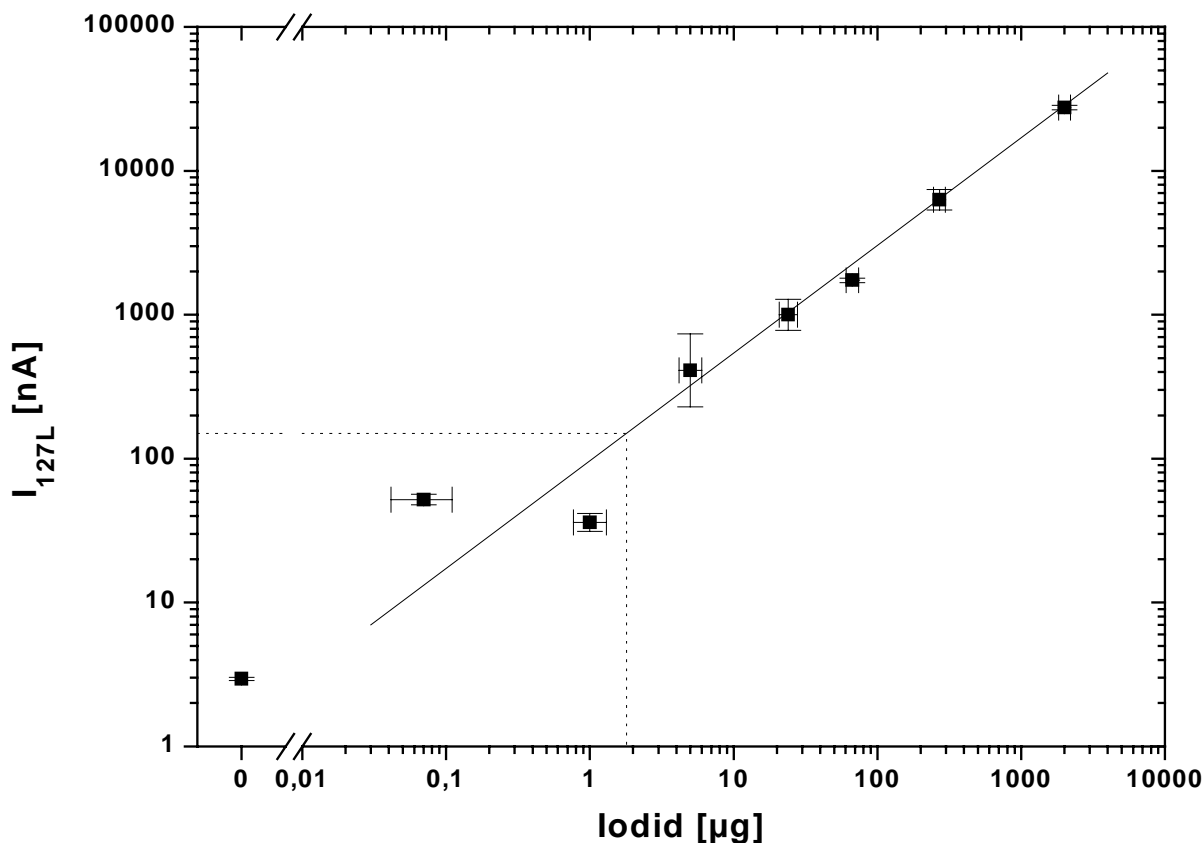


Abb. 6: Abnahme des Niederenergieionenstroms bei Verringerung des Iodidgehaltes im Target unter Verwendung der Hochstromquelle mit Cs als Sputtermaterial. Dargestellte Unsicherheiten repräsentieren eine Standardunsicherheit.

Der Messpunkt mit dem höchsten Iodidgehalt von 2000 μg entspricht dem üblicherweise eingesetzten Verfahren, bei dem etwa 4 mg AgI mit bis zu 20 mg Silberpulver pro Target vermengt und gepresst werden. Nach Tab. 4 lagen die maximalen Niederenergieströme für die Cs-Kanone bei 2-5 μA, die bei diesem Vorversuch bereits mit einem Zehntel an Probenmaterial erreicht werden. Im weiteren Verlauf kann man beobachten, dass der Strom weniger stark abnimmt als die Iodidmenge; so bedingt eine um eine Größenordnung geringere Iodidmenge im Target lediglich einen um einen Faktor 6 verringerten Niederenergieionenstrom. Die in Abb. 6 markierten 150 nA Niederenergieionenstrom ist in etwa äquivalent mit der kritische Grenze von 20 nA für den Hochenergieionenstrom. Es resultiert also eine minimale Iodidmenge von 2 μg pro Target für matrixfreie Proben, denn in dieser Messung kamen ausschließlich Woodward-Blanks zum Einsatz. Da hingegen die Ströme für reelle Probe niedriger liegen als für Standards und Woodward-Blanks, sollten Targets mindestens 5 μg Iodid enthalten. Für reines Silber wird ein Blankwert von 3 nA gemessen, die unter den gegebenen Bedingungen den Untergrundstrom der Messanordnung darstellen.

In diesem Vorversuch wurde auch die Effizienz unterschiedlicher Methoden zur Filtration geringerer Silberiodidmengen untersucht: Die Belegung des Filters mit Silber nach Kap. 5.3.5, eine Trägerfällung in 1 mg AgCl nach Chlorid-Zugabe sowie das Verpressen des AgI zusammen mit dem Membranfilter. Es wurden für $24 \pm 4 \mu\text{g}$ Iodid im Target 1000 ± 280 , 350 ± 40 bzw. 520 ± 130 nA an Niederenergieionenströmen gemessen. Nach Abb. 6 entsprechen diese Ionenströme Iodidgehalten im Target von etwa $5 \mu\text{g}$ für die Trägerfällung mit AgCl und $10 \mu\text{g}$ für das Verpressen des Filters, wenn sie mit der in dieser Arbeit eingesetzten Silberbelegung des Filters abgetrennt worden wären. Die gewählte Methode ist zwar aufwendiger als die beiden alternativen, bringt aber für die Messung möglicherweise entscheidende Vorteile, zumal ja die ^{129}I -Blindwerte der Filter und des Chlorids noch nicht gemessen werden konnten.

Diese vielversprechenden Ergebnisse des Vorversuchs konnten nur eingeschränkt auf ^{129}I -Messungen übertragen werden, da die Blindwerte bislang für sinnvolle Messungen zu hoch waren (Tab. 4). Statt der Hochstromquelle musste die Cs-Kanone herangezogen werden. In Abb. 7 sind die Hochenergieströme der Proben dieser Messung im Gegensatz zu den in Abb. 6 gezeigten Niederenergieionenströmen aufgetragen. Der Untergrundstrom der Messanordnung wird hier bereits bei etwa $10 \mu\text{g}$ Iodid im Target erreicht. Proben mit ungefähr $40 \mu\text{g}$ Iodid ergeben den als untere Grenze anzusehenden Hochenergiestrom von 20 nA. Somit ist mit den Parametern einer ^{129}I -Messung unter bislang gewählten Bedingungen eine Reduktion des Iodidgehaltes im Target um einen Faktor 50 möglich. Abb. 8 zeigt, dass bis in diesen Bereich keine signifikanten Isotopieeffekte zu beobachten sind, wie sie z.B. bei der Messung von ^{14}C -Proben mit einem geringen Kohlenstoffgehalt auftreten [77, 78]. Bei Proben unter $10 \mu\text{g}$ Iodid im Target macht sich eine Verschiebung des gemessenen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses gegenüber dem Nominalwert des Standards aufgrund des Beitrages des Untergrundstromes bemerkbar. Durch Optimierung des Integrators, der für die Messung des Hochenergieionenstromes eingesetzt wird, und der Frequenzen der Pulsierung von ^{129}I und ^{127}I auf der Niederenergieseite, die den Eintritt der entsprechenden Massen in den Beschleuniger und somit auch in die Detektionseinheit auf der Hochenergieseite ermöglicht, lässt sich wahrscheinlich die in dieser Arbeit ermittelte Grenze von $40 \mu\text{g}$ Iodid im Target noch weiter absenken.

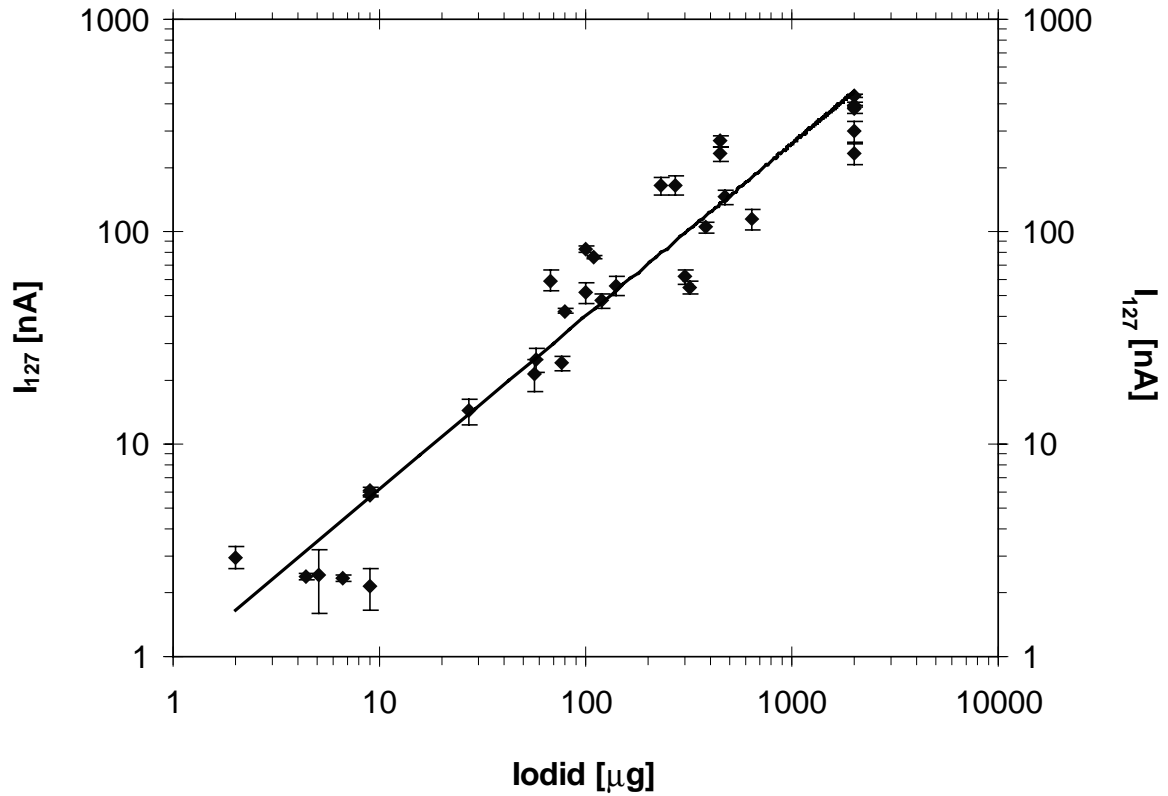


Abb. 7: Abnahme des Hochenergieionenstroms mit Standardunsicherheiten bei Verringerung des Iodidgehaltes im Target unter Verwendung der Cs-Kanone.

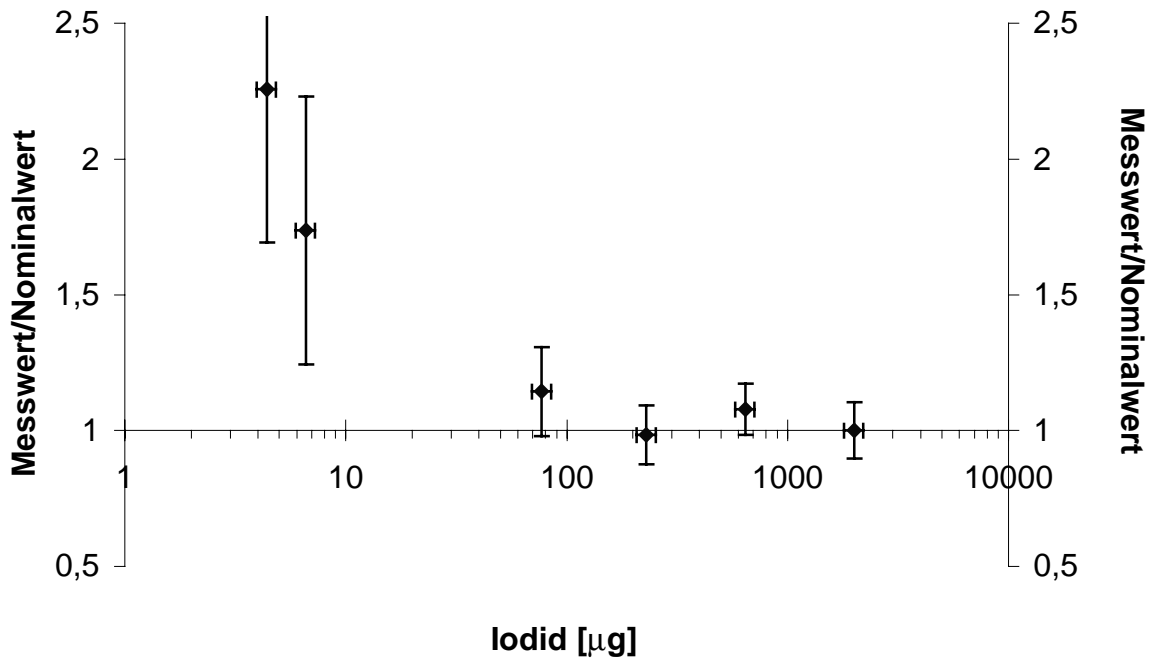


Abb. 8: Abweichung des Mess- vom Nominalwert eines D2-Standards ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 4,74 \cdot 10^{-11}$) für abnehmende Iodidmengen im Target unter Verwendung des Cs-Kanone. Die dargestellten Unsicherheiten repräsentieren erweiterte Standardunsicherheiten mit einem Vertrauensbereich von 95 %.

Die Blanks zeigen nach Tab. 5 in Abhängigkeit der Trägerzugabe kein einheitliches Verhalten. Bei einer geringen Trägerzugabe, mit der ein Blank für eine trägerfrei aufgearbeitete Probe simuliert werden soll, resultieren höhere gemessene $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse, nicht aber ein größerer intrinsischer ^{129}I -Gehalt. Möglicherweise liegt eine konstante additive Kontamination vor, die bei jeder Messung auftaucht. Da die Messblanks mit anderen Chemikalien in einem anderen Labor hergestellt wurden als die Prozessblanks, liegt die Quelle für eine solche Kontamination möglicherweise im Silber, das beim Pressen der Proben verwendet wurde. Gegen eine konstante Kontamination spricht allerdings der geringe intrinsische ^{129}I -Gehalt des zweiten Prozessblanks in Tab. 5. Wenn tatsächlich eine konstante, unbekannte Kontamination existiert, wie sie z.B. bei der Analyse von ^{14}C in Umweltproben mit einem geringen Kohlenstoffgehalt angenommen wird [79], wären die Möglichkeiten eingeschränkt, mit der trägerfreien Methode Proben mit einem niedrigen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis und einer intrinsischen Iodmasse unterhalb von 1 mg erfolgreich messen zu können: Wenn bei einer Probenaufbereitung mit Trägerzugabe ein Messwert unterhalb der Nachweisgrenze auftritt und beim Übergang zur trägerfreien Methode die Blank- wie die Probenwerte gleichermaßen ansteigen, ist somit auch hier kein signifikant vom Untergrund unterscheidbares Signal zu erwarten. Ob diese Vermutung zutrifft, konnte allerdings mit den wenigen in dieser Arbeit trägerfrei aufbereiteten Proben nicht geklärt werden, sondern bleibt in Zukunft zu überprüfen.

Tab. 5: Blanks der Messung (Woodward-Blanks) und der Probenvorbereitung (trockene Veraschung nach Kap. 5.3.3) für unterschiedliche Iodidmengen im Target mit einfacher Standardunsicherheit.

<i>Art des Blanks</i>	$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me}$ 10^{-12}	$^{129}\text{I}_{intr}$ [nBq]	<i>Iodid im Target</i> [μg]	I_{127} [nA]
Messblank	$0,15 \pm 0,03$	$2,0 \pm 0,4$	2000	297 ± 36
Messblank	$0,95 \pm 0,30$	$0,42 \pm 0,14$	67	59 ± 6
Prozessblank	$0,13 \pm 0,04$	$2,0 \pm 0,8$	2330	412 ± 25
Prozessblank	$3,9 \pm 0,8$	$2,2 \pm 0,5$	85	56 ± 5

Tab. 6 zeigt, dass das in Kapitel 6.2.7 beschriebene Verfahren zur ^{127}I -Bestimmung mit AMS durch die Messung von Proben, jeweils einmal mit und ohne Trägerzugabe aufbereitet, eingesetzt werden kann. Diese Ergebnisse sind nicht signifikant verschieden von denen der IC-Messung und im Falle des Seesalats vom Referenzwert. Ob die Unsicherheiten tatsächlich kleiner sind als mit der Ionenchromatographie, wie Tab. 6 es andeutet, kann aber wegen bislang nicht genügend untersuchten Korrelationen nicht abschließend geklärt werden, wie in Kapitel 6.2.7 im Detail ausgeführt ist.

Tab. 6: Vergleich von ^{127}I -Gehalten, bestimmt mit AMS nach Gleichung (61) und Ionenchromatographie, für das Referenzmaterial CRM 279 (Sea lettuce [80]) und zwei Bodenproben unter Angabe der Standardunsicherheit der Analysen. Zu Details über diese Proben siehe Tab. 28, S. 108, und Tab. 45, S. 169.

<i>Probe</i>	^{127}I (IC) [mg kg ⁻¹]	^{127}I (AMS) [mg kg ⁻¹]	^{127}I (Referenzwerte) [mg kg ⁻¹]
BCR-CRM 279	153 ± 10	160 ± 5	149 ± 7
(Sea lettuce)	151 ± 7	143 ± 8	158 ± 4
Boden Nikolskoje, 2–5 cm	4,7 ± 0,4	4,8 ± 0,2	-
Boden Nikolskoje, 5–15 cm	4,7 ± 0,3	5,0 ± 0,2	-

AMS-Laboratorien, die bislang nicht in der Lage gewesen sind, ^{127}I mit einem zweiten Verfahren wie IC oder ICP-MS bestimmen zu können, haben somit in Zukunft die Möglichkeit, sowohl ^{129}I - als auch ^{127}I -Gehalte und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse für ihre Proben analysieren zu können. Allerdings beinhaltet das hier dargelegte Verfahren einige Einschränkungen:

- Es muss ein Probenaufbereitungsverfahren eingesetzt werden, dass - wie die trockene Veraschung im Sauerstoffstrom - ohne Trägerzugabe anwendbar ist. Da in diesem Falle Analytverluste während der Aufarbeitung bedeutend werden, muss man ^{125}I als Ausbeutetracer zur Hilfe nehmen.

-
- Mit den hier gewählten Parametern müssen mindestens etwa 80 µg Iod in der Probe vorliegen, damit nach Teilung der Adsorptionslösung für die trägerfrei Aufarbeitung 40 µg Iod bleiben, die nach Abb. 7 für die Messung notwendig sind. Somit sollte im ursprünglichen Probenmaterial ein ^{127}I -Gehalt von wenigstens 1,2 mg kg⁻¹ für Boden- und Sedimentproben, 8 mg kg⁻¹ für Pflanzen und 20 mg kg⁻¹ für Schilddrüsen gegeben sein.
 - Bei Nachweisgrenzen, die nach Kap. 6.4.1 i.d.R. für $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ zwischen $1-8 \cdot 10^{-13}$ liegen, ist die Bestimmung von ^{127}I mit AMS auf Proben mit einem intrinsischen Isotopenverhältnis von wenigstens einer Größenordnung über der Nachweisgrenze angewiesen, wenn man von einer Trägerzugabe ausgeht, die den Iodanteil der Probe um mindestens einen Faktor Zehn übertrifft.
 - Um das Messgerät nicht zu kontaminieren sollte das intrinsische $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis der Probe aber auch nicht zu hoch liegen. Je nach Iodidgehalt im Target der trägerfreien Aufarbeitung dürfen maximal Isotopenverhältnisse zwischen 10^{-9} und 10^{-8} auftreten, das höhere Verhältnis für den geringeren Iodidgehalt.

Somit sollte das hier dargestellte Verfahren zur Bestimmung von ^{127}I mit AMS anwendbar sein auf postnukleare Boden-, marine und limnische Sediment-, Seepflanzen- und Schilddrüsenproben, die abseits von Emittenten genommen werden. Diese Methode ist deshalb nicht einzusetzen bei rezenten Proben aus Mitteleuropa und der zentralen und südlichen Nordsee, da in diesen Regionen in den entsprechenden Umweltmatrices ein zu hohes Isotopenverhältnis vorliegt.

Auch an der LLNL-AMS-Anlage in Livermore, USA, konnten bereits Proben mit 50 µg Iod zufriedenstellend gemessen werden. Unter diesem Gehalt wurden falsche Werte erhalten, was - wie in dieser Arbeit - auf eine ungenügende Optimierung der Ionenstrommessung im Bereich einiger nA zurückzuführen ist [81].

4.3 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)

ICP-MS-Messungen wurden durchgeführt an einem PlasmaQuad II Turbo+ mit S-Option (VG Elemental, Winsford, UK) am Institut für Anorganische Chemie, Lehrgebiet Analytische Chemie, der Universität Hannover. Die Parameter des Gerätes werden in Tab. 7 aufgezeigt.

Tab. 7: Konfiguration des verwendeten ICP-MS-Gerätes.

<i>Parameter</i>	<i>Einstellung</i>
Plasmagas	12 L min ⁻¹ Argon
Hilfsgas	0,5 L min ⁻¹ Argon
Zerstäubungsgas	0,9 L min ⁻¹ Argon
Generatorleistung	1350 W
Förderrate der Schlauchpumpe	1 mL min ⁻¹
Zerstäuber	V-Spalt
Zerstäuberkammer	Scott Double-Pass Kammer, auf 1 °C gekühlt
Interface	μ-Sampler und μ-Skimmer aus Nickel, gekühlt

Die Einstellungen des Gerätes und die Konzeption der Messungen variierten geringfügig zwischen den einzelnen Messungen. Typische Eckwerte finden sich in Tab. 8.

Tab. 8: Typische Einstellungen für ICP-MS-Messungen. Mit * gekennzeichnete Parameter wurden im Laufe dieser Arbeit geringfügig verändert.

<i>Parameter</i>	<i>Einstellung</i>
Messmodus	Scan-Modus
Kanalzahl	512
Massenbereich	126,2–130,9 u *
Kanäle pro Masseneinheit	109 u ⁻¹ *
Zyklen (<i>sweeps</i>) pro Durchgang (<i>run</i>)	300 *
Messzeit (<i>dwel time</i>) pro Kanal und Zyklus	160 µs
Messzeit pro Durchgang	25 s *
Interner Standard	¹²⁹ Xe
Durchgänge je Probe	6
Durchgänge je Blank	3
Parallel gemessenen Standard	5 µg kg ⁻¹ Iodid *
Externer Standard zur Quantifizierung	100 µg kg ⁻¹ Iodid

Schwankungen in der Qualität des Plasmas, bedingt durch sich ändernde Matrixbelastungen der Proben, erfordern den Einsatz eines inneren Standards (IS). Die Auswahlmöglichkeiten eines passenden Isotopes wurden durch die gewählten Bedingungen stark eingeschränkt. Da natürliche Proben gemessen werden sollten, standen nur Elemente zur Wahl, die in der Natur in sehr geringen Mengen vorkommen. Weiterhin machte das alkalische Milieu der Proben (s. Kap. 5.3.2) den Einsatz der meisten Metalle unmöglich, weil diese häufig Hydroxide bilden. So misslang z.B. ein Test mit Indium, bei dem selbst in Wiederholungsmessungen derselben Probe nicht reproduzierbare Ergebnisse beobachtet wurden. Statt dessen wurde ¹²⁹Xe als interner Standard gewählt. Xenon ist als Spur im Gebrauchsgas für die ICP-MS Argon enthalten. Änderungen des Xenon-Gehaltes im Argon sind bei Verwendung desselben Gasbündels im Verlaufe einer Messung nicht zu erwarten. Schwankungen im Gasstrom des Gerätes konnten an den Schwebekörperdurchflussmessern nicht ausgemacht werden. So kann also von einer - im Unsicherheitsbereich der Analysen von etwa 10 % - stabilen Xenon-Zufuhr ins Plasma ausgegangen werden. Die Wahl eines Xenon-Isotopes als

IS hat einen wesentlichen Nachteil: Mit diesem Gas wird das Verhalten der Probe erst ab dem Eintritt ins Plasma widerspiegelt. Schwankungen bei der Probenzufuhr ins Plasma, insbesondere der Zerstäubung, werden nicht erfasst. Wollenweber hat allerdings gezeigt, dass dieser Einfluss vernachlässigt werden kann [82]. Rechnerisch konnte eine starke Korrelation zwischen dem Analyten und IS nachgewiesen werden: Aus fünf Messungen ergab sich ein mittlerer Korrelationskoeffizient von $0,87 \pm 0,11$ (Mittelwert \pm erweiterte Standardabweichung), ermittelt aus den Ergebnissen des parallel gemessenen Standards in jeder Messung. ^{129}Xe weist eine Isotopenhäufigkeit von 26,4 % auf [69]. Eine Störung durch ^{129}I aus den Proben kann ausgeschlossen werden, da Rechnungen selbst bei Proben mit einem hohen ^{129}I -Gehalt wie Meeresproben nur etwa ein ^{129}I -Ereignis auf 100000 ^{129}Xe -Ereignisse erwarten lassen.

Der Ablauf der Messungen ist so konzipiert:

- Es werden immer abwechselnd eine Probe und ein Blank mit Reinstwasser gemessen, die Proben in sechs, die Blanks in drei Einzelmessungen. Für jede Einzelmessung wird der Quotient aus Analytensignal und Signal des IS gebildet.
- Etwa jede zehnte Probe ist ein parallel gemessener Standard. Dieser kann ein verdünnter Iodid-Standard oder eine Probe sein. Mit diesem Standard wird eine mögliche Drift über den Messtag überwacht.
- Für einen Untergrundabzug wird für jede Probenart je nach Aufarbeitung ein Blank untersucht. In diesen Blanks soll die Matrix der Proben simuliert werden. So wird z.B. für die Untergrundbestimmung der Aerosolproben die Flüssig-Flüssig-Extraktion nach Kap. 5.3.4 aus Reinstwasser ohne Iodzugabe durchgeführt.
- Zur Quantifizierung werden am Ende des Messtages externe Standards mit einem Iodidgehalt von $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ analysiert. Bei diesen Standards wird die Matrix für jede Probenart wie oben für die Blanks simuliert. Diese Simulationen wurden durch die Standard-Additionsmethode an einzelnen Proben überprüft und im Rahmen der Messunsicherheit als geeignet bewertet.

Für Details zur ICP-MS siehe Wollenweber [82]. Die Berechnung der Ergebnisse und der Unsicherheiten erfolgt in Kap. 6.2.4.

4.4 Ionenchromatographie (IC)

Zur Bestimmung des Gesamtiodgehaltes oberhalb von $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ aus wässrigen Proben wurde die IC eingesetzt. Angewandt wurde die von Schmidt entwickelten Methode [3], die hier nur kurz skizziert werden soll.

Das chromatographische System DX-100 (Dionex, Sunnyvale, USA) bestand aus Autosampler, AG5-Vorsäule, AS5-Säule, Autosuppressor und Leitfähigkeitsdetektor. Als Injektionseinheit konnte zwischen unterschiedlichen Probenschleifen (25, 47 und $98 \mu\text{L}$) und einer Aufkonzentrierungssäule (TAC-2) gewählt werden. Bei Proben mit einem Iodidgehalt über 1 mg kg^{-1} wurde in der Regel eine Probenschleife genutzt, da deren Anwendung einfacher und weniger störanfällig ist. Die Aufkonzentrierungssäule hingegen erlaubt die Bestimmung niedrigerer Konzentrationen. Als Eluens dient $0,0034 \text{ M NaHCO}_3 / 0,0043 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$ mit 10 mg kg^{-1} para-Hydroxybenzonnitril (pHBN) bei einer Flussrate von 2 mL min^{-1} . Iodid eluiert unter den angegebenen Bedingungen bei einer Nettoretentionszeit von 4,2 min. Die Identifikation erfolgt über die Retentionszeit, da i.d.R. kein weiterer Peak im Bereich von 3,5-5,5 min erscheint. In einzelnen Zweifelsfällen konnte eine Aufstockung, die im Rahmen der Standard-Additionsmethode vorgenommen wurde, Klarheit bringen.

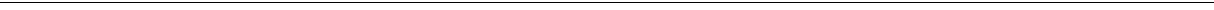
Die Konzeption der Messungen sah so aus:

- Es werden immer abwechselnd eine Probe und ein Blank mit Reinstwasser gemessen.
- Die Quantifizierung erfolgt mithilfe der Standard-Additionsmethode; drei unterschiedliche Aufstockungen werden vorgenommen und mindestens fünf Messpunkte für eine Ausgleichsgerade herangezogen, wobei die ursprüngliche Probe mindestens doppelt gemessen wird.

Die Berechnung der Ergebnisse und der Unsicherheiten wird in Kap. 6.2.5 dargelegt.

4.5 NaI(Tl)-Bohrlochdetektor

Zur Ausbeutebestimmung der Probenaufarbeitung wurde ^{125}I als radioaktiver Tracer eingesetzt. ^{125}I ist ein Elektroneneinfangstrahler mit einer γ -Linie bei 35,5 keV und einer Halbwertszeit von 60,14 Tagen [83]. Neben der γ -Linie werden auch Te-Röntgenlinien mit Energien von 27,2 bis 31,7 keV emittiert, deren Intensitäten die der γ -Linie bei weitem übertreffen. Die nach der Probenaufarbeitung verbliebene Aktivität wird mit einem NaI(Tl)-Bohrlochdetektor (8SF8/2E-X, Fa. Berthold) ermittelt, indem 4 mL der wässrigen Lösungen, z.B. der Adsorptionslösung nach der trockenen Veraschung, in einem Zentrifugenröhrchen relativ zu einem Standard bekannter Aktivität in der gleichen Geometrie gemessen werden. Dabei kann der NaI(Tl)-Detektor die einzelnen Linien nicht separieren, was aber auch in diesem Anwendungsfall nicht nötig ist. In regelmäßigen Abständen werden außerdem Untergrundmessungen vorgenommen. Die Impulsraten der Proben liegen i.d.R. ein bis zwei Größenordnungen über der Untergrundrate. Die Berechnung der Ergebnisse und der Unsicherheiten wird in Kap. 6.2.6 dargelegt.



5 Methoden der Probenvorbereitung zur Analyse

5.1 Einleitung

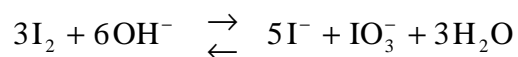
In diesem Abschnitt werden die Verfahren dargestellt zur Behandlung der Originalproben um für die Messung einsetzbare Proben zu erhalten. Dabei sollen sich bei der notwendigen Spuren-Matrix-Trennung die Informationen der Originalprobe widerspiegeln. Die Methoden zur Probenvorbereitung unterscheiden sich z.T. erheblich je nach Probenart und nach der jeweiligen Messmethodik der Analyten, d.h. ICP-MS und IC für ^{127}I und AMS für ^{129}I . Qualitätssichernde Maßnahmen sollen die Anwendbarkeit der eingesetzten Methoden im Sinne der Richtigkeit der Analysen unterstreichen.

5.2 Probenlagerung

5.2.1 Wasserproben

Die vom Niedersächsischen Landesamt für Ökologie (NLÖ) bereitgestellten Regen-, Oberflächenwasser- und Grundwasserproben wurden bereits direkt nach der Probennahme konserviert. Dieses sollte im Besonderen zwei Gefahren des Analytenverlustes minimieren:

- Die Evaporation von während der Lagerung gebildetem elementarem Iod; in der Probe enthaltenes Iodid wird im Laufe der Zeit durch Luftsauerstoff zu Iodat oxidiert. Nebeneinander sind diese beiden Iodspezies nur im alkalischen pH-Bereich stabil. Das Synproportionierungs-Disproportionierungsgleichgewicht



liegt unterhalb von pH 6 auf der linken Seite [84]. Das gebildete elementare Iod ist in Wasser schlecht löslich und diffundiert leicht durch die Wandungen oder den Verschluss des Behältnisses.

- Die Adsorption von Analyten an Gefäßwandungen.

Zur Konservierung wurden die Proben nach Vorgaben der ISO [85; deutsch: 86] bereits von Mitarbeitern des NLÖ mit 50 mL einer 0,6 M Natronlauge (entsprechend 30 mmol

Natriumhydroxid) versetzt und im Dunkeln in PE-Flaschen gelagert. Nach Erhalt wurde der pH-Wert der Proben überprüft und ggf. nachträglich Konservierungslösung zugegeben. Die Lagerung bis zur Probenaufarbeitung dauerte in der Regel mehrere Monate. Tab. 30, S. 110, verdeutlicht die Langzeitstabilität der Wasserproben über knapp zwei Jahre.

Die untersuchten Meerwasserproben aus der Nordsee wurden nach der Probennahme ohne weitere Konservierung maximal zwei Wochen bis zur Probenaufarbeitung gelagert. Dabei ist zu berücksichtigen, dass in Meerwasser enthaltenes Iod nebeneinander als Iodid und Iodat vorliegt [87, 88], die Zugabe von Alkali aber zur Fällung von Hydroxiden führt. Deshalb wurde die Lagerungszeit möglichst kurz gehalten.

5.2.2 Andere Probenmatrices

Die Probe Schilddrüsen 1903 entstammt mehreren Schweineföten, die seit ihrem Exitus zusammen in einem verschließbaren Glasgefäß in Ethanol konserviert waren. Nach der Sektion am 25.6.1999 wurden die Organe einige Wochen bei -40 °C in PE-Flaschen aufbewahrt und anschließend gefriergetrocknet.

Milchproben wurden direkt nach ihrer Entnahme mit 1 mL einer 1%igen Natriumazidlösung versetzt [89; 90] und bei -18 °C gelagert.

Andere in dieser Arbeit behandelten Proben - das sind archivierte Schilddrüsen-, Boden- und Aerosolfilterproben sowie Referenzmaterialien - haben das Labor in trockenem Zustand erreicht und wurden im Dunkeln gelagert.

5.3 Probenaufarbeitung

5.3.1 Ziel der Probenaufarbeitung

Es ist Sinn von chemischen und physikalischen Probenaufarbeitungsschritten, die Analyten aus der Probe zu extrahieren und dabei die Analyse störende Matrixbestandteile abzutrennen. Jegliche Probenvorbereitung ergibt sich aus den Anforderungen, Möglichkeiten und Grenzen der nachfolgenden Messung; der Aufwand einer Spurenaufkonzentrierung und Matrixabtrennung muss in Relation stehen zum Nutzen für das Messergebnis. Somit resultie-

ren für die ^{129}I -Bestimmung mit AMS und die ^{127}I -Bestimmung mit IC und ICP-MS grundlegend andere Anforderungen, die im Folgenden kurz skizziert werden sollen:

Für die AMS wurde bislang mindestens 1 mg Silberiodid benötigt, welches mit Silber- oder Niobpulver vermengt zu einem Target gepresst wird [74, 91]. Es enthalten lediglich einige ausgewählte natürliche Probenmaterialien so viel Iod, dass bei einer angemessen aufwendigen Probenvorbereitung diese Menge erhalten wird, nämlich z.B. Schilddrüsen, Seetang, Fisch, marine Sedimente, Solen (Tiefengrundwässer) und spezielle Mineralien [3, 8, 92]. Bei der Aufarbeitung von Proben anderer Umweltkompartimente ist die Zugabe eines Trägers nötig. Es wird hier ein ^{129}I -armer Iodträger eingesetzt, sogenanntes Woodward-Iod, das aus einer Sole gewonnen wird, deren Alter auf 300 Ma geschätzt wird; das intrinsische $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis dieses Materials liegt bei $(1,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-14}$ [93]. Aus dem gemessenen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis, der Trägerzugabe, dem intrinsischen ^{127}I -Gehalt und der Probeneinwaage lassen sich der intrinsische ^{129}I -Gehalt und das intrinsische $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis der ursprünglichen Probe ermittelt. Für Details siehe Kap. 6.2.3. Durch die Trägerzugabe wird der ^{129}I -Gehalt der Probe verdünnt, und zwar um so mehr je geringer die Probeneinwaage und der intrinsische ^{127}I -Gehalt ist. Es müssen somit Methoden für die Probenaufarbeitung gewählt werden, die den Einsatz von genügend Probenmaterial vorsieht.

Möglicherweise störende Matrixbestandteile gliedern sich in zwei Gruppen:

- Bestandteile, die den Iodidgehalt des für die Messung benötigten Silberiodids herabsetzen; am Ende jeder Probenaufarbeitung steht der Schritt der Fällung von Iodid mit Silbernitratlösung. Bis dahin müssen Oxidationsmittel, die den Iodidgehalt zugunsten oxidierter Iodspezies herabsetzen, Reduktionsmittel, die elementares Silber erzeugen, Silberionen komplexierende Agenzien, Anionen, die mit Silberionen schwerlösliche Verbindungen bilden, sowie Feststoffe, die wie die vorher genannten Anionen den Iodidgehalt der Messprobe durch Verdünnung herabsetzen, soweit reduziert werden, dass eine Störung unterbleibt.
- Bestandteile, die die Messung beeinflussen können. Eine detaillierte Beschreibung ist bei López-Gutiérrez zu finden [74].

Tab. 9: Mögliche Störeinflüsse bei der Bestimmung von ^{129}I in Umweltproben mit AMS.

<i>Störkomponente</i>	<i>Komponente</i>	<i>Störeinfluss</i>	<i>Abtrennbarkeit</i>
Oxidationsmittel	O_2	Hoch	Sehr gut
	OCl^- , NO_2^- , NO_3^-	Gering	Nicht möglich; wird als Reagenz zugegeben
Reduktionsmittel	SO_3^{2-} , $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	Gering	Nicht möglich; wird als Reagenz zugegeben
Komplexligand	NH_3	Sehr gering	Sehr gut
Fällungsagens	Cl^- ,	Hoch	Gut
	S^{2-}	Sehr hoch	Ausreichend
	Br^- , CN^- , CO_3^{2-} , OH^-	Hoch	Sehr gut
Feststoff	Fette, Öle	Mäßig	Ausreichend
	Schwebstoffe	Mäßig	Gut
Physikalische	^{128}Te	Mäßig	Mangelhaft
Störung	^{26}Mg , ^{52}Cr , $^{77/78}\text{Se}$, ^{103}Rh	Gering	Befriedigend

In Tab. 9 werden die in Frage kommenden Störbestandteile zusammen mit einer Wertung ihres Einflusses zusammengefasst. Bei der Betrachtung der Abtrennbarkeit eines Störbestandteils fließt auch dessen Gehalt in den untersuchten Umweltproben mit ein; eine Matrixkomponente, die schon in der Originalprobe nur so gering enthalten ist, dass kein Effekt beobachtet werden kann, muss auch nicht weiter abgetrennt werden. Es ist zu ersehen, dass neben dem Einfluss von ^{128}Te , der nur bei Proben mit einem sehr niedrigen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis bei der AMS-Messung stören kann, lediglich höhermolekulare organische Bestandteile eine Rolle spielen. Deren nachteilige Wirkung auf die Messung wurde bisher allerdings nur bei Milchproben und bei den Grundwasserproben Rhauderfehn in einem verringerten Ionenstrom beobachtet.

Die Anforderungen an die Probenvorbereitung für ^{127}I -Bestimmung mit IC und ICP-MS resultieren aus den Bedürfnissen der Messgeräte: Messbar sind wässrige Proben möglichst geringer Matrixbelastung.

Für die ICP-MS sollte der Salzgehalt 0,1 % nicht übersteigen, Schwebstoffe beeinträchtigen die Effizienz der Zerstäuberkammer und bewirken eine kontinuierliche Empfindlichkeitsabnahme während eines Messtages. Jegliche organische Verbindungen führen zu Graphitablagerungen in der Torch, was wiederum die Empfindlichkeit des Gerätes reduziert.

Matrixbestandteile, vor allem organische Verbindungen, beeinflussen die IC deutlich weniger als die ICP-MS. So kann z.B. die Adsorptionslösung eine trockenen Veraschung (siehe Kap. 5.3.3) mit der IC unverdünnt gemessen werden, während bei der ICP-MS eine mindestens 25fache, besser aber 50fache Verdünnung nötig wird. Mit der Verwendung der für stark polarisierbare Anionen entwickelten AS5-Säule [94] erfolgt unter den gewählten chromatographischen Bedingungen eine ausreichende Abtrennung des Iodids von den in natürlichen Proben allgegenwärtigen Anionen wie Chlorid, Sulfat, Nitrat, Hydrogenphosphat oder Bromid. Allerdings ist es bei der IC unabdingbar, dass das zu bestimmende Iod in der chemischen Spezies Iodid vorliegt, da Iodat eine deutlich geringere Retention aufweist und mit den oben genannten Anionen koeluiert. Im Zweifelsfall sollten Proben vor der Messung reduziert werden.

5.3.2 Festphasenextraktion für wässrige Proben

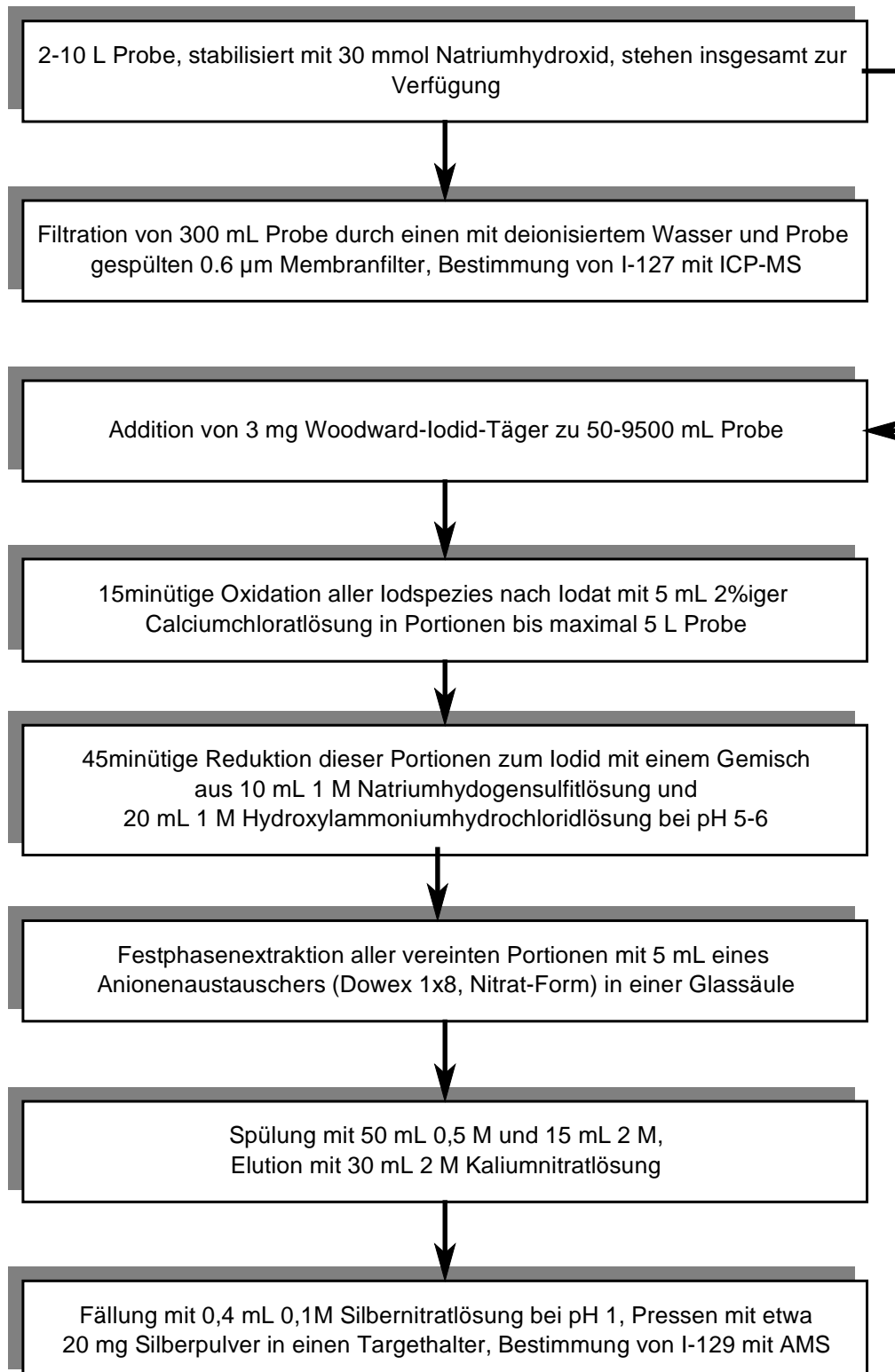


Abb. 9: Probenaufarbeitung von natürlichen Wasserproben für die Bestimmung von ^{127}I und ^{129}I .

In Abb. 9 ist der Gang der Probenaufarbeitungsschritte zur Analyse von ^{127}I und ^{129}I in Regen-, Oberflächenwasser-, Grundwasser- und Meerwasserproben dargestellt. Als Basis für dieses Verfahren diente die von Schmidt beschriebene vorläufige Methode [3], die in Einzelschritten optimiert wurde:

- Die eingesetzten Probenmassen für die Festphasenextraktion wurden an den zu erwartenden ^{129}I -Gehalt angepasst, der sich aus vorhergehenden Messungen ergab. So reichten für Meeresproben 50 mL, für Regenproben 500 mL, für Oberflächenwasserproben 500 - 1200 mL und für Grundwasserproben 2000 - 9500 mL.
- Die Filtration der Proben für die ICP-MS ermöglichte eine stabilere und längere Messung durch verringerten Matrixeintrag in die Zerstäuberkammer und in die Torch.
- Die Reduktion der natürlichen Wasserproben durch NaHSO_3 -Lösung ermöglichte keine reproduzierbaren Bedingungen; während bei einigen Proben bereits nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten eine vollständige Reduktion beobachtet wurde, lief bei einer anderen Probe die Reduktion auch nach zwei Tagen nur zu etwa 50 % ab. Zur Überprüfung wurden diesen Proben je einmal ^{125}I und $^{125}\text{IO}_3^-$ (als radioaktive Tracer mit einer Speziesinformation) zugegeben und der Verbleib der Aktivität bei der anschließenden Festphasenextraktion beobachtet: Während Iodid vom Austauschermaterial stark retardiert wird, verlässt Iodat die Säule bereits bei der Extraktion, verdrängt durch die Salzfracht der Probe. Eine vollständige Reaktion ist aber notwendig, da ein Iodid-Träger zur Probe zugegeben wird: Nur wenn das ursprünglich in der Probe enthaltene und das zugegebene Iod zu einem Zeitpunkt der Aufarbeitung in der gleichen Oxidationsstufe vorliegen, kann man vom Messergebnis auf den intrinsischen ^{129}I -Gehalt schließen.

Die Lösung des Problems ermöglichte die Methode von Gabay et al. [95]. Die Äquilibrierung von Probeniod und Trägeriod wird bereits bei der Oxidation mit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ erreicht, die in allen Überprüfungen bereits in 15 Minuten vollständig ablief. Nach Abdel-Moati zerstört man in diesem Schritt auch organische Iodverbindungen, so dass das Messergebnis nicht nur das anorganische sondern das gesamte Iod der Probe widerspiegelt [96]; diese Aussage ist allerdings in dieser Arbeit nicht überprüft worden. Die anschließende Reduktion mit dem Gemisch aus NaHSO_3 und $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ benötigt auch im optimalen pH-Bereich von 5-6 mindestens 30 Minuten, von deren Reaktionsausbeute ist allerdings nicht mehr die Verwertbarkeit der Messung abhängig.

- Die Spülung und die Elution wurden optimiert; jetzt werden über 90 % des eluierbaren Iodids aufgefangen. Lediglich für Proben mit hohem Matrixgehalt, wie z.B. Meerwasserproben, ist eine verfrühte Elution im zweiten Spülschritt (15 mL 1 M KNO₃) möglich, so dass diese Fraktion stets durch Addition von Silbernitratlösung auf Iodid getestet wurde. Die Wiederfindungsrate für den Elutionsschritt liegt zwischen 50 und 90 %; ein gewisser Anteil des Analyten lässt sich mit einer angemessenen Menge an Elutionsmittel nicht vom Austauscherharz entfernen. Dieser Nachteil der Aufarbeitungsmethode konnte nicht beseitigt werden. Auch mit 2 % Ca(OCl)₂, welches als das effektivste Elutionsmittel für Iodid beschrieben worden ist [97], verblieb ein Teil des Analyten auf dem Adsorber.
- Die Zugabe von Silberionen zur Fällung wurde auf einen 1,8fachen Überschuss reduziert.

Man kann die oben beschriebene Methode auch ohne Trägerzugabe vor der Festphasenextraktion einsetzen, ohne dass die Wiederfindungsrate weiter sinkt. Es ist dann allerdings der Einsatz von ¹²⁵I als radioaktivem Tracer notwendig, weil bei der für die AMS nötigen Trägerzugabe vor der Fällung die Ausbeute des Extraktionsschrittes für die Auswertung berücksichtigt werden muss. Auf diese Art werden Milchproben aufbereitet. Im Gegensatz zu den Wasserproben kann die Milch nicht direkt für die ¹²⁷I-Bestimmung in der ICP-MS gemessen werden. Hier kann vom Eluat, das nur noch geringe organische Bestandteile aufweist, ein Aliquot für die ¹²⁷I-Bestimmung abgenommen werden, bevor der Iodträger zugegeben wird.

Für die Aufarbeitung von Milch ergeben sich folgende Änderungen: Nach Erwärmung der zur Lagerung tiefgefrorenen Milch auf Raumtemperatur werden zu etwa 180 mL Probe ca. 0,5 kBq ¹²⁵I zugegeben und nach einer Stunde wird die Milch für 20 Minuten bei 15.800 U/min und 60 °C mit einem Dispergiergerät homogenisiert. Anschließend wird die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und sofort auf den Anionenaustauscher gegeben ohne den Oxidations-Reduktionsschritt, da Iod in Milch nahezu vollständig als Iodid vorliegt [95, 98] und eine Oxidation während der Lagerung ausgeschlossen werden kann. Es ist bei der Extraktion auf eine hohe Flussrate zu achten, weil die Säule leicht verstopft. Eine von Familie Ebeling aus Wathlingen (Niedersachsen) freundlicherweise zur Verfügung gestellte Probe von frischer Kuhmilch ergab $32,6 \pm 1,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ für ¹²⁷I, $14,6 \pm 1,0 \mu\text{Bq kg}^{-1}$ für ¹²⁹I und $6,8 \pm 0,8 \cdot 10^{-8}$ für ¹²⁹I/¹²⁷I (Mittelwerte mit deren Standardabweichungen aus zwei Analysen derselben Probe).

5.3.3 Trockene Veraschung für feste Umweltproben

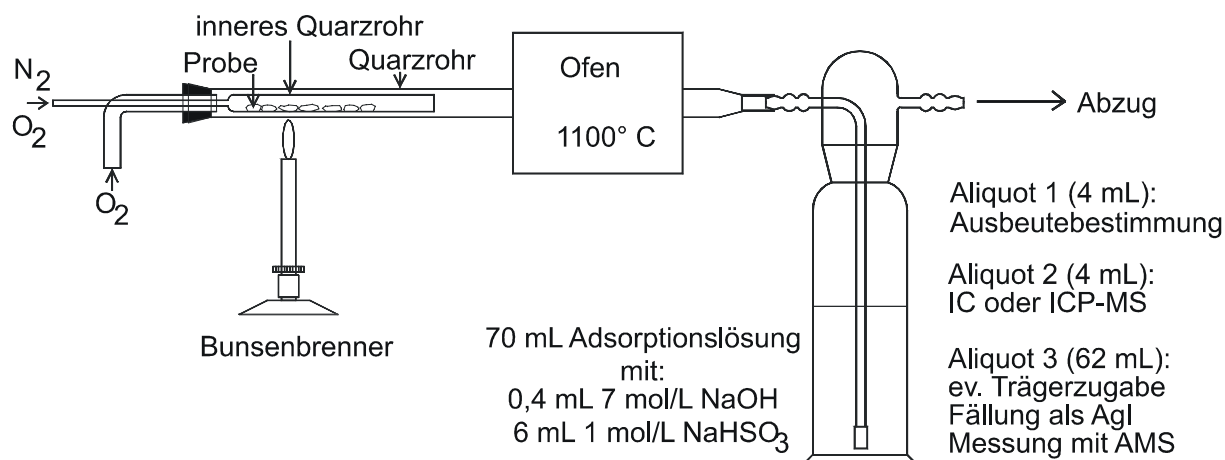


Abb. 10: Apparatur zur trockenen Veraschung fester Umweltproben im Sauerstoffstrom [3, 53].

Zur Bestimmung von ^{129}I und ^{127}I aus festen Umweltmatrices organischen Ursprungs oder mit einem hohen Anteil organischer Komponenten - wie Böden, marine und limnische Sedimente, Vegetationsproben, Schilddrüsen und Aerosolproben auf organischen Tiefbettfiltern - wurde die in Abb. 10 dargestellte Apparatur und die von Schmidt [3] und Schmidt et al. [53] beschriebene Tracer-Adsorptionslösungs-Veraschung eingesetzt und in Details variiert. Zur Übersicht sei die hier angewandte Methode kurz beschrieben:

Maximal 80 g Boden oder Sediment, 10 g einer Vegetationsprobe, 4 g Schilddrüse oder 1 g einer Aerosolprobe inklusive Filtermaterial werden eingewogen und im inneren Quarzrohr platziert. Die Probe wird im Rohr mit 20-100 μL , entsprechend etwa 1 kBq, ^{125}I versetzt. Dabei fixieren Quarzwollepfropfen die Probe im inneren Quarzrohr an beiden Seiten. Ein weiterer Quarzwollepfropfen wird im äußeren Quarzrohr in der Mitte des Rohrofens positioniert. Als Adsorptionslösung dienen 65 mL Wasser, die mit 6 mL 1 M NaHSO₃ und 0,4 mL 7 M NaOH versetzt sind; es ist darauf zu achten, dass diese Lösung sowohl vor als auch nach der Verbrennung einen pH-Wert von 5-6 aufweist. Im äußeren Quarzrohr wird ein Sauerstoffstrom von etwa $2 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$, innen ein Sauerstoff- und bei Bedarf ein Stickstoffstrom von je etwa $4 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ eingestellt. In einer ein- bis zweistündigen Vorverbrennung, bei der der Rohrofen bereits $1120^\circ C$ erreicht hat, erfolgt ein vorsichtiges Aufheizen mit dem Bunsenbrenner. Dabei dreht man das innere Quarzrohr gelegentlich, so dass die gesamte Probe mit ausreichend Sauerstoff in Kontakt kommt. Anschließend wird das innere Quarzrohr in die heiße Zone des Rohrofens geschoben, wo die Verbrennung in drei Stunden im Sauerstoff-

strom von etwa $2 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ vervollständigt wird. Nach der Reaktion bestimmt man in 2-4 mL Aliquots der Adsorptionslösung die Ausbeute der Verbrennung über die verbliebene ^{125}I -Aktivität und den ^{127}I -Gehalt mit IC oder ICP-MS. Der Rest der Lösung versetzt man bei Bedarf mit Iodid-Träger und nach Ansäuern der Lösung wird Silberiodid durch Zugabe von 0,4 mL 0,1 M AgNO_3 gefällt.

Der Trocknungsverlust der Proben wird nach DIN 38 414, Teil 2 bestimmt [99].

Folgende Details wurden in dieser Methode zur der von Schmidt [3] und Schmidt et al. [53] beschriebenen geändert:

- Die Zugabe des ^{125}I -Tracers zur Probe erfolgte im inneren Quarzrohr, nicht im Wägegefäß. So konnten Verluste durch Benetzung des Wägetiegels vermieden werden. Durch die wegfallende Einwaage des Tracers musste die Unsicherheit der Pipette in der Fehlerbetrachtung berücksichtigt werden; diese ist allerdings etwa eine Größenordnung kleiner als der Messfehler von AMS, IC und ICP-MS.
- Der Quarzwollepfropfen in der heißesten Zone des Rohrofens soll garantieren, dass während der Vorverbrennung mit dem Bunsenbrenner nur teilweise umgesetzte Gase dadurch vollständig oxidiert werden, dass sie sich im Gasstrom mit einem höheren Sauerstoffanteil als im inneren Quarzrohr bei der hohen Temperatur von $1120 \text{ }^\circ\text{C}$ für eine gewisse Reaktionszeit aufhalten können [100]. Burns et al. schlagen statt dessen hinter dem Rohrofen eine durch Platin bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ katalysierte Nachverbrennung vor [101], die einen Niederschlag von dunklen, kohlenstoffhaltigen Partikeln in der kalten Zone jenseits des Rohrofens unterbinden kann [101, 102]. Da der Quarzwollepfropfen den gleichen Zweck erfüllte, wurde diese einfachere Methode gewählt, die zudem auch weniger kontaminationsanfällig ist, da die Pfropfen im Gegensatz zum Katalysator für jede Probe erneuert wird.

- Die Zusammensetzung der Adsorptionslösung wurde geändert. Bei dem gewählten pH-Wert von etwa 5,5 ist die Reduktionswirkung des Hydrogensulfits größer als im Alkalischen (siehe Kap. 5.3.2 und 7.2). So ist gewährleistet, dass das aus der Probe ausgetriebene elementare Iod in der Adsorptionslösung nicht bloß zu Iodid und Iodat disproportioniert, sondern komplett zu Iodid reduziert wird. Nach Hou kann man durch ein Ansäuern höhere Reaktionsgeschwindigkeiten für die Reduktion erzielen [103]; da aber bei niedrigen pH-Werten die Bildung von elementarem Iod zu befürchten ist, wurde darauf verzichtet und mit den gewählten Reaktionsbedingungen ein Kompromiss erreicht. Zur Herstellung der 1 M NaHSO₃ diente festes Na₂S₂O₅ statt einer Lösung von 5 M NaHSO₃. Die regelmäßige Erneuerung aus dem stabilen Feststoff garantierte den gewünschten Gehalt der instabilen Lösung und verringerte die Störung der Silberiodid-Fällung durch Zersetzungsprodukte.
- Auf die Reinigung der Adsorptionslösung vor der Silberiodid-Fällung von überschüssigem Sulfit und Sulfat durch Zugabe von Bariumnitratlösung konnte verzichtet werden.
- Für die abschließende Fällung reichten mit 0,4 mL 1 M AgNO₃ etwa ein Viertel der vorher eingesetzten Menge aus; diese Verringerung bewirkte eine reduzierte Mitfällung störender Begleitsubstanzen.

Die trockene Veraschung kann auch als multiple Methode betrieben werden. Dazu wird eine größere Probe in mehreren Aliquots verbrannt und die Reaktionsgase aller dieser Ansätze werden in derselben Adsorptionslösung aufgefangen; für die Auswertung ist dabei wichtig, dass das Verhältnis aus Probeneinwaage und Tracerzugabe für alle Teilverbrennungen konstant bleibt. Mit der multiplen Verbrennung ist es mit einem entsprechend höheren Aufwand möglich, die oben genannten Einwaagelimits für eine einfache trockene Veraschung auf ein Vielfaches zu steigern. Die höchste Steigerung wurde in dieser Arbeit bei der Probe Boden Moskau (1910) erreicht: In sieben Teilverbrennungen kamen insgesamt 423 g Probenmaterial zum Einsatz (unkorrigierte Einwaage).

Tab. 10: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Atomverhältnis der Messung, intrinsischer ^{129}I - und ^{127}I -Gehalt und intrinsisches $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Atomverhältnis in zwei Analysen der Probe Boden Lutovinovo (1939) und zweier zuvor bestimmter Blanks mit Angabe der Teilverbrennungen (n) jeder Analyse. Angegebene Unsicherheiten von $(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me}$ entsprechen einfachen Standardabweichungen, die der übrigen Größen erweiterten Standardunsicherheiten, Grenzen sind Nachweisgrenzen nach DIN 25 482 Teil 10 (s. Kap. 6.3). Intrinsische ^{129}I -Gehalte und intrinsische $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Atomverhältnisse beinhalten eine Blankkorrektur.

<i>Probe</i>	<i>n</i>	<i>Einwaage</i>	$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me}$	^{127}I	$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{intr}$
		[g]	10^{-12}	[mg kg ⁻¹]	10^{-10}
Blank (einfach)	1	–	0,41 ± 0,10	–	–
Blank (mehrfach)	7	–	0,31 ± 0,06	–	–
Boden Lutovinovo (1939)	2	132,5	2,43 ± 0,22	3,87 ± 0,27	0,055 ± 0,018
	1	9,24	0,14 ± 0,05	3,50 ± 0,45	<1,1
	<i>n</i>	<i>Einwaage</i>	^{129}I	^{129}I	^{129}I
		[g]	[fg kg ⁻¹]	[nBq kg ⁻¹]	[10 ⁸ kg ⁻¹]
Boden Lutovinovo (1939)	2	132,5	22 ± 7	140 ± 50	1,0 ± 0,3
	1	9,24	<380	<2500	<18

Die Richtigkeitskontrolle für die Steigerung der Probeneinwaage konnte mit der Probe Boden Lutovinovo (1939) erbracht werden. In Tab. 10 kann bei der Bestimmung der ^{127}I - und ^{129}I -Gehalte kein signifikanter Unterschied zwischen der kleinen und der großen Einwaage ausgemacht werden. Ebenfalls zeigt sich, dass der Analysenblank nicht mit der Anzahl der Teilverbrennungen ansteigt.

5.3.4 Alkalische Suspensionsmethode für Aerosolproben

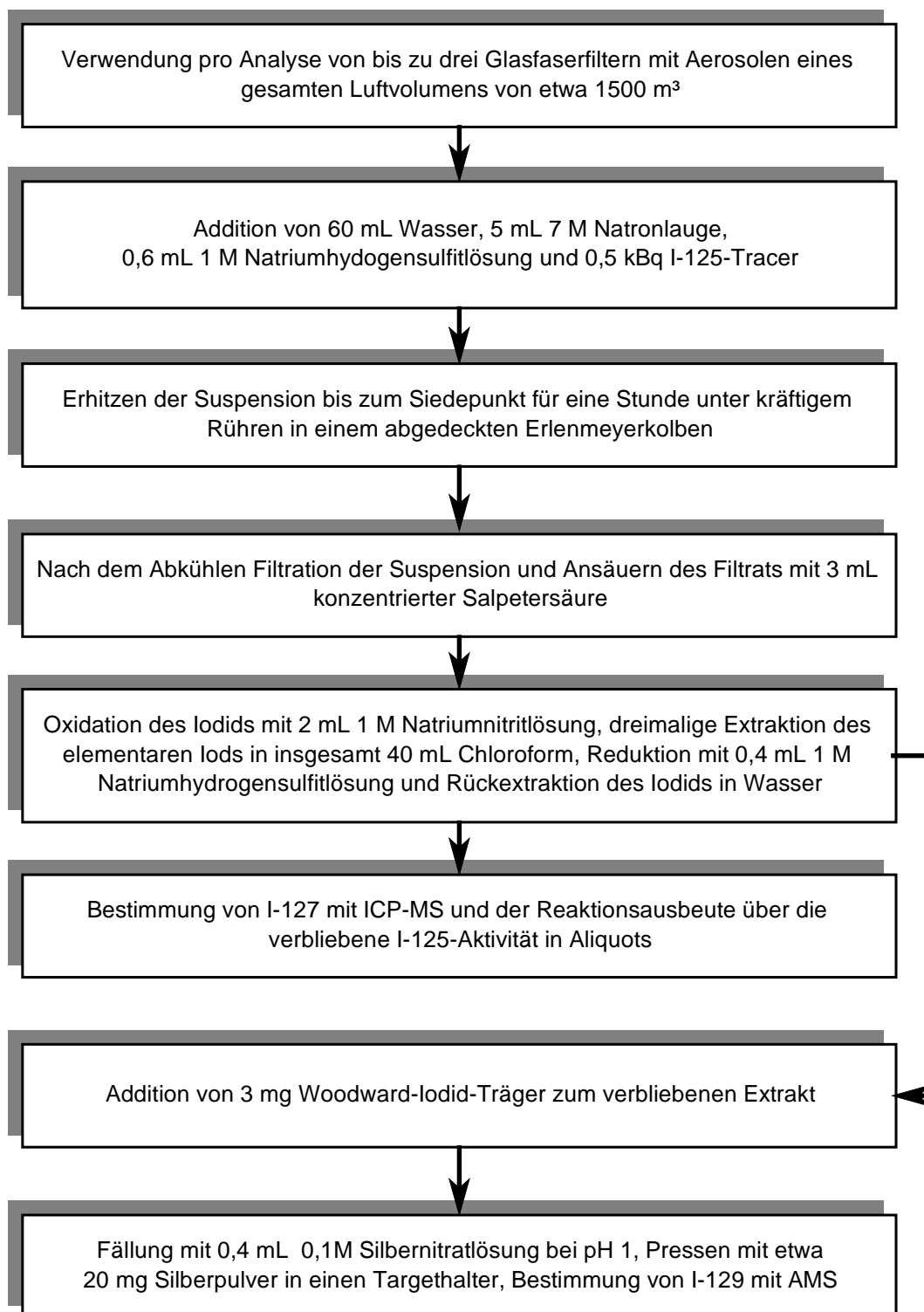


Abb. 11: Alkalische Suspensionsmethode für die Probenaufarbeitung von Aerosolproben zur Bestimmung von ¹²⁷I und ¹²⁹I.

Die Aufarbeitung der vom NLÖ bereitgestellten Aerosolproben, die auf Glasfaserfiltern gesammelt wurden, basiert auf der von Gäbler und Heumann für die Analyse von ^{127}I beschriebenen Methode [104, 105]. Mit der Erweiterung durch die einfache Reinigung der Analyten per Flüssig-Flüssig-Extraktion kann man Proben erhalten, die für die Bestimmung mit AMS und ICP-MS ausreichend rein sind. Dafür muss ein Analytenverlust hingenommen werden, da die Ausbeute der Extraktion je nach Matrixgehalt der Probe lediglich bei 30-70 % liegt, was man mit dem Ausbeutetracer überwachen kann.

Im Gegensatz zu Partikelproben auf organischem Filtermaterial, wie z.B. Zellstoff, lassen sich Aerosole nicht mithilfe der trockenen Veraschung aufarbeiten, wenn sie auf Glasfaserfiltern gesammelt worden sind. Diese Filter sintern bei den hohen Temperaturen von 1120 °C zu Glasperlen, wobei die Probe eingeschlossen wird. Der Einsatz von Quarzfaserfiltern, wie sie bei der Bestimmung von partikulärem atmosphärischen Kohlenstoff Verwendung finden [106], könnte die Verbrennung der Proben im Sauerstoffstrom ermöglichen. Diese Methode käme allerdings nur als Vergleichsmethode zur Sicherung der Analysenqualität infrage, da die angewandte Methode einfacher durchzuführen ist. In dieser Arbeit wurde die nasse alkalische Veraschung nach Schmidt et al. [53] als Parallelmethode genutzt.

Tab. 11: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Atomverhältnis der Messung und intrinsischer ^{129}I -Gehalt mit Standardabweichung in zwei Aliquots einer Aerosolprobe. Angegebene Luftvolumina sind für die alkalische Suspensionsmethode anhand der Ausbeute der Probenaufarbeitung korrigiert.

<i>Methode</i>	<i>Luftvolumen</i> <i>[m³]</i>	$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me}$ 10^{-12}	^{129}I <i>[fg m⁻³]</i>	^{129}I <i>[nBq m⁻³]</i>	^{129}I <i>[10⁸ m⁻³]</i>
Alkalische Suspensionsmethode	159 ± 8	2,8 ± 0,3	0,074 ± 0,010	0,48 ± 0,07	0,35 ± 0,05
Nasse alkalische Veraschung	445 ± 22	8,7 ± 0,5	0,064 ± 0,008	0,42 ± 0,05	0,30 ± 0,04

Wie in Tab. 11 ersichtlich, lässt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den Ergebnissen beider Aufarbeitungsmethoden erkennen. Es ist hier nur ein Vergleich des ^{129}I -, nicht aber des ^{127}I -Gehaltes möglich, weil die nasse alkalische Veraschung eine Trägeriodzu-

gabe als ersten Prozessschritt beinhaltet. Da der kleinere ^{129}I -Gehalt mit der chemisch aggressiveren nassen alkalischen Veraschung erzielt wird - sie arbeitet mit einer Natronschmelze -, kann auch bei der hohen Streuung der Messwerte von einer guten Extraktion der unterschiedlichen im Aerosol enthaltenen Iodspezies durch die alkalische Suspensionsmethode ausgegangen werden.

5.3.5 Herstellung trägerfreier Proben für die AMS

Bislang werden für die Bestimmung von ^{129}I mit AMS mindestens 1 mg Silberiodid benötigt, siehe Kap. 5.3.1. Für die meisten Umweltkompartimente hat das zur Folge, dass während der Aufarbeitung ein Iodträger zugegeben werden muss, um diese geforderte Menge zu erhalten. Das bringt zwei Nachteile mit sich:

- Das intrinsische $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis wird verdünnt. Bei Proben, die nur sehr wenig ^{129}I enthalten, besteht die Gefahr, dass mit dieser Verdünnung ein Messwert im Bereich des Blankwertes erreicht oder das Nachweisvermögen des Messgerätes unterschritten wird.
- Das gemessene $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis entspricht nicht dem ursprünglichen. In die Berechnung fließen sowohl die genaue Trägerzugabe, als auch der intrinsische ^{127}I -Gehalt mit ein (siehe Kap. 6.2.3). Dadurch erhöht sich die Unsicherheit des Ergebnisses wie auch die Gefahr einer fehlerhaften Auswertung (siehe Kap. 7.2).

Neben dem Problem der messtechnischen Realisierung mit der AMS, die in Kap. 4.2.3 erörtert wird, stellt sich die Frage der chemischen Abtrennung geringster Iodmengen aus Umweltmatrices, insbesondere der Filtration von Silberiodid im sub-mg-Bereich. Martin et al. und Yiou et al. beschrieben die Abtrennung aus 0,1-1 L Meerwasser durch Überführung aller anorganischen Iodspezies ins elementare Iod und der anschließenden Extraktion mit Silberpulver, bei der die Bildung von Silberiodid und dessen Anlagerung an das Silberpulver ausgenutzt wird; die Ausbeute dieser Prozedur liegt bei 50 %, so dass 5-100 μg Silberiodid für die Messung zur Verfügung stehen [107, 108]. Diese Methode wurde in dieser Arbeit nicht eingesetzt, weil eine Anwendung für die hier untersuchten Regen-, Oberflächenwasser- und Grundwasserproben wenig aussichtsreich erscheint: Mit maximalen intrinsischen Iodgehalten von $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ für die überwiegende Anzahl der Proben würden höchstens 5 μg Silberiodid erhalten werden, für einige Regenproben sogar nur unter 1 μg Silberiodid; diese Massen sind für die AMS-Anlage in Zürich zu gering. Erfolgreich waren allerdings Messungen für die ^{129}I -Bestimmung mit 50-1000 μg Messprobe, Mengen, die in der Adsorptionslö-

sung der trocken Veraschung und im Eluat der Festphasenextraktion enthalten sind. Das in diesen Extrakten enthaltene Iodid wurde mit 50 μL 0,1 M AgNO_3 gefällt und ohne Zentrifugation des Niederschlages filtriert über einen 0,8 μm Membranfilter mit einer belegbaren Filterfläche von 0,8 cm^2 . Die Schwierigkeit liegt bei der Filtration darin, den geringen Niederschlag vom Filter zu entfernen und in ein Probengläschen zu überführen, in dem die Probe bis zum Pressen des Targets für die Messung aufbewahrt wird. Es wurden hierfür zwei Methoden entwickelt:

- Für Niederschlagsmengen oberhalb von 100 μg reicht es aus, die Filtration bei einer Durchflussrate von etwa 3 mL min^{-1} durchzuführen. Der Niederschlag wird dann nicht in das Filter eingesaugt, sondern verbleibt auf dessen Oberfläche und kann im feuchten Zustand leicht mit einem Spatel in ein Probengläschen überführt und dort getrocknet werden.
- Unter 100 μg ist der Niederschlag kaum mit dem Auge erkennbar und kann nach der Filtration nicht mehr vom Filter isoliert werden. Bei diesen Mengen wird Silber als Träger genutzt, das ja beim Pressen der Targets sowieso zugesetzt wird. Man reduziert in einem zur Fällung separaten Gefäß 5 mL 0,02 M AgNO_3 bei pH 1 mit frisch angesetzten 5 mL 0,04 M $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ für ein bis zwei Minuten. Das auf diese Weise erhaltene fein disperse Silber wird bei einem Vakuum von etwa 10 mbar mit einer Durchflussrate von etwa 30 mL min^{-1} auf die Filteroberfläche gebracht. Schließlich wird der Silberiodidniederschlag bei etwa 3 mL min^{-1} abfiltriert. Das Silber lässt sich gut vom Filter trennen und wird mit dem auf dessen Oberfläche gebrachten AgI ins Probengläschen transferiert und dort getrocknet.

Für die zweite Methode muss das fein disperse Silber frisch hergestellt werden. Handelsübliches Silberpulver ist hierfür zu grobkörnig. Die Kunst dieser Methode besteht darin, das Filter so weit zu belegen, dass der anschließend aufgebrachte AgI -Niederschlag nicht bis auf das Filter gelangt, aber das System trotzdem nicht verstopft wird. Für den Fall, dass AgI doch die Filteroberfläche erreicht und von dort nicht mehr entfernt werden kann, lässt sich die Probe auch mit dem Filter zum Pressen der Targets verwenden; dann ist allerdings mit einer um ca. 50 % verringerten Empfindlichkeit der Messung zu rechnen, wie im Kap. 4.2.3 dargelegt wird.

Der Verlauf der Filtration kann mit dem ^{125}I -Ausbeutetracer verfolgt werden. Sowohl in der Adsorptionslösung der trockenen Veraschung als auch im Eluat der Festphasenextraktion ohne Trägerzugabe ist dieser bereits enthalten. Es werden dabei drei Fraktionen untersucht: Das Filtrat, das Filter und der ins Probengläschen überführte Niederschlag.

Für die erste Fraktion sind quantitative Aussagen möglich, da es sich um eine wässrige Lösung handelt. In keinem der untersuchten Fälle konnte hier eine unvollständige Fällung oder Filtration des Iodids festgestellt werden. Selbst bei der geringen Iodidmenge von $0,28\ \mu\text{g}$ in einer Adsorptionslösung konnte kein Iodid im Filtrat wiedergefunden werden bei einer Nachweisgrenze von $6\ \text{ng}$ aus der Kernstrahlungsmessung [109], was einer maximalen Löslichkeit des Iodids von $6 \cdot 10^{-10}\ \text{mol L}^{-1}$ in der untersuchten Probe entspricht. Diese geringe Löslichkeit wird bei einem Löslichkeitsprodukt für AgI in Wasser bei Zimmertemperatur von $8,5 \cdot 10^{-17}\ \text{mol}^2\ \text{L}^{-2}$ [110] durch eine Ag^+ -Konzentration von $5 \cdot 10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$ auch in Anwesenheit von Fremdionen einer Ionenstärke von $0,3\ \text{mol L}^{-1}$ erzielt.

Die Anteile des AgI -Niederschlages auf dem Filter und im Probengläschen konnten lediglich halbquantitativ ermittelt werden. Der hohe Feststoff-, insbesondere Silbergehalt dieser Fraktionen bewirkte eine deutliche Absorption der Röntgen- und γ -Strahlung bei der Messung im NaI(Tl) -Bohrlochdetektor, was auf die sehr niedrige Energie dieser Strahlung von etwa $30\ \text{keV}$ im Maximum zurückzuführen ist. Für die Auswertung wird vereinfacht angenommen, dass die Absorption des Filtermaterials und der von AgI gegenüber der des Silbers vernachlässigbar ist und die Summe der Aktivitäten beider Fraktionen $100\ \%$ ergibt. Tatsächlich konnten einerseits bei einer Probe, die mit der ersten Methode direkt auf das Filter gebracht worden war, $99\ \%$ der ursprünglichen Aktivität wiedergefunden werden, andererseits jedoch nur etwa $75\ \%$ bei nach der zweiten Methode aufbereiteten Proben. Mit dieser Abschätzung resultieren Absorptionen durch das überschüssige Silber von $25\text{-}50\ \%$.

Die oben vorgestellte Methode von Martin et al. und Yiou et al. [107, 108] ist iodselektiv: Durch die Überführung aller Iodspezies ins elementare Iod, die auf Brom- und Chlorspezies keinen Einfluss nimmt, wird eine Spuren-Matrix-Trennung erreicht. Dafür muss ein Verlust der Ausbeute hingenommen werden, der bei unter ungünstigen Umständen zu einer Nichtmessbarkeit von Proben führen kann (siehe Kap. 4.2.3). Die hier vorgestellte Prozedur der Fällung führt zu Ausbeuten oberhalb $95\ \%$ bei einer geringeren Selektivität. Letztere ist auch nicht vonnöten, da sowohl die Adsorptionslösung der trocken Veraschung

als auch das Eluat der Festphasenextraktion durch vorhergehende Trennungsoperationen von störenden Matrixbestandteilen gereinigt worden sind, vor allem von Chlorid und Bromid. Einzig sind noch Sulfit und ggf. Sulfat enthalten: In der Adsorptionslösung wird Sulfit zugegeben, das während der Veraschung teilweise zu Sulfat oxidiert wird, und im Eluat ist Sulfat nur unvollständig abgetrennt wegen des dem Iodid sehr ähnlichen Verteilungskoeffizienten für die Wechselwirkung mit dem Anionenaustauscher [97]. Beide Anionen beeinträchtigen jedoch nicht die Fällung des Silberiodids: Die Sulfit- und die Sulfat-Konzentrationen bei pH 1 sind zu gering, dass das Löslichkeitsprodukt von Ag_2SO_4 oder Ag_2SO_3 überschritten wird [111].

6 Auswertung der Daten

6.1 Einleitung

Dieses Kapitel beschreibt die Weiterverarbeitung der Messdaten und die Überprüfung der Richtigkeit der Ergebnisse. Dabei werden zunächst die mathematischen Modelle der Auswertung und statistische Grundlagen der Unsicherheitsanalyse und dargelegt. Anschließend erfolgt die Ermittlung charakteristischer Grenzen der angewandten Analyseverfahren anhand von DIN-Normen. Formelzeichen und Abkürzungen sind im Anhang D und E zu finden.

6.2 Modelle der Auswertung und Fehlerrechnung

6.2.1 Grundlegendes

Die Auswertung der Daten und die Bestimmung von Messunsicherheiten folgt DIN 1319 Teil 3 „über die Auswertung von Messungen einer einzelnen Messgröße, inklusive Messunsicherheit“ [112] und des „Guide to the expression of uncertainty in measurement“ [113]. Dieses metrologische Prinzip wurde in der Vergangenheit auf die Belange von analytischer Chemie [114] und Kernstrahlungsmessungen [115] ausgelegt. Es sei im Folgenden kurz beschrieben:

- Mithilfe einer Messung sollen Schätzer y_k für die wahren Werte η_k einer oder mehrerer Mess- oder Ergebnisgrößen Y_k ermittelt werden. Die Messung beinhaltet dabei das eigentliche Experiment und die damit verbundene Auswertung.
- Das Modell der Auswertung $Y = G(X)$, ein System mathematischer Beziehungen, verknüpft Ergebnisgrößen mit den Eingangsgrößen X_i der Messung, deren Kenntnis für die Auswertung notwendig ist. Eingangsgrößen können selbst Ergebnisgrößen vorhergehender Messungen sein.
- Für jede Ergebnisgröße ist eine Messunsicherheit als sogenannte Standardmessunsicherheit $u(y_k) \equiv s(y_k)$ zu bestimmen. Dazu müssen die Standardmessunsicherheiten aller Eingangsgrößen $u(x_i)$ ermittelt oder abgeschätzt werden.

- Hierbei sind Typ A Standardmessunsicherheiten solche, die unmittelbar bestimmt werden, z.B. aus Wiederholungsmessungen. Typ B Standardmessunsicherheiten hingegen sind solche, die aus anderen Quellen gewonnen werden, wie z.B. aus Herstellerangaben, Handbüchern, Zertifikaten, früher gemessenen Daten oder allgemeinem Wissen.
- Die kombinierten Standardmessunsicherheiten der Ergebnisgrößen $u_c(y_k)$ ergeben sich nach Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes auf das Modell der Auswertung.
- Durch Multiplikation der kombinierten Standardunsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor k resultiert die erweiterte Unsicherheit $U(y_k)$.

$$U(y_k) = k \cdot u_c(y_k) \quad (7)$$

Diese stellt ein beidseitiges Intervall dar, in dem der wahre Wert der Messgröße auf einem bestimmten Konfidenzniveau $1-\gamma$ vermutet wird. Die Werte für $k_{1-\gamma/2}$ sind tabelliert, z.B. in der Normenreihe DIN 25 482 [109, 116, 117] oder bei Michel und Kirchhoff [115]; in dieser findet Arbeit generell $\gamma=0,05$ und somit $k_{0,975} = 1,96$ Anwendung. (Diese Berechnung ist eine Näherung, die gilt, solange $y_k > 2 \cdot u(y_k)$ gegeben ist; Näheres siehe Kap. 6.3.3.)

Es gelten die allgemeinen Formeln des Fehlerfortpflanzungsgesetzes mit (8) und ohne (9) Korrelationen der Eingangsgrößen, der Berechnung des Mittelwertes \bar{x}_i (10), der Standardabweichung der Einzelwerte um den Mittelwert $s(x_i)$ (11) und der Standardabweichung des Mittelwertes $s(\bar{x}_i)$ (12):

$$u_c^2(y_k) = \sum_{i=1}^m \left[\left(\frac{\partial G_k}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) \right] \quad \text{für } k = 1, \dots, n \quad (8)$$

$$u_c^2(y_k) = \sum_{i=1}^m \left[\left(\frac{\partial G_k}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) \right] + 2 \cdot \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \left[\frac{\partial G_k}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial G_k}{\partial x_j} \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_i) \cdot u(x_j) \right] \quad (9)$$

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n} \cdot \sum_{k=1}^n x_{i,k} \quad (10)$$

$$s(x_{i,k}) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{k=1}^n (x_{i,k} - \bar{x}_i)^2} \quad (11)$$

$$s(\bar{x}_i) = \sqrt{\frac{1}{n \cdot (n-1)} \cdot \sum_{k=1}^n (x_{i,k} - \bar{x}_i)^2} \quad (12)$$

6.2.2 Bestimmung von ^{129}I : Die Messung

In Zyklen (*cycles*, Index: c) werden über eine bestimmte Messzeit t Hochenergieionenströme I für die Masse 127 und ^{129}I -Ereignisse N aufgenommen. Hieraus ergibt sich unter Zuhilfenahme des ausgewählten Ladungszustandes q (in diesem Falle 5) und der Elementarladung e ($1,602 \cdot 10^{-19}$ A s) ein $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Atomverhältnis:

$$\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_c = q \cdot e \cdot \frac{N_c}{t_c \cdot I_c} \quad (13)$$

Die Mittelwerte der sich aus mehreren Zyklen zusammensetzenden Durchgänge (*runs*, Index: r) wichtet man über die Messzeit und die Ionenströme der Zyklen:

$$t_r = \sum_{c=1}^{n_c} t_c \quad (14)$$

$$I_r = \frac{\sum_{c=1}^{n_c} (t_c \cdot I_c)}{t_r} \quad (15)$$

$$\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_r = \frac{\sum_{c=1}^{n_c} \left(\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_c \cdot t_c \cdot I_c \right)}{\sum_{c=1}^{n_c} (t_c \cdot I_c)} = q \cdot e \cdot \frac{\sum_{c=1}^{n_c} N_c}{\sum_{c=1}^{n_c} (t_c \cdot I_c)} \quad (16)$$

Anschließend werden die Durchgänge aller Proben einer Messkassette chronologisch sortiert und die parallel gemessenen Standards (Index: *STD*) betrachtet. Liegen deren Werte im Verlauf der Kassette zufällig statistisch verteilt um einen Mittelwert, ermittelt man aus diesem und dem nominellen Isotopenverhältnis des Standards (Index: *STD,nom*) ein Korrektionsfaktor f für die gesamte Messkassette. Dabei wird analog zu Formel (19) eine Wichtung über Messzeit und Strom vorgenommen:

$$f = \frac{\sum_{r=1}^{n_r} (t_r \cdot I_r)}{\sum_{r=1}^{n_r} \left[\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{r,STD} \cdot t_r \cdot I_r \right]} \cdot \left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{STD,nom} \quad (17)$$

Lassen sich beim Gang der Standards Sprünge oder eine Drift erkennen, erfolgt die Unterteilung der Kassette in bis zu drei Gruppen und die Berechnung von für jede Gruppe eigenen Korrektionsfaktoren. Durch Multiplikation mit diesen Faktoren werden die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Atomverhältnisse der Proben aus Gleichung (16) korrigiert (Index: *corr*). Man beachte, dass für unterschiedliche Durchgänge einer Probe möglicherweise verschiedene Korrektionsfaktoren gelten, wenn die Messkassette in Gruppen geteilt ist.

$$\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{r,corr} = f_r \cdot \left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_r \quad (18)$$

Eine abschließende Mittelung der korrigierten Atomverhältnisse der einzelnen Durchgänge, wiederum nach Messzeit und Strom gewichtet, ergibt den Messwert der Probe (Index: *me*).

$$\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{me} = \frac{\sum_{r=1}^{n_r} \left[\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{r,corr} \cdot t_r \cdot I_r \right]}{\sum_r (t_r \cdot I_r)} \quad (19)$$

Es resultiert also dieses Modell der Auswertung für die AMS-Messung:

$$\left(\frac{{}^{129}\text{I}}{{}^{127}\text{I}} \right)_{me} = q \cdot e \cdot \frac{\sum_{r=1}^{n_r} \left[f_r \cdot \sum_{c=1}^{n_c} N_c \right]_r}{\sum_{r=1}^{n_r} \sum_{c=1}^{n_c} (t_c \cdot I_c)_r} \quad (20)$$

oder für den Sonderfall, dass f über alle Durchgänge einer Probe konstant ist:

$$\left(\frac{{}^{129}\text{I}}{{}^{127}\text{I}} \right)_{me} = q \cdot e \cdot f \cdot \frac{\sum_{r=1}^{n_r} \sum_{c=1}^{n_c} N_{c,r}}{\sum_{r=1}^{n_r} \sum_{c=1}^{n_c} (t_c \cdot I_c)_r} \quad (21)$$

$({}^{129}\text{I}/{}^{127}\text{I})_{me}$ ist ein Schätzer des Isotopenverhältnisses der Probe, wie es zum Zeitpunkt der Messung vorgelegen hat. Allerdings muss noch ein Untergrundabzug berücksichtigt werden, der allerdings erst zu einem späteren Zeitpunkt erfolgt; siehe nächstes Kapitel.

Zur Ermittlung der Unsicherheiten stehen zwei Methoden zur Verfügung: Aus der Poissonverteilung der Impulszählung und aus der Standardabweichung der Wiederholungsmessungen. Beidem wird nach der Methode des reduzierten χ^2 von Barnett et al. [118] ein Einfluss auf die Gesamtunsicherheit eingeräumt:

- Zunächst wird die Unsicherheit aus der Poissonverteilung u_p für die einzelnen Durchgänge bestimmt, welche den Unsicherheitsterm der Zählung der Einzelereignisse beschreibt. Hierbei muss eine Erweiterung um die Unsicherheit der mittels f durchgeführten Korrektur erfolgen. Diese folgt nicht der Poissonstatistik, sondern ergibt sich aus der Standardabweichung der korrigierten Standards und muss für jede Gruppe getrennt berechnet werden. Die absoluten Unsicherheiten der Impulszählung und der Korrektur werden für die einzelnen Durchgänge quadratisch aufsummiert und durch das Quadrat des Messwertes dividiert:

$$N_r = \sum_{c=1}^{n_c} N_c \quad (22)$$

$$u_{p,rel}^2 \left[\left(\frac{129 \text{ I}}{127 \text{ I}} \right)_{me} \right] = \frac{1}{\sum_{r=1}^{n_r} \left[\frac{1}{\left\{ \frac{1}{N_r} + s_{rel}^2 \left[\left(\frac{129 \text{ I}}{127 \text{ I}} \right)_{r,STD} \right] \right\}} \cdot \left(\frac{129 \text{ I}}{127 \text{ I}} \right)_{r,corr}^2 \right]} \cdot \left(\frac{129 \text{ I}}{127 \text{ I}} \right)_{me}^2 \quad (23)$$

- Parallel dazu erfolgt die Bestimmung der Unsicherheit aus den korrigierten Durchgängen als gewichtete Standardabweichung. Hierbei muss die Unsicherheit der Korrektur nicht mit einfließen, da sie bereits in den Messwiederholungen enthalten ist.

$$u_{s,rel}^2 \left[\left(\frac{129 \text{ I}}{127 \text{ I}} \right)_{me} \right] = \frac{\sum_{r=1}^{n_r} \left\{ \left[\left(\frac{129 \text{ I}}{127 \text{ I}} \right)_{r,corr} - \left(\frac{129 \text{ I}}{127 \text{ I}} \right)_{me} \right]^2 \cdot t_r \cdot I_r \right\}}{\left(\frac{129 \text{ I}}{127 \text{ I}} \right)_{me}^2 \cdot (n_r - 1) \cdot \sum_r (t_r \cdot I_r)} \quad (24)$$

- Für jede Probe wird mit χ^2 ein Quotient der beiden Unsicherheiten gebildet [118], der eine Aussage darüber erlaubt, ob neben der Unsicherheit der Impulszählung eine zweite relevant ist.

$$\chi^2 = \frac{u_{s,rel}^2 \left[\left(\frac{129 \text{ I}}{127 \text{ I}} \right)_{me} \right]}{u_{p,rel}^2 \left[\left(\frac{129 \text{ I}}{127 \text{ I}} \right)_{me} \right]} \quad (25)$$

- Zunächst kann man eine Aussage über die komplette Messung treffen durch Summation aller χ^2 und Vergleich mit $n - 1$, wobei n die Anzahl der Einzelmessungen ist. Der Quotient S sollte Eins sein, wenn neben der Unsicherheit der Ereignisse keine weiteren Unsi-

cherheitskomponenten auftreten; bis zu einem vorgewählten Wert von 5 wird die Hypothese angenommen, die Unsicherheit der Ereigniszählung bildet die Grundlage der Gesamtunsicherheit der AMS-Messung. Liegt der Wert darüber, was in dieser Arbeit nicht vorgekommen ist, muss u_s ohne Betrachtung von u_p als Gesamtunsicherheit angesehen werden.

$$S^2 = \frac{\sum_{l=1}^{n_l} \chi_l^2}{n_l - 1} \quad (26)$$

- Danach werden die einzelnen Proben betrachtet. Alle Messungen mit einem Wert für χ^2 über oder gleich dem vorgewählten Wert 5 erhalten die Unsicherheit u_s , die ja dann größer ist als u_p :

$$u_{rel}^2 \left[\left(\frac{129}{127} \mathbf{I} \right)_{me} \right] = u_{s,rel}^2 \left[\left(\frac{129}{127} \mathbf{I} \right)_{me} \right] \quad \text{für} \quad \chi_l^2 \geq 5 \quad (27)$$

- Anschließend errechnet man erneut S , diesmal aber nur mit den Proben, deren χ^2 unter 5 liegt. Dieses reduzierte χ^2 fungiert dann als Faktor zur Bestimmung der Unsicherheit. Mit dieser Methode nimmt man also die Unsicherheit der Poissonverteilung der Impulszählung von einer Messung, erweitert um einen zusätzlichen Unsicherheits-term, der aus allen Messungen abgeleitet wird. Dieser zusätzliche Term enthält z.B. Geräteinstabilitäten und die Unsicherheiten der Ionenstrommessung. Allgemein lässt sich sagen, dass für Proben mit kleinen Ereigniszahlen i.d.R. u_p , für Proben mit großen Ereigniszahlen u_s bedeutend wird.

$$S_{corr}^2 = \frac{\sum_{l=1}^{n_l} \chi_l^2}{n_l - 1} \quad \text{für} \quad \chi_l^2 < 5 \quad (28)$$

$$u_{rel}^2 \left[\left(\frac{129}{127} \mathbf{I} \right)_{me} \right] = S_{corr}^2 \cdot u_{p,rel}^2 \left[\left(\frac{129}{127} \mathbf{I} \right)_{me} \right] \quad \text{für} \quad \chi_l^2 < 5 \quad (29)$$

6.2.3 Bestimmung von ^{129}I : Die Auswertung

Zunächst wird die absolute ^{129}I -Masse m_{129} ermittelt, die zum Zeitpunkt der Iodid-Trägerzugabe in der Probe vorhanden war, also bei der trockenen Veraschung in der Adsorptionslösung nach der Verbrennung und nach der Abnahme von Aliquots für die IC und der Ausbeutebestimmung, bei der Festphasenextraktion vor der chemischen Aufarbeitung aber nach der Stabilisierung (und somit Verdünnung) der Probe mit verdünnter Natronlauge. Man wählt die Iodid-Trägerzugabe als Bezugspunkt, weil hier das Isotopenverhältnis der Probe verändert wird. Alle vorhergehenden Analytenverluste wirken sich auf das Ausmaß dieser Veränderung aus und müssen aufs Genaueste nachvollzogen werden können. Nach der Trägerzugabe haben Verluste keinen Einfluss mehr auf das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis der Probe und müssen daher nicht bei der Berechnung des intrinsischen aus dem gemessenen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis berücksichtigt werden. Wird bei der Aufbereitung einer Probe kein Träger addiert, bezieht sich m_{129} auf das ursprüngliche Material.

In die Ermittlung von m_{129} geht die gesamte Iodmasse der Probe nach der Trägerzugabe $m_{127,ges}$ und ein Quotient der Molmassen M der Isotope ein. Durch den letzteren Faktor wird das Atomverhältnis der Messung in ein Massenverhältnis umgerechnet.

$$m_{129} = \left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{me} \cdot m_{127,ges} \cdot \frac{M_{129}}{M_{127}} \quad (30)$$

Die gesamte Iodmasse setzt sich zusammen aus der intrinsischen Teil $m_{127,tr}$ und dem der Trägerzugabe $m_{127,intr}$.

$$m_{127,ges} = m_{127,tr} + m_{127,intr} \quad (31)$$

$m_{127,tr}$ ergibt sich aus dem Gehalt der Trägerlösung $w_{127,tr}$ und der Einwaage der Trägerlösung m_{tr} , die zur Probe zugegeben wird.

$$m_{127,tr} = w_{127,tr} \cdot m_{tr} \quad (32)$$

Da die intrinsische Iodmasse bei vielen Proben der weitaus geringere Anteil der gesamten Iodmasse darstellt, wird sie von einigen Autoren vernachlässigt – vor allem dann,

wenn keine Möglichkeit zur ^{127}I -Bestimmung zur Verfügung stand [z.B. 61, 65, 119]. In dieser Arbeit wird $m_{127,intr}$ ermittelt aus dem Iodgehalt der Probe $w_{127,intr}$ und der Probenmasse m_{bez} , bezogen auf den Zeitpunkt der Trägerzugabe. Diese erhält man aus der tatsächlich eingewogenen Probenmasse m_{einw} , korrigiert um gewisse Verluste. So ist η_{verd} der Anteil der eigentlichen Probe an der Einwaage; hier wird bei festen Proben der Trocknungsverlust und bei den natürlichen Wasserproben die Stabilisatorzugabe berücksichtigt. η_{ausb} beschreibt die Ausbeute der Probenaufarbeitung, die unter Zuhilfenahme von ^{125}I ermittelt wird (siehe Kap 6.2.6). $\eta_{lös}$ ist der Anteil der Lösung, zu dem Träger addiert und aus dem AgI gefällt wird; hier fließt die Abnahme von Aliquots zur ^{127}I - und Ausbeutebestimmung, z.B. aus der Adsorptionslösung der trockenen Veraschung, ein. Die Ermittlung von $\eta_{lös}$ erfolgt über Wägungen.

$$m_{127,intr} = w_{127,intr} \cdot m_{bez} \quad (33)$$

$$m_{bez} = m_{einw} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös} \quad (34)$$

An m_{129} erfolgt nun ein Untergrundabzug. Dabei wird der Einfluss der Probenvorbereitung mit einbezogen: Es wird vom Probenwert (Index: pr) der Blankwert (Index: bl) der jeweiligen chemischen Aufarbeitung und der benutzten Apparatur subtrahiert - so z.B. der Blank einer trockenen Veraschung, der unmittelbar vor der eigentlichen Analyse mit denselben Glasgeräten ermittelt worden ist. Bei diesen Probenvorbereitungsblanks wird ein Untergrundabzug nicht durchgeführt. Es ist ja denkbar, von deren Ergebnissen den Wert des Woodward-Blanks abzuziehen, der in jeder Messkassette enthalten ist. Es wird jedoch darauf verzichtet, da i.d.R. Probenvorbereitungsblanks und Woodward-Blanks nicht signifikant voneinander verschieden sind und somit angenommen werden kann, dass der Einfluss der chemischen Aufarbeitung klein ist gegenüber dem anderer Kontaminationsquellen, siehe auch Abb. 14, S. 88.

Nach dem Untergrundabzug wird der intrinsische ^{129}I -Gehalt der Probe $w_{129,intr}$ berechnet nach:

$$w_{129,intr} = \frac{m_{129,pr} - m_{129,bl}}{m_{bez,pr}} \quad (35)$$

Abschließend ergibt sich das intrinsische Atomverhältnis $\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}}\right)_{intr}$ aus den intrinsischen Einzelgehalten, wiederum nach einer Korrektur mittels der Molmassen:

$$\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}}\right)_{intr} = \frac{w_{129,intr} \cdot M_{127}}{w_{127,intr} \cdot M_{129}} \quad (36)$$

Es ergeben sich also diese Modelle für die Auswertung und kombinierte Standardunsicherheiten:

$$w_{129,intr} = \frac{M_{129}}{M_{127}} \cdot \left[\frac{\overbrace{\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}}\right)_{me,pr} \cdot w_{127,intr}}^{\alpha} + \frac{\overbrace{\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}}\right)_{me,pr} \cdot m_{tr,pr} \cdot w_{127,tr}}^{\beta}}{m_{einw} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös}}}{\underbrace{\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}}\right)_{me,bl} \cdot m_{tr,bl} \cdot w_{127,tr}}_{\gamma}} - \frac{m_{einw} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös}}{m_{einw} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös}} \right] \quad (37)$$

$$\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}}\right)_{intr} = \left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}}\right)_{me,pr} + \frac{\overbrace{\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}}\right)_{me,pr} \cdot m_{tr,pr} \cdot \frac{w_{127,tr}}{w_{127,intr}}}_{\delta}}{m_{einw} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös}} - \frac{\overbrace{\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}}\right)_{me,bl} \cdot m_{tr,bl} \cdot \frac{w_{127,tr}}{w_{127,intr}}}_{\zeta}}{m_{einw} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös}} \quad (38)$$

$$u_c^2(w_{129,intr}) = \left(\frac{M_{129}}{M_{127}} \right)^2 \cdot \left\{ \begin{aligned} & \left[(\alpha + \beta)^2 \cdot u_{rel}^2 \left[\left(\frac{129}{127} \mathbf{I} \right)_{me,pr} \right] + \gamma^2 \cdot u_{rel}^2 \left[\left(\frac{129}{127} \mathbf{I} \right)_{me,bl} \right] + \right. \\ & \left. + \beta^2 \cdot u_{rel}^2(m_{tr,pr}) + \gamma^2 \cdot u_{rel}^2(m_{tr,bl}) + \right. \\ & \left. + (\beta - \gamma)^2 \cdot [u_{rel}^2(w_{127,tr}) + u_{rel}^2(m_{einw}) + u_{rel}^2(\eta_{verd}) + u_{rel}^2(\eta_{ausb})] \right] \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

$$u_c^2 \left[\left(\frac{129}{127} \mathbf{I} \right)_{intr} \right] = \left\{ \begin{aligned} & \left[(\delta + \varepsilon)^2 \cdot u_{rel}^2 \left[\left(\frac{129}{127} \mathbf{I} \right)_{me,pr} \right] + \zeta^2 \cdot u_{rel}^2 \left[\left(\frac{129}{127} \mathbf{I} \right)_{me,bl} \right] + \right. \\ & \left. + \varepsilon^2 \cdot u_{rel}^2(m_{tr,pr}) + \zeta^2 \cdot u_{rel}^2(m_{tr,bl}) + \right. \\ & \left. + (\varepsilon - \zeta)^2 \cdot [u_{rel}^2(w_{127,tr}) + u_{rel}^2(w_{127,intr}) + u_{rel}^2(m_{einw}) + u_{rel}^2(\eta_{verd}) + u_{rel}^2(\eta_{ausb})] \right] \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Bei der Aufstellung von u_c^2 ist die Vereinfachungen eingeflossen, dass $u(\eta_{lös})$ vernachlässigbar ist gegenüber den anderen Termen.

6.2.4 Bestimmung von ^{127}I mit ICP-MS

Es werden pro Durchgang (*run*, Index: r) Ereignisse N in 512 Kanälen (*channels*, Index: c) aufgenommen. Für die in einem Kanal detektierten Teilchen entspricht die Kanalnummer einem Massenbereich m_1 - m_2 . In den Kanälen des Massenbereiches 126,5-127,5 u werden die ^{127}I -Ereignisse (Index: 127), die ^{129}Xe -Ereignisse (Index: 129) in den Kanälen des Bereiches 128,5-129,5 u aufgenommen.

$$N_{127,r} = \sum_{c=1}^{n_c} N_c \quad \text{mit:} \quad c_1 \equiv 126,5\text{u} \quad c_n \equiv 127,5\text{u} \quad (41)$$

$$N_{129,r} = \sum_{c=1}^{n_c} N_c \quad \text{mit:} \quad c_1 \equiv 128,5\text{u} \quad c_n \equiv 129,5\text{u} \quad (42)$$

$N_{129,r}$ ist lediglich ein Maß für die im Hochfrequenzplasma ionisierten Iodatome. Schwankungen im Ionisationsvermögen durch unterschiedliche Matrixgehalte der Proben verlieren erst mit der Verhältnisbildung N_{127}/N_{129} ihren Einfluss auf die Auswertung. Somit übernimmt ^{129}Xe die Funktion eines internen Standards (IS). Nach Mittelung ergibt sich als Messwert ein Ereignisverhältnis $(N_{127}/N_{129})_{me}$, das jetzt in erster Näherung die Gegebenheiten der Probe widerspiegelt.

$$\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{me} = \overline{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_r} \equiv \frac{1}{n_r} \cdot \sum_{r=1}^{n_r} \left(\frac{N_{127,r}}{N_{129,r}} \right) \quad (43)$$

Anschließend erfolgt ein doppelter Untergrundabzug. Zunächst wird für jede Probe (Index: pr) der aktuelle Memory-Effekt des Gerätes berücksichtigt, indem der direkt vor der Probe gemessene Reinstwasserblank (Index: bl) subtrahiert wird. Danach wird der Untergrund der Proben betrachtet, der in einem Matrixblank (Index: ma) simuliert wird (siehe Kap. 4.3). Schließlich wird nach einer möglicherweise notwendigen Driftkorrektur ein korrigiertes Verhältnis (Index: $corr$) erhalten. Die Drift wird anhand mitlaufender Standards (Index: STD), die etwa alle 10 Proben gemessen werden, bestimmt und über einen Korrekturfaktor b_D und der Laufzahl der Probe innerhalb der Messung q egalisiert. Dabei wird b_D als Steigung aus einer linearen Regression der $(N_{127}/N_{129})_{me,STD}$ (nach Blankkorrektur) als Funktion der Laufzahl ermittelt.

$$\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{corr} = \frac{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{pr} - \left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{bl,pr}}{1 + q_{pr} \cdot b_D} - \frac{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{ma} - \left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{bl,ma}}{1 + q_{ma} \cdot b_D} \quad (44)$$

Die Empfindlichkeit der Messung (Index: E), welche mit externen Standards am Ende der Messung ermittelt wird, ist matrixabhängig, und zwar für eine Vielzahl von Proben linear von der Konzentration c_{ma} der zugegebenen Salze - so z.B. bei den natürlichen Wasserproben von der Natronlauge-Konzentration, die sich aus der Stabilisatorzugabe ergibt. Für alle untersuchten Probenmatrices wurde dieser Zusammenhang mit der Standard-

Additionsmethode überprüft und ggf. der Wert für c_{ma} dieser Überprüfung angepasst, so dass für einige Probenmatrices keine wirklichen, sondern „scheinbare“ Konzentrationen eingesetzt werden. Der ^{127}I -Gehalt der gemessenen Lösung $w_{127,me}$ resultiert aus:

$$w_{127,me} = \frac{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{corr,pr}}{a_E + b_E \cdot c_{ma,pr}} \quad (45)$$

Dabei ergeben sich a_E und b_E als Achsenabschnitt und Steigung aus der linearen Regression der Empfindlichkeit der Messung in Abhängigkeit von c_{ma} . Dabei ist die Empfindlichkeit definiert als Quotient aus ^{127}I -Gehalt der Standards und den ermittelten $(N_{127}/N_{129})_{corr,STD}$.

Ein Bezug zur ursprünglichen Probe wird mittels eines Faktors f_A hergestellt, der die Aufkonzentrierung der Probenaufarbeitung berücksichtigt: m_{einw} ist die Probeneinwaage vor dem ersten Prozessschritt, $m_{lös}$ die Masse der Lösung nach der chemischen Aufarbeitung, z.B. die der Adsorptionslösung nach der trockenen Veraschung. In f_A gehen, analog zur Gleichung (34), Korrekturen von Verlusten und Verdünnungen ein. η_{verd} und η_{ausb} sind identisch zum vorigen Kapitel, $\eta_{lös}$ beschreibt die Verdünnung der Lösung nach der chemischen Aufarbeitung, die für die Messung gewisser Proben mit der ICP-MS nötig ist.

$$w_{127,intr} = \frac{w_{127,me}}{f_A} \quad (46)$$

$$f_A = \frac{m_{einw}}{m_{lös}} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös} \quad (47)$$

Als Modell der Auswertung und kombinierte Standardunsicherheit - in vereinfachter Schreibweise – ergeben sich also:

$$w_{127,intr} = \left[\frac{\overbrace{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{r,pr} - \left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{r,blpr}}^{\kappa}}{\underbrace{\frac{m_{einw}}{m_{lös}} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös} \cdot (a_E + b_E \cdot c_{ma}) \cdot (1 + q_{pr} \cdot b_D)}}_{\lambda}} \right] \quad (48)$$

$$u_c^2(w_{127,intr}) = \left\{ \begin{aligned} & \frac{s^2 \left[\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{r,pr} \right] + s^2 \left[\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{r,blpr} \right]}{\left[\frac{m_{einw}}{m_{lös}} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös} \cdot (a_E + b_E \cdot c_{ma}) \cdot (1 + q_{pr} \cdot b_D) \right]^2} + \\ & + \frac{s^2 \left[\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{r,ma} \right] + s^2 \left[\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{r,blma} \right]}{\left[\frac{m_{einw}}{m_{lös}} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös} \cdot (a_E + b_E \cdot c_{ma}) \cdot (1 + q_{ma} \cdot b_D) \right]^2} + \\ & + w_{127,intr}^2 \cdot \left[\begin{aligned} & u_{rel}^2(m_{einw}) + u_{rel}^2(m_{lös}) + u_{rel}^2(\eta_{verd}) + u_{rel}^2(\eta_{ausb}) + u_{rel,add}^2 + \\ & + \frac{u^2(a_E) + c_{ma}^2 \cdot u^2(b_E) + b_E^2 \cdot u^2(c_{ma}) + 2 \cdot c_{ma} \cdot r \cdot u(a_E) \cdot u(b_E)}{(a_E + b_E \cdot c_{ma})^2} \end{aligned} \right] + \\ & + \kappa^2 \cdot \frac{q_{pr}^2 \cdot u^2(b_D)}{(1 + q_{pr} \cdot b_D)^2} + \lambda^2 \cdot \frac{q_{ma}^2 \cdot u^2(b_D)}{(1 + q_{ma} \cdot b_D)^2} \end{aligned} \right\} \quad (49)$$

Die Standardabweichungsterme der Mittelwerte im Zähler des ersten Summanden werden nach Gleichung (12) bestimmt. Diese Methode wird der alternativen, die Unsicherheiten aus der Poissonverteilung der Zählereignisse analog zu der Methode von Barnett in Kap. 6.2.2 bezieht, aus zwei Gründen vom ISO Guide [113] bevorzugt: Zum einen reflektiert erstere den Gang der Auswertung, da zuerst das Verhältnis der Ereignisse gebildet wird und anschließend die Mittelung erfolgt und nicht umgekehrt; zum anderen umgeht man so die komplizierte Berechnung der Unsicherheit der Verhältnisse, denn N_{127} und N_{129} sind ja notwendigerweise miteinander korreliert. Zwischen a_E und b_E besteht ebenfalls eine Korrelation, so dass für den Empfindlichkeitsterm Gleichung (9) beachtet werden muss. Mit $u_{rel,add}$ wird ein zusätzlicher Unsicherheitsterm berücksichtigt, der 9,1 % nach Kap. 7.1 ausmacht und auf Schwankungen des Messgerätes zurückzuführen ist. Dieser Term kann für einzelne Messungen bestimmend werden. Die Unsicherheit von $\eta_{lös}$ ist gegenüber denen der anderen Faktoren im Nenner von Gleichung (48) zu vernachlässigen.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Auswertung nach Gleichung (48) und (49) einen Extremfall darstellt, der nicht immer gegeben ist. So war in fünf Messungen nur dreimal eine Driftkorrektur notwendig, in vier Messungen reichte ein einfacher Untergrundabzug aus, da der Memory-Effekt des Gerätes vernachlässigbar war. Eine Vereinfachung der Gleichungen durch den Wegfall gewisser Terme geht auch mit einer verringerten Unsicherheit der Ergebnisgrößen und mit niedrigeren charakteristischen Grenzen (Kap. 6.4.2) einher.

6.2.5 Bestimmung von ^{127}I mit IC

Der ^{127}I -Gehalt der Probe wird mit der Standard-Additionsmethode ermittelt. Dazu werden insgesamt n_i Einzelmessungen an aufgestockten und Originallösungen durchgeführt. Der gemessene Gehalt $w_{127,me}$ wird aus der resultierenden Regressionsgeraden der Peakflächen in Abhängigkeit der aufgestockten Gehalte errechnet [120]:

$$w_{127,me} = \frac{a}{b} \quad (50)$$

Die Integration wird mit der Auswertesoftware des Gerätes (AI-450, Version 3.32, Dionex) durchgeführt. Die Ermittlung von $w_{127,intr}$ erfolgt analog zur ICP-MS, siehe voriges Kapitel:

$$w_{127,intr} = \frac{w_{127,me}}{f_A} \quad (46)$$

$$f_A = \frac{m_{einw}}{m_{lös}} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös} \quad (47)$$

Das Modell der Auswertung lautet somit in vereinfachter Schreibweise:

$$w_{127,intr} = \frac{a \cdot m_{lös}}{b \cdot m_{einw} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös}} \quad (51)$$

$$u_c^2(w_{127,intr}) = w_{127,intr}^2 \cdot \left[\begin{array}{l} u_{rel}^2(m_{lös}) + u_{rel}^2(m_{einw}) + u_{rel}^2(\eta_{verd}) + u_{rel}^2(\eta_{ausb}) + \\ + u_{rel}^2(a) + u_{rel}^2(b) - 2 \cdot r \cdot u_{rel}(a) \cdot u_{rel}(b) \end{array} \right] \quad (52)$$

Bei der Ermittlung der kombinierten Standardunsicherheit wird der Korrelation von a und b nach Gleichung (9) Rechnung getragen.

6.2.6 Ausbeutebestimmung

Es werden ^{125}I -Ereignisse N über eine Messzeit t für Probe, Standard und Blank (Indices: pr , STD , bl) aufgenommen und Nettozählraten R_n berechnet:

$$R_{n,pr} = \frac{N_{pr}}{t_{pr}} - \frac{N_{bl}}{t_{bl}} \quad (53)$$

$$R_{n,STD} = \frac{N_{STD}}{t_{STD}} - \frac{N_{bl}}{t_{bl}} \quad (54)$$

Um beide Nettozählraten miteinander in Beziehung setzen zu können, wird - analog zu Kap. 6.2.3 – mit $\eta_{lös}$ der Anteil der gesamten Lösung beschrieben, der für die Ausbeutebestimmung verwandt wird. So kann die Aktivität des gesamten Volumens der Lösung bestimmt werden. Ein Standard, der aus derselben Tracerlösung hergestellt worden ist, dient als Vergleich. In die Rechnung gehen die Anfangsaktivitäten A_0 mit ein, die zu Standard und Probe addiert worden sind.

$$\eta_{ausb} = \eta_{lös} \cdot \frac{R_{n,pr} \cdot A_{0,STD}}{R_{n,STD} \cdot A_{0,pr}} \quad (55)$$

Da die Tracerzugabe von Standard und Probe aus derselben Lösung mit der spezifischen Aktivität A_S vorgenommen werden, lässt sich die Anfangsaktivität reduzieren auf die Masse der addierten Lösung m_{tr} :

$$A_0 = A_S \cdot m_{tr} \quad (56)$$

Das Modell der Auswertung ist also:

$$\eta_{ausb} = \eta_{lös} \cdot \frac{\left(\frac{N_{pr}}{t_{pr}} - \frac{N_{bl}}{t_{bl}} \right) \cdot m_{tr,STD}}{\left(\frac{N_{STD}}{t_{STD}} - \frac{N_{bl}}{t_{bl}} \right) \cdot m_{tr,pr}} \quad (57)$$

$$u_c^2(\eta_{ausb}) = \eta_{ausb}^2 \cdot \left[\left(\frac{1}{m_{tr,STD}^2} + \frac{1}{m_{tr,pr}^2} \right) \cdot u^2(m_{tr}) + u_{rel}^2(R_{n,pr}) + u_{rel}^2(R_{n,STD}) \right] \quad (58)$$

Bezüglich m_{tr} und $\eta_{lös}$ gilt das in Kap. 6.2.3 Gesagte. Die relativen Unsicherheiten der Nettozählraten lassen sich unter Annahme der Gültigkeit der Poissonverteilung berechnen aus:

$$u_{rel}^2(R_{n,pr}) = \frac{\frac{N_{pr}}{t_{pr}^2} + \frac{N_{bl}}{t_{bl}^2}}{\left(\frac{N_{pr}}{t_{pr}} - \frac{N_{bl}}{t_{bl}}\right)^2} = \frac{N_{pr} \cdot t_{bl}^2 + N_{bl} \cdot t_{pr}^2}{(N_{pr} \cdot t_{bl} - N_{bl} \cdot t_{pr})^2} \quad (59)$$

Dabei werden andere Unsicherheiten neben denen der Ereignisse N vernachlässigt, z.B. die der Zeitmessung und die einer unterschiedlichen Geometrie von Standard und Probe. Ebenso entfallen eine Überprüfung der Gültigkeit der Poissonverteilung der Daten und der möglichen Korrelation der Nettozählraten, wie sie an anderer Stelle durchgeführt werden [113]. Diese Vereinfachungen liegen darin begründet, dass η_{ausb} Eingang in die Berechnung anderer Ergebnisse findet und dessen Unsicherheit dort eine untergeordnete Rolle spielt.

6.2.7 Proben ohne Trägerzugabe

Für den Fall, dass eine Probe ohne eine Trägerzugabe aufbereitet wird, ergibt sich in erster Näherung:

$$\left(\frac{{}^{127}\text{I}}{{}^{129}\text{I}} \right)_{intr} \approx \left(\frac{{}^{127}\text{I}}{{}^{129}\text{I}} \right)_{me} \quad (60)$$

Streng genommen sind aber auch hier Gleichungen (37) und (38) gültig, wenn auch jeweils ein Term wegfällt, da $m_{tr,pr}$ null ist.

Man kann jedoch die zusätzlichen Möglichkeiten der Isotopenverdünnung (ID, *isotope dilution*) nutzen, wenn man die Lösungen der einzelnen Aufbereitungsmethoden an dem Punkt, an dem die Trägerzugabe erfolgen soll, in zwei Aliquots teilt und je eine Fraktion ohne (Index: 1) und eine mit (Index: 2) Trägeraddition behandelt. Dann gilt nämlich:

$$w_{127,intr} = \frac{\overbrace{w_{127,tr}}^{\pi}}{m_{einw} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb}} \cdot \frac{\overbrace{1}^{\rho}}{\left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,pr1} - \left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,pr2}} \cdot \left[\left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,pr2} \cdot \frac{m_{tr,pr2}}{\eta_{lös2}} - \left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,bl2} \cdot \frac{m_{tr,bl2}}{\eta_{lös2}} + \left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,bl1} \cdot \frac{m_{tr,bl1}}{\eta_{lös1}} \right] \quad (61)$$

$$w_{129,intr} = \frac{M_{129}}{M_{127}} \cdot \frac{w_{127,tr}}{m_{einw} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb}} \cdot \left[-\left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,bl1} \cdot \frac{m_{tr,bl1}}{\eta_{lös1}} + \left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,pr1} \cdot \frac{\left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,pr2} \cdot \frac{m_{tr,pr2}}{\eta_{lös2}} - \left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,bl2} \cdot \frac{m_{tr,bl2}}{\eta_{lös2}} + \left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,bl1} \cdot \frac{m_{tr,bl1}}{\eta_{lös1}}}{\left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,pr1} - \left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,pr2}} \right] \quad (62)$$

$$\left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{intr} = \left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,pr1} - \frac{w_{127,tr}}{m_{einw} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb}} \cdot \left[\left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,bl1} \cdot \frac{m_{tr,bl1}}{\eta_{lös1}} - \left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,pr1} \cdot \frac{\left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,pr2} \cdot \frac{m_{tr,pr2}}{\eta_{lös2}} - \left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,bl2} \cdot \frac{m_{tr,bl2}}{\eta_{lös2}} + \left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,bl1} \cdot \frac{m_{tr,bl1}}{\eta_{lös1}}}{\left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,pr1} - \left(\frac{129}{127} \text{I}\right)_{me,pr2}} \right] \quad (63)$$

Auf diese Weise lassen sich die intrinsischen ^{127}I - und ^{129}I -Gehalte und das intrinsische $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis allein aus AMS-Messungen bestimmen. Liegt zusätzlich eine Analyse der Probe mittels ICP-MS oder IC vor, hat man ein Verfahren der Qualitätssicherung zur Hand.

Die zugehörigen kombinierten Unsicherheiten können nicht exakt errechnet werden, da Korrelationen zwischen $(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me,pr1}$ und $(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me,pr2}$, sowie zwischen $(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me,bl1}$ und $(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me,bl2}$ erwartet werden müssen, denn sie entstammen ja jeweils einer Probenaufarbeitung. Korrelationskoeffizienten können jedoch derzeit nur postuliert werden, da nur wenige Messungen nach diesem Verfahren vorliegen. Nimmt man jeweils $r = 1$ an, was in erster Näherung sinnvoll erscheint, resultiert z.B. als kombinierte Unsicherheit für $w_{127,intr}$:

$$\begin{aligned}
 u_c^2(w_{127,intr}) = & \left[\begin{aligned}
 & w_{127,intr}^2 \cdot \left[u_{rel}^2(w_{127,tr}) + u_{rel}^2(m_{einw}) + u_{rel}^2(\eta_{verd}) + u_{rel}^2(\eta_{ausb}) \right] + \\
 & + \pi^2 \cdot \rho^2 \cdot \left\{ \frac{\left[\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{m,pr2} + \left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{m,bl2} \right]^2}{\eta_{lös2}^2} + \frac{\left[\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{m,bl1} \right]^2}{\eta_{lös2}^2} \right\} \cdot u^2(m_{tr}) + \\
 & + \pi^2 \cdot \rho^2 \cdot \left\{ \frac{m_{tr,bl1}}{\eta_{lös1}} \cdot u \left[\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{m,bl1} \right] - \frac{m_{tr,bl2}}{\eta_{lös2}} \cdot u \left[\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{m,bl2} \right] \right\}^2 + \\
 & + \rho^2 \cdot \left\{ u \left[\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{m,pr1} \right] \cdot w_{127,intr} - u \left[\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{m,pr2} \right] \cdot \left[w_{127,intr} + \pi \cdot \frac{m_{tr,pr2}}{\eta_{lös2}} \right] \right\}^2
 \end{aligned} \right. \\
 & \qquad \qquad \qquad (64)
 \end{aligned}$$

Die angenommene Korrelation reduziert die kombinierte Standardunsicherheit deutlich, im Vergleich zu der Annahme von unabhängigen Messungen um bis 50 %. Trotzdem werden in dieser Arbeit die Unsicherheiten der ^{127}I -Bestimmung mit AMS nach Gleichung (64) berechnet, da eine Korrelation der beiden Einzelbestimmungen nahe liegt. Eine zukünftige systematische Untersuchung der Messunsicherheiten auf empirischem Wege wäre ratsam.

6.3 Ermittlung charakteristischer Grenzen: Grundlagen

6.3.1 Normen und Terminologien

Drei Parameter beschreiben die Güte von Ergebnissen einer Messmethode bezüglich ihrer Signifikanz und ihrer Funktion als Schätzer für den wahren Wert zu dienen:

- Die Erkennungsgrenze x^* nach DIN 25 482 (vgl. auch Tab. 13) beschreibt den Wert x der Ergebnisgröße X , bei dessen Überschreitung ein Probenbeitrag zum Messsignal als vorhanden angenommen wird. Dabei wird die Hypothese verworfen, dass lediglich ein Effekt des Untergrundrauschens das Signal hervorruft. Den Irrtum dieses Vorgangs, nämlich dass ein statistisches Schwanken des Nullwertes einen Probenbeitrag vortäuscht, nennt man Fehler erster Art. Die Wahrscheinlichkeit α , mit der ein solcher Fehler eintritt, ist vor Beginn der Messung festzulegen und als Parameter der Erkennungsgrenze stets anzugeben.
- Die Nachweisgrenze ξ^* nach DIN 25 482 (vgl. auch Tab. 13) gibt an, welcher kleinste wahre Wert ξ der Messgröße noch nachgewiesen werden kann, d.h. mindestens ein der Erkennungsgrenze korrespondierendes Messsignal liefert. Mit der Wahrscheinlichkeit β tritt der Fehler zweiter Art auf, dass ein vorhandener Probeneffekt nicht erkannt wird.
- Innerhalb der oberen (*upper*) ξ_u und unteren (*lower*) Grenze ξ_l des Vertrauensbereiches liegt der wahre Wert der Messgröße bei einem vorgegebenen Vertrauensniveau $(1-\gamma)$, sofern alle Unsicherheitskomponenten berücksichtigt worden sind. Im Gegensatz zu den vorigen Grenzen sind die Vertrauensgrenzen nicht für ein Messverfahren, sondern lediglich für ein einzelnes Messergebnis charakteristisch. Zu beachten ist weiterhin, dass Erkennungs- und Nachweisgrenze einseitige, Vertrauensgrenzen jedoch zweiseitige Schranken darstellen.

In dieser Arbeit gilt generell $\alpha = \beta = \gamma = 0,05$. Somit ist $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = 1,645$ und $k_{1-\gamma/2} = 1,96$ [109, 115]. Die Ermittlung von Vertrauensbereichen wurde bereits in Kap. 6.2.1 aufgezeigt.

Die nationalen und internationalen Normen zur Bestimmung von charakteristischen Grenzen von analytisch-chemischen und physikalischen Messmethoden sind vielfältig und teilweise widersprüchlich. Tab. 12 gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit eingesetzten Normen.

Tab. 12: Deutsche Normen zur Ermittlung charakteristischer Grenzen von Mess- und Analyseverfahren.

<i>Norm</i>	<i>Anwendungsbereich</i>	<i>Grundlage der Berechnung</i>	<i>Literatur</i>
DIN 25 482-1 ISO 11929-1	Kernstrahlungsmessungen ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses	Poissonverteilung der Impuls- messung als einzige Unsicher- heitsquelle	[109, 115, 121, 122]
DIN 25 482-6 ISO 11929-2	Kernstrahlungsmessungen mit Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses, Mehrfachmessungen	Standardabweichung von Proben und Blanks auf der Basis einer negativen Binomi- alverteilung der Daten;	[115, 116, 123, 124]
DIN 25 482-10 ISO 11929-7	Kernstrahlungsmessungen (allgemeingültige Anwendung möglich)	Anwendung der Bayes- Statistik auf das Modell der Auswertung	[117, 125-127]
DIN 32 645	Chemische Analytik, Mehrfachmessungen	Standardabweichung von normalverteilten Leerproben- oder Regressionsdaten	[120, 128]

Für ein jeweiliges Messproblem muss prinzipiell die Auswahl einer geeigneten Norm aus Tab. 12 erfolgen, mit der die Berechnung der charakteristischen Grenzen durchgeführt werden soll. Das kann in Zweifelsfällen zu dem Dilemma der Anwendbarkeit mehrerer Normen führen, wie Schmidt am Beispiel der AMS gezeigt hat [3]: DIN 32 645 brachte einen um eine Faktor 2 geringeren kritischen Wert der Messgröße als DIN 25 482, Teil 6, hervor. Dabei muss nicht nur auf die Gültigkeit einer speziellen Verteilung der Daten, sondern auch auf unterschiedliche Nomenklaturen geachtet werden. Eine der internationalen Harmonisierung der Termini [129] folgende Angleichung im deutschen Sprachraum steht zur Zeit noch aus. Die definierten Begriffe der Normenreihe DIN 25 482 und von DIN 32 645 werden in Tab. 13 gegenübergestellt.

Tab. 13: Definitionen der Normenreihe DIN 25 482 [109, 116, 117] und nach DIN 32 645 [128]. n.d. bedeutet nicht definiert.

<i>Charakteristikum</i>	<i>Begriff nach DIN 25 482</i>	<i>Begriff nach DIN 32 645</i>
Signal eines Probenbeitrags vorhanden (Irrtumswahrscheinlichkeit α)	Erkennungsgrenze (nach Teil 1)	Kritischer Wert der Messgröße
Gehalt einer Probe detektiert (Irrtumswahrscheinlichkeit α)	Erkennungsgrenze (nach Teil 10)	Nachweisgrenze
Bestimmung eines Probengehaltes möglich (Irrtumswahrscheinlichkeit β)	Nachweisgrenze	Erfassungsgrenze
Relative Unsicherheit kleiner als festgelegter Wert unter Beachtung von α	n.d.	Bestimmungsgrenze
Anforderung an das Messverfahren bezüglich der Nachweisgrenze	Richtwert	n.d.
Wahrer Wert in angegebenem Intervall (Irrtumswahrscheinlichkeit $1-\gamma$)	Vertrauensbereich	Vertrauensbereich

In dieser Arbeit erfolgt die Bestimmung charakteristischer Grenzen auf der Basis von DIN 25 482 Teil 10 aus folgenden Gründen:

- DIN 25 482 Teil 10 führt konsequent das Prinzip von DIN 1319 Teil 3 [112] weiter, woraus eine unmittelbare Beziehung zwischen den charakteristischen Grenzen und dem Vertrauensbereich entsteht.
- Mit dieser Norm hat man eine Vorschrift zur Hand, die universell eingesetzt werden kann. Mit der Wahl von DIN 32 645 bliebe bei der Bewertung der AMS-Messungen das oben geschilderte Problem der Konkurrenz zu DIN 25 482 Teil 6.
- Auf diese Weise wird den Unsicherheitskomponenten der komplizierten Probenvorbereitung Rechnung getragen, was bei DIN 32 645 nicht der Fall ist. Eine Alternative dazu wäre DIN 25 482 Teil 6, diese ist aber nur auf Kernstrahlungsmessungen anwendbar.

-
- Sowohl DIN 32 645 als auch DIN 25 482 Teil 6 sind auf Messwiederholungen angewiesen. Erstere benötigt wiederholte Leerwertmessungen oder eine Kalibration, letztere eine intensive Vorermittlung des Probenbeeinflussungseinflusses oder eine Abschätzung desselben durch Mehrfachbestimmungen. Die AMS-Messung kann jedoch keine dieser Vorgaben erfüllen: Die Leerwerte schwanken stark von Messkassette zu Messkassette, so dass i.d.R. lediglich ein Leerwert für die Messung einer bestimmten Probe vorliegt (s.a. Abb. 14, S. 88); die Kalibration wird mit nur einem Standard durchgeführt, eine so bestimmte charakteristische Grenze wäre höchst ungenau; eine intensive Vorermittlung des Probenbeeinflussungseinflusses oder generelle Mehrfachbestimmungen der Proben sind zu aufwendig.
DIN 25 482 Teil 10 jedoch sieht die Ermittlung von Nachweis- und Erkennungsgrenzen auch aus Einzelmessungen vor, wenn Unsicherheiten bekannt oder abgeschätzt sind.
 - DIN 25 482 Teil 10 basiert nicht auf der Annahme einer speziellen Verteilung der Daten wie die übrigen erwähnten Normen. Damit erübrigt sich ein umfangreicher χ^2 -Test, der die Hypothese der Gültigkeit einer Verteilung überprüfen muss.

Neben Erkennungs- und Nachweisgrenzen nach DIN 25 482 Teil 10 werden auch Nachweis- und Erfassungsgrenzen nach DIN 32 645 angegeben, wenn deren Ermittlung für ein spezielles Messproblem sinnvoll erscheint.

6.3.2 Grundzüge der Bayes-Statistik

Zunächst seien die Prinzipien der Bayes-Statistik im Vergleich zur konventionellen Statistik kurz dargestellt. Ein ausführlichere Beschreibung erfolgt z.B. bei Michel und Kirchhoff [115].

Die konventionelle Statistik betrachtet Wahrscheinlichkeit, bezogen auf ein Messproblem, auf diese Art: „Gegeben der wahre Wert ξ einer Messgröße X , wie ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Messwerte x ?“ Die Sichtweise der Bayes-Statistik trifft hingegen besser das eigentliche Problem einer Messung: „Gegeben die beobachteten Messwerte x , wie ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Messgröße X den wahren Wert ξ besitzt?“

Die mathematische Formulierung dieser Sichtweisen erfolgt mit der Einführung der bedingten Wahrscheinlichkeit $P(A|B)$, das ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von A mit der Bedingung des Auftretens von B . Es gilt das Bayessche Theorem:

$$P(A|B) \cdot P(B) = P(B|A) \cdot P(A) = P(AB) \quad (65)$$

„Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von A , wenn B vorliegt, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit von B ist gleich dem Produkt der Wahrscheinlichkeit von B mit der Bedingung des Auftretens von A und der Wahrscheinlichkeit von A . Das ist sozusagen die Wahrscheinlichkeit für das Ereignis „ A und B “. Bezogen auf das Messproblem heißt das, $f(\xi|x;y)$ ist die Wahrscheinlichkeit für den wahren Wert ξ bei Vorliegen der Messwerte x unter der Randbedingung y . Dieser Beschreibung der Bayes-Statistik sei nochmals die der konventionellen Statistik gegenübergestellt, die in bedingten Wahrscheinlichkeiten so zu formulieren ist als $f(x|\xi;y)$, also der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Messwertes x , gegeben der wahre Wert ξ unter der Randbedingung y .

Zur Bestimmung von $f(\xi|x;y)$ werden in der Bayes-Theorie zwei Ansätze gemacht, deren Ergebnisse hier ohne Ableitung dargestellt wird:

- Durch eine Separation in den Daten-Prior, das ist die Wahrscheinlichkeit für den wahren Wert unter der alleinigen Berücksichtigung der Messwerte, und in den Modell-Prior, das sind Informationen über den wahren Wert aus anderen Quellen, resultiert:

$$f(\xi|x;y) = f_0(\xi|x;y) \cdot f(\xi) \quad (66)$$

Dabei ist zu beachten, dass der Modell-Prior $f(\xi)$ nicht von x oder y abhängt. Ein häufig gewählter Modell-Prior basiert auf der Annahme, dass negative wahre Werte ausgeschlossen werden können.

- Mit dem Prinzip der maximalen Informations-Entropie [130], deren umfangreiche Herleitung hier nicht erfolgt, kann die Verteilung von $f(\xi|x;y)$ berechnet werden. Dabei ergibt sich für den Daten-Prior eine Normalverteilung $N(x, u(x))$. Dieses Resultat ist keine Näherung oder eine Beschreibung der Verteilung der Messdaten, sondern die Lösung von mathematischen Rechnungen.

$$f(\xi|x;y) = C \cdot f(\xi) \cdot \exp\left[\frac{-(\xi-x)^2}{2 \cdot u^2(x)}\right] \quad (67)$$

Abb. 12 zeigt die abgeschnittene Normalverteilung nach Gleichung (67) für den Fall, dass der Modell-Prior ausschließlich nichtnegative wahre Werte anerkennt.

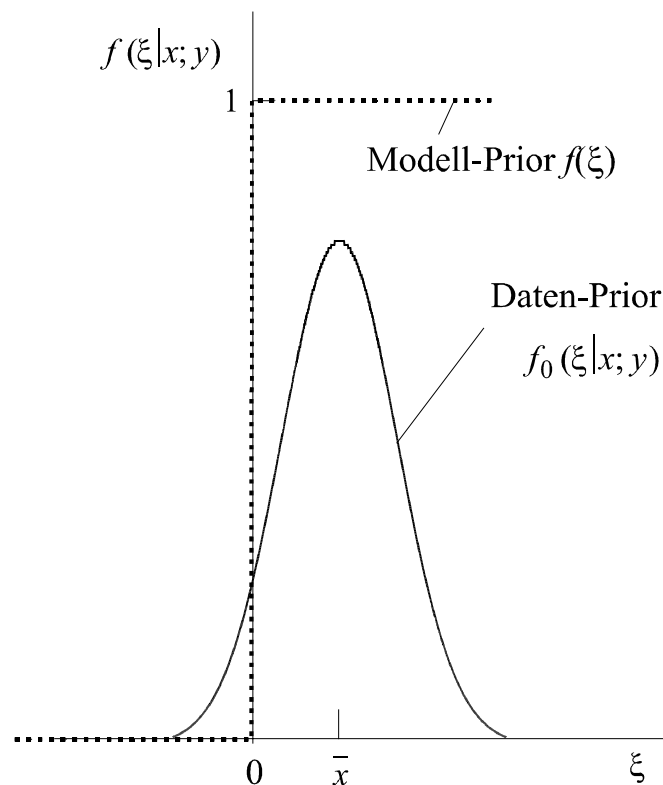


Abb. 12: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion mit dem Modell-Prior eines nichtnegativen wahren Wertes. [115]

6.3.3 Charakteristische Grenzen auf der Basis der Bayes-Statistik

Für die Ermittlung charakteristischer Grenzen ist die Wahrscheinlichkeit $f(x|\xi;y)$ für die Verteilung der Messwerte bei einem gegebenen wahren Wert ξ interessant, denn die

Erkennungsgrenze x^* nach DIN 25 482 (vgl. auch Tab. 13) geht ja von der Nullhypothese, also von der Bedingung $\xi = 0$, aus und sucht nach der Wahrscheinlichkeit, dass ein gemessenes x diese Hypothese erfüllt. Mit der Näherung von $u(x)$ durch die Funktion $\tilde{u}(\xi)$ ergibt sich:

$$f(x|\xi; y) = C \cdot \exp\left[\frac{-(\xi - x)^2}{2 \cdot \tilde{u}^2(\xi)}\right] \quad \text{für} \quad \xi \geq 0 \quad (68)$$

$\tilde{u}(\xi)$, die Standardunsicherheit der Messgröße X als Funktion ihres wahren Wertes ξ , kann durch $u(x)$ geschätzt werden.

Für die Erkennungsgrenze x^* und die Nachweisgrenze ξ^* nach DIN 25 482 ergeben sich mit der Irrtumswahrscheinlichkeit α für den Fehler erster Art und β für den Fehler zweiter Art:

$$x^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(\xi=0) \quad (69)$$

$$\xi^* = x^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(\xi=\xi^*) \quad (70)$$

Gleichung (70) kann durch Iteration mit der Anfangsnäherung $\xi^* = 2x^*$ berechnet werden. k_p sind tabellierte Quantile zur Wahrscheinlichkeit p der Standardnormalverteilung.

In einer konkreten Auswertung anhand eines einfachen Modells der Art:

$$y = x_{Probe} - x_{Blank} \quad (71)$$

fordert der wahre Wert $\xi = 0$, dass x_{Probe} und x_{Blank} gleich sein müssten, so dass gilt:

$$\tilde{u}^2(\xi=0) = u^2(x_{Probe} = x_{Blank}) + u^2(x_{Blank}) \quad (72)$$

Wie bei komplizierteren Modellen auf der Grundlage dieses Ansatzes verfahren werden kann, wird in Kap. 6.4.1 gezeigt.

Mit der Kenntnis von $u(x)$ und $\tilde{u}(\xi=0)$ erfolgt die Berechnung von $\tilde{u}(\xi=\xi^*)$ näherungsweise iterativ mittels einer linearen Interpolation [117]:

$$\tilde{u}^2(\xi=\xi^*) = \tilde{u}^2(\xi=0) \cdot \left(1 - \frac{\xi^*}{x}\right) + u^2(x) \cdot \frac{\xi^*}{x} \quad (73)$$

Die Berechnung der Vertrauensgrenzen wurde bereits in Kap. 6.2 nach den Vorgaben des ISO Guide [113] präsentiert. Diese Werte sind allerdings nur als Näherungen zu betrachten, die ausreichen, solange die erweiterten relativen Unsicherheiten $u_{rel} < 50\%$ bleiben. Ansonsten sind die untere ξ_l und die obere ξ_u Vertrauensgrenze genauer zu bestimmen nach:

$$\xi_l = x - k_p \cdot u(x) \quad \text{mit} \quad p = \eta \cdot \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right) \quad (74)$$

$$\xi_u = x + k_q \cdot u(x) \quad \text{mit} \quad q = 1 - \eta \cdot \frac{\gamma}{2} \quad (75)$$

$$\eta = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \int_{-\infty}^{\frac{x}{u(x)}} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) dz = \Phi\left[\frac{x}{u(x)}\right] \quad (76)$$

Werte der Funktion $\Phi(z)$ sind in Tabellen zu finden [115, 131].

Abschließend kann man einen besten Schätzer z für die Messgröße bestimmen, für den Fall, dass das primäre Messergebnis, erhalten aus dem Modell der Auswertung, nur geringfügig oberhalb der ermittelten charakteristischen Grenzen liegt. z und dessen Standardunsicherheit $u(z)$ lassen sich berechnen mit:

$$z = x + \frac{u(x) \cdot \exp\left[-\frac{x^2}{2 \cdot u^2(x)}\right]}{\eta \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \quad (77)$$

$$u(z) = \sqrt{u^2(x) - (z - x) \cdot z} \quad (78)$$

In Abb. 13 sind der asymmetrische Vertrauensbereich, das primäres Messergebnis und der beste Schätzer des wahren Wertes für eines Fall dargestellt, dessen ermittelter Wert nur geringfügig oberhalb der Erkennungsgrenze liegt.

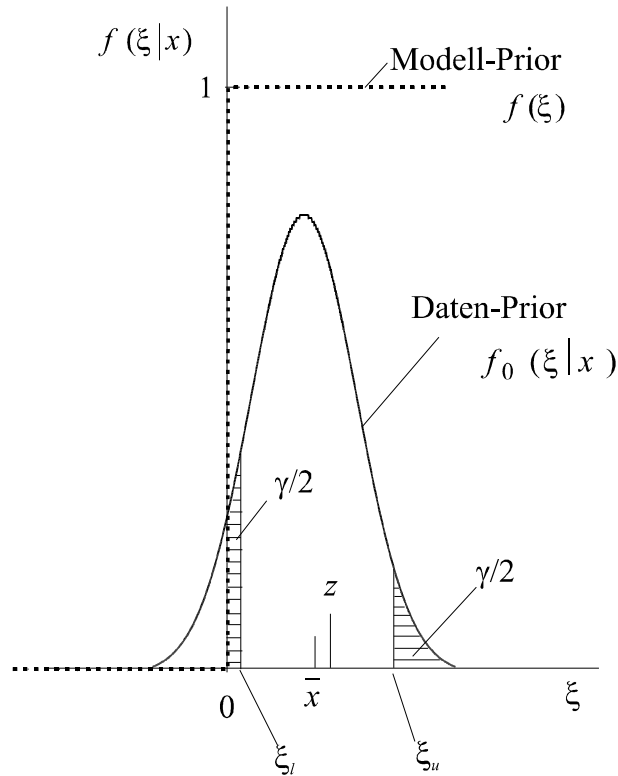


Abb. 13: Festlegung der Vertrauensgrenzen ξ_l und ξ_u und des besten Schätzers z des wahren Wertes der Messgröße ξ . [115]

6.3.4 Charakteristische Grenzen nach DIN 32 645

Der kritische Wert der Messgröße y_k resultiert bei der direkten Methode nach DIN 32 645 [128] aus der Summe von Leerwert \bar{y}_L und Breite des einseitigen Prognoseintervalles. Dabei ist eine Leerprobe unter Idealbedingungen eine möglichst häufig gemessene Probe, die in ihrer Zusammensetzung einer Messprobe identisch ist, die aber den oder die Analyten nicht enthält. Überprüft wird hier - wie auch im vorigen Kapitel - die Gültigkeit der Nullhypothese gegen die Alternativhypothese, dass das Messsignal einen signifikanten Probenbeitrag beinhaltet.

$$y_k = \bar{y}_L + s_L \cdot t_{f;\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}} \quad (79)$$

Die Standardabweichung der Messwerte der Leerprobe s_L ist dabei anhand von Formel (11) zu berechnen. Zusammen mit dem Wurzelterm, in dem m die Anzahl der Messungen der Analysenprobe und n die der Leerprobe bedeutet, wird eine Annäherung an Formel (12) erreicht, in der Standardabweichung des Mittelwertes ermittelt wird. In Abhängigkeit der Freiheitsgrade f (in diesem Falle gleich $n-1$) und der Irrtumswahrscheinlichkeit α gibt t das Quantil der t-Verteilung an. Diese Werte sind z.B. bei Doerffel [120] zu finden. Gleichung (79) weist formell eine enge Verwandtschaft zu Formel (69) auf, zumal wenn f unendlich gross wird; jedoch bleibt festzuhalten, dass hier im -Gegensatz zum Bayes-Ansatz – eine Normalverteilung der Daten vorausgesetzt wird, die in der Realität selten vorliegt, und dass völlig unterschiedliche theoretische Ansätze zur Herleitung von Gleichungen (69) und (79) benutzt wurden.

Die Nachweisgrenze x_{NG} nach DIN 32 645 (vgl. Tab. 13) ist der Wert der Ergebnisgröße, wenn der kritische Wert der Messgröße vorliegt. Die Erfassungsgrenze x_{EG} ist der doppelte Wert der Nachweisgrenze bei der Wahl $\alpha = \beta$. Die Bestimmungsgrenze x_{BG} nimmt den dreifachen Wert der Nachweisgrenze an, wenn die zugelassene relative Ergebnisunsicherheit $1/k$ auf 33 % festgelegt wird.

6.4 Charakteristische Grenzen der gewählten Analyseverfahren

6.4.1 AMS

Die Berechnung charakteristischer Grenzen für die AMS nach DIN 32 645 wirft mehrere Probleme auf:

- Ist die Voraussetzung einer Normalverteilung gegeben?

Diese Frage ist bislang nicht explizit untersucht worden. Der Vergleich der Unsicherheiten aus einer angenommenen Poissonverteilung der Ereigniszählung und aus der Standardabweichung von Wiederholungsmessungen mit der Methode eines reduzierten χ^2 (s. Kap. 6.2.2) hat gezeigt, dass ein zusätzlicher Geräteinfluss neben der Zählstatistik betrachtet werden muss. Dieses weist auf eine negative Binomialverteilung der Daten hin und macht die Annahme der Hypothese einer Normalverteilung unwahrscheinlich [132]. Vielmehr scheint ein Ansatz nach DIN 25 482 Teil 6 oder Teil 10 gerechtfertigt, der sich genau mit diesem Phänomen befasst.

- Ist mit dem Rauschen des Untergrundes das Nachweisvermögen für ein Analysenverfahren mit einem komplizierten Modell der Auswertung hinreichend beschrieben?

Wird z.B. ein Untergrundabzug zur Ermittlung der Ergebnisgrößen vorgenommen und liegt der Messwert von Probe und Blank im Bereich der charakteristischen Grenzen, kann die kombinierte Unsicherheit der Ergebnisgrößen das Rauschen des Untergrundes über-treffen. Wenn in diesem Falle der wahre Wert identisch ist mit der Erfassungsgrenze nach DIN 32 645, ergibt sich eine Irrtumswahrscheinlichkeit für den Fehler zweiter Art, die größer ist als der Wert β , den man vor dem Experiment festgelegt hat.

- Was ist im Sinne von DIN 32 645 eine Leerprobe?

Streng genommen kann dies nur ein mit der Apparatur der zu vergleichenden Probe ermit-telter Blank des Probenaufbereitungsverfahrens sein. Ein solcher Blank liegt i.d.R. vor, wird allerdings in nur drei Wiederholungen gemessen ($f = 2$). Somit folgt $t_{f;0,95} = 2,92$ [120], was zu einer möglicherweise überhöhten Nachweisgrenze führt. DIN 32 645 ist auf eine hohe Messwiederholung der Leerwertbestimmung ausgelegt, die dann auf eine Viel-zahl von Proben angewandt werden kann. DIN 25 482 Teil 10 hingegen vergleicht jede Probe mit dessen Blank, errechnet also für jede Probe andere charakteristische Grenzen. Eben diese Möglichkeit bietet Vorteile bei der AMS-Messung.

- Ist die Ermittlung charakteristischer Grenzen eines Messverfahrens nach DIN 32 645 sinnvoll bei einem stark schwankenden Untergrund?

Abb. 14 gibt Blanks im Verlauf der AMS-Messung 1999-08 wieder. Es ist deutlich sicht-bar, dass sich das Nachweisvermögen des Systems über die Messung ändert. Die aus allen Geräteblanks ermittelte Nachweisgrenze ist für die meisten Messkassetten unbrauchbar. Da die Proben der einzelnen Kassetten in drei Durchgängen jeweils einmal gemessen werden, kann eine Messkassette als eine geschlossene Einheit mit eigenen Nachweis- und Erfassungsgrenzen nach DIN 32 645 gelten. Wenn diese aus der Messung der Gerä-teblanks der Kassetten hervorgehen sollen, ergibt sich wieder das Problem der mangelnden Wiederholungsmessungen. Es ist z.B. nicht klar, ob der Geräteblank der Kassette 3 wirklich über der Nachweisgrenze des Geräteblanks aus Kassette 1 liegt, wie es diese Berechnung ergibt, oder ob für die Kassetten 1-3 ein gemeinsames Nachweisvermögen angesetzt werden kann. Die Beantwortung der Frage nach der signifikanten Erhöhung eines Probenaufarbeitungsblanks ist somit u.U. abhängig von der Entscheidung des Unter-suchenden, welche Daten er für die Ermittlung der Nachweisgrenze heranzieht. Dieser Methode müsste eine solche vorgezogen werden, die *a priori* die Basis für die Ermittlung charakteristischer Grenzen festlegt, wie es in DIN 24 682 Teil 10 geschieht.

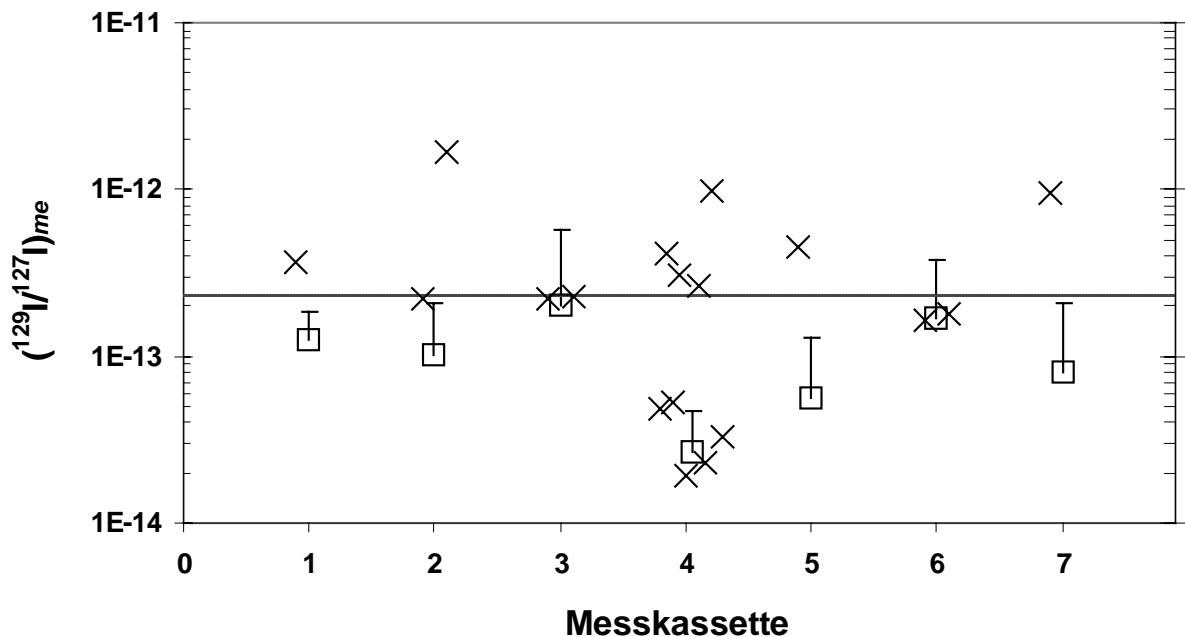


Abb. 14: Geräteblanks (□) und Probenaufarbeitungsblanks (x) der Messung 1999-08 mit Nachweisgrenzen der einzelnen Messkassetten nach DIN 32 645 aus Wiederholungsmessungen der jeweiligen Geräteblanks (oberes Ende der einseitigen Fehlerbalken, je $n = 3$, $\alpha = 0,05$) sowie der Nachweisgrenze der Gesamtmessung nach DIN 32 645 aus Wiederholungsmessungen aller Geräteblanks (waagerechte Linie, $n = 21$, $\alpha = 0,05$).

Die oben genannten Probleme der konventionellen Statistik treten bei der Anwendung der Bayes-Statistik nach DIN 25 482 Teil 10 in diesem Maße nicht auf:

- Eine spezielle Verteilung der Daten, z.B. eine Normalverteilung, ist keine Voraussetzung beim Einsatz von DIN 25 482 Teil 10 wegen des informationstheoretischen Ansatzes.
- Die konventionelle Statistik nimmt eine Normalverteilung der Daten an und versucht ihre Verteilungsdichte mit einer Stichprobe von Messergebnissen zu schätzen. Dabei wendet sie die t-Verteilung an, die eine Unsicherheit dieser Näherung berücksichtigt. Der Wert von $t_{f;\alpha}$, dem Quantil der t-Verteilung, ist abhängig von f , also von der Anzahl der Wiederholungsmessungen.

Die Bayes-Statistik erhält die Normalverteilung des Daten-Priors aus dem Prinzip der maximalen Informations-Entropie; damit entfällt die Notwendigkeit der Schätzung über die t-Verteilung. Die Anzahl der Messwiederholungen fließt zwar immer noch in die Berechnung der Standardabweichung des Mittelwertes nach Formel (12) ein, nicht mehr aber in den Faktor k_p , dem Quantil der standardisierten Normalverteilung.

- Daher bleiben starke Schwankungen des Nachweisvermögens ohne Einfluss auf die Berechnung der charakteristischen Grenzen mithilfe der Bayes-Statistik, da jeder Messwert einer Probe auf den des dazugehörigen Probenvorbereitungsblanks bezogen werden kann (und muss).
- Nachteilig ist, dass prinzipiell für jeden Messwert eigene Erkennungs- und Nachweisgrenzen ermittelt werden müssen. Das bedeutet neben einem höheren Rechenaufwand auch, dass man nicht mehr einen das Messverfahren im Allgemeinen beschreibenden Parameter erhält. Ein Vergleich von zwei Methoden über deren charakteristische Grenzen kann deswegen nur auf der Grundlage von Messungen derselben Proben oder näherungsweise nach einer Mittelung der für jede Einzelprobe bestimmten Werte erfolgen; Letzteres soll in dieser Arbeit geschehen.

Bei der Auswertung ist die Ermittlung von $\tilde{u}(\xi)$ bedeutsam. Im Fall $\xi = 0$ muss für Gleichung (37) und (38), S. 66, gelten:

$$0 = a + \beta - \gamma \quad (80)$$

$$0 = \delta + \varepsilon - \zeta \quad (81)$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$\left(\frac{129}{127} \mathbf{I} \right)_{me,pr} = \left(\frac{129}{127} \mathbf{I} \right)_{me,bl} \cdot \frac{\frac{m_{tr,bl} \cdot w_{127,tr}}{m_{einw} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös} \cdot w_{127,intr}}}{1 + \frac{m_{tr,pr} \cdot w_{127,tr}}{m_{einw} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös} \cdot w_{127,intr}}} \quad \text{für } \xi = 0 \quad (82)$$

Diese komplizierte Beziehung vereinfacht sich für Proben mit Trägerzugabe zu Gleichung (83); Proben ohne Trägerzugabe werden weiter unten behandelt:

$$\frac{m_{tr,bl} \cdot w_{127,tr}}{m_{einw} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös} \cdot w_{127,intr}} \gg 1 \quad (83)$$

$$\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{me,pr} = \left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{me,bl} \quad \text{für} \quad \begin{array}{l} \xi = 0 \\ m_{tr,pr} > 0 \end{array} \quad (84)$$

Wenn man den Ausdruck für $(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me,pr}$ aus der vorigen Formel in Gleichung (38), S. 66, einsetzt, resultiert:

$$\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{intr} = \left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{me,bl} \cdot \left[\left(1 + m_{tr,pr} \cdot \frac{\overbrace{w_{127,tr}}^{\iota}}{m_{einw} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös} \cdot w_{127,intr}} \right) - \left(m_{tr,bl} \cdot \iota \right) \right] \quad \text{für} \quad \xi = 0 \quad (85)$$

Mit dem Ansatz aus Gleichung (72) und (73), S. 83, und der Vereinfachung aus Gleichung (84) folgt:

$$\tilde{u}^2 \left[\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{intr} = 0 \right] = \left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{me,bl}^2 \cdot \left\{ \begin{array}{l} \theta \cdot \iota^2 \cdot u_{rel}^2 \left[\left(\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} \right)_{me,bl} \right] + \iota^2 \cdot [u^2(m_{tr,pr}) + u^2(m_{tr,bl})] + \\ + \theta \cdot \iota^2 \cdot \left[\begin{array}{l} u_{rel}^2(w_{127,tr}) + u_{rel}^2(w_{127,intr}) + u_{rel}^2(m_{einw}) + \\ + u_{rel}^2(\eta_{verd}) + u_{rel}^2(\eta_{ausb}) \end{array} \right] \end{array} \right\} \quad (86)$$

$$\theta = m_{tr,pr}^2 + m_{tr,bl}^2 \quad \text{für} \quad m_{tr,pr} > 0 \quad (87)$$

$$\tilde{u}^2(w_{129,intr}=0) = \frac{M_{129}}{M_{127}} \cdot w_{127,intr}^2 \cdot \left\{ \tilde{u}^2 \left[\left(\frac{129}{127} \frac{I}{I} \right)_{intr} = 0 \right] + \left(\frac{129}{127} \frac{I}{I} \right)_{me,bl}^2 \cdot (1-\theta \cdot t^2) \cdot u_{rel}^2(w_{127,intr}) \right\} \quad (88)$$

Jetzt können die Erkennungsgrenzen x^* über Formel (69) und die Nachweisgrenzen ξ^* mithilfe Formel (73), S. 84, berechnet werden.

Für Proben mit Trägerzugabe muss anders vorgegangen werden, denn dann gilt die Voraussetzung in Gleichung (83) nicht mehr. Statt dessen vereinfacht sich Gleichung (82), da $m_{tr,pr}$ Null wird, zu:

$$\left(\frac{129}{127} \frac{I}{I} \right)_{me,pr} = \left(\frac{129}{127} \frac{I}{I} \right)_{me,bl} \cdot \frac{m_{tr,bl} \cdot w_{127,tr}}{m_{einw} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös} \cdot w_{127,intr}} \quad \text{für} \quad \begin{array}{l} \xi = 0 \\ m_{tr,pr} = 0 \end{array} \quad (89)$$

Mit dem Ansatz nach Formel (72) und (73) folgt:

$$\tilde{u}^2 \left[\left(\frac{129}{127} \frac{I}{I} \right)_{intr} = 0 \right] = 2 \cdot u^2 \left[\left(\frac{129}{127} \frac{I}{I} \right)_{me,bl} \cdot \frac{m_{tr,bl} \cdot w_{127,tr}}{m_{einw} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös} \cdot w_{127,intr}} \right] \quad (90)$$

Hieraus resultieren wieder die Gleichungen (86) und (88) mit folgenden Änderungen:

$$\theta = 2 \cdot m_{tr,bl}^2 \quad \text{für} \quad m_{tr,pr} = 0 \quad (91)$$

$$u^2(m_{tr,pr}) + u^2(m_{tr,bl}) = 2 \cdot u^2(m_{tr,bl}) \quad \text{für} \quad m_{tr,pr} = 0 \quad (92)$$

Die Rechnung einer Probe soll als Beispiel den Gang der Auswertung verdeutlichen:

Tab. 14: Eingangsgrößen, deren relative Standardmessunsicherheiten und der Typ der Standardmessunsicherheiten bei der Berechnung des intrinsischen ^{129}I -Gehaltes und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses der Probe Schilddrüse (1903) aus den Ergebnissen der AMS-Messung 2000-02. Für nähere Angaben zur Probe siehe Kap. 9.1.

<i>Parameter</i>	<i>Wert</i>	<i>$u_{rel}(x)$</i>	<i>Typ</i>	<i>Quelle von $u_{rel}(x)$</i>
M_{129}	128,90 g mol ⁻¹	< 0,1 %	–	[69]
M_{127}	126,90 g mol ⁻¹	< 0,1 %	–	[69]
$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me,pr}$	$1,522 \cdot 10^{-12}$	14,4 %	A	AMS
$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me,bl}$	$0,520 \cdot 10^{-12}$	21,2 %	A	AMS
Geräteblank	$0,594 \cdot 10^{-12}$	11,9 %	A	AMS
$w_{127,intr}$	23,4 mg kg ⁻¹	2,6 %	u_c	IC, Formel (52)
$w_{127,tr}$	34,25 g kg ⁻¹	1,5 %	B	Einwaage
$m_{tr,pr}$	51,2 mg	0,2 %	B	Wägung
$m_{tr,bl}$	116 mg	1,5 %	B	Volumen/Dichte (s.u.)
m_{einw}	442 mg	1,3 %	B	Wägung/Verlust (s.u.)
η_{verd}	1	< 0,1 %	–	Definition (s.u.)
η_{ausb}	0,944	1,5%	u_c	Ausbeutebestimmung Formeln (58, 59)
$\eta_{lös}$	0,925	< 0,1 %	–	Wägung

Tab. 14 listet die Eingangsgrößen und deren Standardmessunsicherheiten für die Berechnung auf. Dabei kann aufgrund der angegebenen Standardmessunsicherheit noch kein Rückschluss auf die Relevanz einer Unsicherheit des zugehörigen Parameters für die kombinierten Standardmessunsicherheiten der Ergebnisgrößen geschlossen werden, da ein kompliziertes Modell der Auswertung und somit der Verknüpfung der einzelnen Unsicherheiten vorliegt. Nähere Angaben sind zu folgenden Punkten zu machen:

- Während $m_{tr,pr}$ eingewogen wurde, erfolgte die Bestimmung von $m_{tr,bl}$ aus dem Volumen, das mit einer Pipette addiert wurde, und der Dichte der Trägerlösung. Beide Größen und deren Standardmessunsicherheiten resultierten aus früheren Messreihen.
- Die Standardmessunsicherheit von m_{einw} beinhaltet neben der Unsicherheit der Wägung auch eine Abschätzungen von Probenverlusten, z.B. durch Adhäsion am Spatel.
- Da die Probe zuvor gefriergetrocknet worden war, lag zum Zeitpunkt der Probenaufarbeitung eine trockene Probe vor, so dass keine Korrekturen über η_{verd} nötig sind.

Tab. 15: Messergebnisse und charakteristische Grenzen nach DIN 25 482 Teil 10 bei der Berechnung des intrinsischen ^{129}I -Gehaltes und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses der Probe Schilddrüse (1903) aus den Ergebnissen der AMS-Messung 2000-02. Für nähere Angaben zur Probe siehe Kap. 9.1.

<i>Parameter</i>	$^{129}\text{I}_{intr}$ [pg kg ⁻¹]	$^{129}\text{I}_{intr}$ [μBq kg ⁻¹]	$^{129}\text{I}_{intr}$ [10 ⁸ kg ⁻¹]	$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{intr}$ [10 ⁻¹²]	<i>Angewandte Formeln</i>
Primäres Messergebnis	1,6	11	77	68	(37), (38)
Primäre Standard- unsicherheit	1,5	10	72	65	(39), (40)
Primäre erweiterte Standardunsicher- heit; $k = 1,96$	3,0	20	142	127	(7)
Erkennungsgrenze	4,5	29	210	190	(69), (85)–(88)

Wie in Tab. 15 ersichtlich, lag in dieser Messung der Messwert unterhalb der Erkennungsgrenze nach DIN 25 482 Teil 10. Diese Aussage ist mit den Irrtumswahrscheinlichkeiten $\alpha = 0,05$ behaftet. Ein Nachweisgrenze nach Formel (73) konnte nicht ermittelt werden, da Messwert unterhalb der Erkennungsgrenze lag.

Eine weitere Messung derselben Probe und desselben Blanks - es wurden dieselben Targets zweimal verwendet - in der Messung 1999-08 führte zu einem anderen Ergebnis. Zum Zeitpunkt des optimalen Nachweisvermögens der AMS-Anlage in Messkassette 4 (siehe Abb. 14) konnte ein signifikantes Ergebnis ermittelt werden. In Tab. 16 sind die Messwerte und das Ergebnis der Auswertung wiedergegeben.

Tab. 16: Eingangsgrößen, Messergebnisse und charakteristische Grenzen nach DIN 25 482 Teil 10 bei der Berechnung des intrinsischen ^{129}I -Gehaltes und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses der Probe Schilddrüse (1903) aus den Ergebnissen der AMS-Messung 1999-08. Die übrigen Eingangsgrößen sind Tab. 11 zu entnehmen. Für nähere Angaben zur Probe siehe Kap. 9.1.

<i>Parameter</i>	<i>Wert</i>	<i>$u_{rel}(x)$</i>			
$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me,pr}$	$0,431 \cdot 10^{-12}$	17,7 %			
$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me,bl}$	$0,026 \cdot 10^{-12}$	48,0 %			
Geräteblank	$0,027 \cdot 10^{-12}$	68,0 %			
	$^{129}\text{I}_{intr}$	$^{129}\text{I}_{intr}$	$^{129}\text{I}_{intr}$	$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{intr}$	<i>Angewandte</i>
	<i>[pg kg⁻¹]</i>	<i>[μBq kg⁻¹]</i>	<i>[10⁸ kg⁻¹]</i>	<i>[10⁻¹²]</i>	<i>Formeln</i>
Primäres Messergebnis	1,7	11	82	73	(37), (38)
Primäre Standardunsicherheit	±0,4	±2	±18	±16	(39), (40)
Primäre erweiterte Standardunsicherheit, $k = 1,96$	±0,7	±5	±35	±31	(7)
Erkennungsgrenze	0,34	2,2	16	14	(69), (85)–(88)
Nachweisgrenze	0,83	5,4	39	35	(70), (73), (85)–(88)

Diese Messung bringt Werte hervor, die oberhalb von Erkennungs- und Nachweisgrenzen liegen. In diesem Falle ist es nicht mehr nötig, einen asymmetrischen Vertrauensbereich nach Formel (74)-(76) und einen besten Schätzer nach Formel (77) und (78), S. 84, zu bestimmen, da diese auf vier Stellen nicht vom primären Ergebnis abweichen. Es wird hier ebenfalls deutlich, dass die nach Gleichung (70) berechneten Nachweisgrenzen mehr als die doppelten Erkennungsgrenzen ausmachen, weil in Formel (73) auch die Unsicherheit der Messung der Probe einfließt. Schließlich zeigt sich auch eine Konformität der Daten beider Messungen, da die in Tab. 16 erhaltenen Messergebnisse der Probe unterhalb der Nachweisgrenze nach Tab. 15 liegen. Durch Vergleich der Probenaufarbeitungsblanks $(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me,bl}$ mit den Geräteblanks der jeweiligen Messung sieht man, dass in beiden Fällen kein signifikanter Beitrag der Probenaufarbeitung zum Leerwert ausgemacht werden kann.

In Tab. 17 stehen die Ergebnisse der Berechnung charakteristischer Grenzen nach DIN 25 482 Teil 10 denen nach DIN 32 645 gegenüber. Für diesen Vergleich wurde der kritische Wert der Messgröße für die Auswertung nach DIN 25 482 Teil 10 bestimmt, indem der Messwert der Probe $(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me,pr}$ solange variiert wurde, bis das primäre Messergebnis mit der Erkennungsgrenze übereinstimmte, was der Definition nach DIN 32 645 entspricht.

Tab. 17: Vergleich von DIN 25 482 Teil 10 und DIN 32 645 bei der Berechnung charakteristischer Grenzen für die AMS am Beispiel zweier Messungen der Probe Schilddrüse (1903) mit $\alpha = 0,05$ und den angegebenen Freiheitsgraden f . Für nähere Angaben zur Probe siehe Kap. 9.1.

<i>Messung</i>	<i>Kritischer Wert für $(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me,pr}$ nach DIN 25 482 Teil 10</i>	<i>Kritischer Wert für $(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me,pr}$ nach DIN 32 645</i>
1999-08	$0,131 \cdot 10^{-12}$	$0,064 \cdot 10^{-12} (f = 5)$
2000-02	$2,14 \cdot 10^{-12}$	$0,81 \cdot 10^{-12} (f = 3)$

Die Werte nach DIN 32 645 sind zu klein, denn sie berücksichtigen lediglich die Schwankungen des Untergrundes, nicht aber die zusätzliche Unsicherheit der Endergebnisse, die durch den Untergrundabzug hervorgerufen werden. Wenn man die kritischen Werte nach DIN 32 645 in die Rechnung nach Formel (37) und (38), S. 66, einsetzt, resultieren negative primäre Messergebnisse; das ist zwar generell nicht verboten, führt aber dazu, dass ein Anteil aus der Probe zum Signal als nicht signifikant angenommen werden muss.

Tab. 18: Kritischer Wert des gemessenen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses und der absoluten Masse an ^{129}I in der gefällten Probe bei einer Trägeraddition von 3 mg Woodward-Iod auf der Grundlage von DIN 25 482 Teil 10 als Anhaltswerte.

<i>Kritischer Wert der Messgröße</i>	$^{129}\text{I}_{me}$ [fg]	$^{129}\text{I}_{me}$ [nBq]	$^{129}\text{I}_{me}$ [10^8]	$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me}$ [10^{-12}]
Mittelwert	3,5	23	0,15	1,4
Maximale Werte	0,3...14	2...90	0,01...70	0,1...4,5

Um Vergleichswerte der Analysenmethode ^{129}I -Bestimmung mit Beschleunigermassenspektrometrie erhalten zu können, werden in Tab. 18 Mittel- und Extremwerte des Nachweisvermögens als kritische Werte der Messgrößen auf der Berechnungsgrundlage von DIN 25 482 Teil 10 gegeben. Es sei hier nochmals erwähnt, dass diese Norm eigentlich keine kritischen Werte vorsieht; dieser Begriff entstammt DIN 32 645 und meint den Signalwert, bei dessen Überschreitung ein Probenbeitrag vorliegt. Die weite Spanne in Tab. 18 ist als Erstes auf von Messung zu Messung und von Messkassette zu Messkassette systematisch stark schwankende Leerwerte, und erst als Zweites auf die im Bereich kleinster Signale erhöhte statistische Streuung zurückzuführen, wie bereits Abb. 14, S. 88, entnommen werden konnte.

Tab. 19: Nachweisgrenzen für die ^{129}I -Bestimmung in einzelnen Probenmatrices auf der Grundlage von DIN 25 482 Teil 10 als Anhaltswerte, basierend auf den Mittelwerten der kritischen Messgröße der vorhergehenden Tabelle, maximale Probeneinwaagen und typische ^{127}I -Konzentrationen dieser Materialien. Einwaage und Konzentrationen bei Aerosolfiltern beziehen sich auf m^3 . Zum Unterschied der einfachen und mehrfachen trockenen Veraschung siehe Kap. 5.3.2.

<i>Probenmaterial</i>	m_{einw} [kg]	$^{129}\text{I}_{\text{intr}}$ [fg kg ⁻¹]	$^{129}\text{I}_{\text{intr}}$ [nBq kg ⁻¹]	$^{129}\text{I}_{\text{intr}}$ [10 ⁸ kg ⁻¹]	$^{127}\text{I}_{\text{intr}}$ [mg kg ⁻¹]	$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{\text{intr}}$ [10 ⁻¹⁰]
Boden (einfach)	0,08	50	300	2,5	0,5...10	0,05...1
Boden (mehrfach)	0,56	7	50	0,4	0,5...10	0,008...0,15
Sediment	0,08	50	300	2,5	5...80	0,006...0,1
Pflanze	0,01	400	2500	20	0,1...150	0,03...40
Schilddrüsen- gewebe	0,004	900	6000	40	20...2000	0,004...0,4
Natürliches Wasser	10	0,3	2	0,015	(0,5...50) · 10 ⁻³	0,05...5
Milch	0,3	15	100	0,7	0,015...0,1	1,5...10
Aerosolfilter	1,5	4	25	0,2	(0,5...8) · 10 ⁻³	5...70

Tab. 19 gibt eine Übersicht der Nachweisgrenzen nach DIN 25 482 Teil 10 für einzelne Probenmatrices. Diese sind wieder nur Anhaltswerte, basierend auf den mittleren kritischen Werten aus Tab. 18. Im Gegensatz zu den Werten aus Tab. 18 verursachen jetzt die natürlichen Schwankungen des ^{127}I -Gehaltes einer Probenart die Spanne beim intrinsischen Verhältnis, so dass zusammen mit dem sich verändernden Nachweisvermögen des Messgerätes Variationsbreiten von mehreren Größenordnungen entstehen. Für die Einzelprobe muss eine konkrete Bestimmung der charakteristischen Grenzen wie im obigen Beispiel durchgeführt werden. Sind alle Parameter für die Berechnung nach Tab. 15 außer die mit der AMS zu ermittelnden vorher bekannt, kann schon *a priori* bestimmt werden, mit welcher Genauigkeit der zur Probe gehörige Probenvorbereitungsblank zu messen ist um eine bestimmte Erkennungsgrenze zu erreichen, da bei deren Ermittlung das Ergebnis der Probe nicht eingeht. Die Genauigkeit der AMS-Messungen von Proben kleinster ^{129}I -Gehalte ist i.d.R. überwiegend

von der Unsicherheit der Ereigniszählung bestimmt, so dass sie ggf. durch eine verlängerte Messung verbessert werden kann - ähnlich wie bei der Impulsvorwahl von Kernstrahlungsmessungen.

6.4.2 ICP-MS

Bei der Auswertung der charakteristischen Grenzen nach DIN 25 482 Teil 10 ist die Ermittlung von $\tilde{u}(\xi)$ bedeutsam. Zunächst werden in Formel (48), S. 70, die negativen und die positiven Summanden separiert:

$$w_{127,intr} = \frac{\overbrace{m_{lös}}^o}{m_{einw} \cdot \eta_{verd} \cdot \eta_{ausb} \cdot \eta_{lös} \cdot (a_E + b_E \cdot c_{ma})} \cdot \left[\underbrace{\left[\frac{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{r,pr}}{(1+q_{pr} \cdot b_D)} + \frac{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{r,blma}}{(1+q_{ma} \cdot b_D)} \right]}_{\mu} - \underbrace{\left[\frac{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{r,blpr}}{(1+q_{pr} \cdot b_D)} + \frac{\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{r,ma}}{(1+q_{ma} \cdot b_D)} \right]}_{\nu} \right] \quad (93)$$

Im Fall $\xi = 0$ muss gelten:

$$0 = \mu - \nu \quad \text{für} \quad \xi = 0 \quad (94)$$

Damit ergibt sich mit dem Ansatz aus Formel (71) und (72), S. 83:

$$\tilde{u}^2(w_{127,intr}=0) = 2 \cdot o^2 \cdot u^2(\nu) \quad (95)$$

$$\tilde{u}^2(w_{127,intr}=0) = 2 \cdot \sigma^2 \cdot \left\{ \begin{array}{l} \frac{s^2 \left[\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{r,blpr} \right]}{(1 + q_{pr} \cdot b_D)^2} + \frac{s^2 \left[\left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{r,ma} \right]}{(1 + q_{ma} \cdot b_D)^2} + \\ + \left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{r,blpr}^2 \cdot \frac{q_{pr}^2 \cdot u^2(b_D)}{(1 + q_{pr} \cdot b_D)^4} + \left(\frac{N_{127}}{N_{129}} \right)_{r,ma}^2 \cdot \frac{q_{ma}^2 \cdot u^2(b_D)}{(1 + q_{ma} \cdot b_D)^4} \end{array} \right\} \quad (96)$$

Jetzt können die Erkennungsgrenzen x^* über Formel (69) und die Nachweisgrenzen ξ^* über Formel (73) berechnet werden. Man muss an dieser Stelle beachten, dass die nach Tab. 20 wesentliche Unsicherheitskomponente des Empfindlichkeitsterms, in den a_E , b_E und r einfließen, und der zusätzlichen Unsicherheitskomponente $u_{rel,add}$ aus den Schwankungen des Messgerätes bei der Bestimmung der Erkennungsgrenze unberücksichtigt bleibt und erst in die Nachweisgrenze eingeht. Das ist auch anschaulich sinnvoll, da an der Erkennungsgrenze zwischen Proben- und Blanksignal, an der Nachweisgrenze aber zwischen Proben- und Blankgehalt unterschieden werden. Es resultiert daraus eine große Differenz zwischen beiden charakteristischen Grenzen, wie in Tab. 20 ersichtlich ist.

Auch hier soll die Rechnung eines Beispiels den Gang der Auswertung verdeutlichen.

Tab. 20: Eingangsgrößen, deren relative Standardmessunsicherheiten und der Typ der Standardmessunsicherheiten bei der Berechnung des intrinsischen ^{127}I -Gehaltes der Probe Freilandniederschlag Seesen, III/1997 aus den Ergebnissen der ICP-MS-Messung 1998-10.

<i>Parameter</i>	<i>Wert</i>	$u_{rel}(x)$	<i>Typ</i>	<i>Quelle von $u_{rel}(x)$</i>
$\left(\overline{N_{127}/N_{129}}\right)_{r,pr}$	2,47	0,5 %	A	Messung
$\left(\overline{N_{127}/N_{129}}\right)_{r,blpr}$	–	–	–	Wird in dieser Messung nicht benötigt
$\left(\overline{N_{127}/N_{129}}\right)_{r,ma}$	2,59	2,0 %	A	Messung
$\left(\overline{N_{127}/N_{129}}\right)_{r,blma}$	–	–	–	Wird in dieser Messung nicht benötigt
m_{einw}	1	< 0,1 %	–	Definition (s.u.)
$m_{lös}$	1	< 0,1 %	–	Definition (s.u.)
η_{verd}	0,972	0,3 %	B	Abschätzung
η_{ausb}	1	< 0,1 %	–	Definition (s.u.)
$\eta_{lös}$	1	< 0,1 %	–	Definition (s.u.)
a_E	$2,78 \cdot 10^9 \text{ kg kg}^{-1}$	5,0 %	A	Regression
b_E	$-2,71 \cdot 10^7$ $\text{kg L kg}^{-1} \text{ mmol}^{-1}$	31,7%	A	Regression
r	–0,953	–	A	Regression
c_{ma}	$20,8 \text{ mmol L}^{-1}$	10 %	B	Abschätzung
q_{pr}	24	< 0,1 %	–	Zählung
q_{ma}	94	< 0,1 %	–	Zählung
b_D	$2,99 \cdot 10^{-3}$	4,7 %	A	Regression
$u_{rel,add}$	–	9,1 %	B	Kap. 7.1

In Tab. 20 sind die Eingangsgrößen zur Bestimmung der kombinierten Standardunsicherheit und charakteristischen Grenzen aufgelistet. Es zeigt sich, dass die Unsicherheiten der einzelnen Messungen klein sind gegenüber Schwankungen im Verlaufe eines Messtages, die sich z.B. im Vorhandensein der Drift und deren Unsicherheit widerspiegelt. Eine Reihe von Parametern sind bei natürlichen Wasserproben als Eins definiert, da hier i.d.R. die – mit Ausnahme einer Filtration – Originalprobe zum Einsatz kommt. In der Messung 1999-03 konnten Memory-Effekte im Verlauf des Messtages vernachlässigt werden, so dass ein einfacher Untergrundabzug für die Auswertung genügt. Das Ergebnis dieser Messung folgt in Tab. 21:

Tab. 21: Messergebnis und charakteristische Grenzen nach DIN 25 482 Teil 10 bei der Berechnung des intrinsischen ^{127}I -Gehaltes der Probe Freilandniederschlag Seesen, III/1997 aus den Ergebnissen der ICP-MS-Messung 1998-10.

<i>Parameter</i>	$^{127}\text{I}_{\text{intr}}$ [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	<i>Angewandte Formeln</i>
Primäres Messergebnis	0,25	(48)
Primäre Standardunsicherheit	0,05	(49)
Primäre erweiterte Standardunsicherheit	0,09	(7)
Erkennungsgrenze	0,05	(69), (93), (96)
Nachweisgrenze	0,11	(70), (73), (93), (96)

Im Gegensatz zu den AMS-Messungen schwankt der Untergrund bei der ICP-MS nur wenig im Verlaufes eines Messtages- mit Ausnahme der Messung 2000-03, bei der wechselnde Memory-Effekte auftraten. Daher sind die für eine Probe ermittelten charakteristischen Grenzen gute Anhaltswerte für alle Proben der gleichen Probenart in dieser Messung. Auch die Variation von Messung zu Messung war - zumindest für Wasserproben – im Vergleich zur AMS gering, vgl. Tab. 23). Eine Aufstellung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen anderer Probenmatrices erfolgt in Tab. 22. Diese Werte können aufgrund des jeweiligen Zustandes des Gerätes bei einer Messung deutlicher schwanken, bis zu einem Faktor Drei.

Tab. 22: Nachweisgrenzen für die ^{127}I -Bestimmung in einzelnen Probenmatrices auf der Grundlage von DIN 25 482 Teil 10 und Aufkonzentrierungsfaktor von der Original- zur Messprobe als Anhaltswerte (vgl. Formel (48), S. 70). Probeneinwaage und Nachweisgrenze bei Aerosolfiltern beziehen sich auf m^3 .

<i>Probenmaterial</i>	$^{127}\text{I}_{\text{intr}}$ [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	$\frac{m_{\text{einw}} \cdot \eta_{\text{verd}} \cdot \eta_{\text{ausb}} \cdot \eta_{\text{lös}}}{m_{\text{lös}}}$
Wasser	0,1	1
Boden	4,0	0,04
Gras	30	0,005
Milch	0,4	0,8
Aerosolfilter	0,00002	7500

Beim Vergleich der ermittelten charakteristischen Grenzen nach DIN 25 482 Teil 10 mit denen der direkten Methode nach DIN 32 645 (Tab. 23) fällt eine gute Übereinstimmung der beiden Verfahren auf. Eine Ausnahme bildet die letzte Messung, für die nach DIN 32 645 kein sinnvolles Ergebnis berechnet werden konnte. Die Bestimmung der Nachweisgrenze für diese Norm erfolgt dadurch, dass die berechneten kritischen Werte der Messgröße in das Modell der Auswertung eingesetzt wurden. Daher ist es möglich negative Ergebnisse aus positiven kritischen Werten der Messgröße zu erhalten. Die Messung 2000-02 ist aus allen diejenige, für die mit dem doppelten Untergrundabzug die größte Korrektur der Rohdaten durchgeführt werden musste. Gerade hier bringt DIN 32 645 ein nicht sinnvolles, weil negatives Ergebnis hervor. Es zeigt sich also wie im vorigen Abschnitt, dass die Ermittlung charakteristischer Grenzen mit DIN 25 482 Teil 10 in der analytischen Chemie auch über Kernstrahlungsmessungen hinaus der mit DIN 32 645 überlegen ist, wenn die Modelle der Auswertung umfangreich werden.

Tab. 23: Vergleich der Erkennungsgrenzen x^* nach DIN 25 482 Teil 10 mit den Nachweisgrenzen x_{NG} nach DIN 32 645 für repräsentative natürliche Wasserproben unter Angabe des Korrelationskoeffizienten r der Regression der Empfindlichkeit in Abhängigkeit vom Matrixgehalt und des konkreten Modells der jeweiligen ICP-MS-Messung.

<i>Messung</i>	$x^* (^{127}\text{I})$ [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	$x_{NG} (^{127}\text{I})$ [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	r	<i>Kommentar</i> <i>zum Modell</i>
1998-05	0,06	0,05	-0,97	Driftkorrektur
1998-10	0,05	0,04	-0,95	Driftkorrektur
1999-03	0,08	0,11	-0,97	Driftkorrektur
1999-09	0,03	0,06	-0,999	–
2000-02	0,04	< 0	-0,93	Doppelter Untergrundabzug

6.4.3 IC

Bei der Ionenchromatographie ergibt sich eine Schwierigkeit im Vergleich zu den vorher behandelten Methoden: Keine der auf DIN 32 645 oder DIN 25 482 Teil 10 basierenden Methoden ist zur Bestimmung der charakteristischen Grenzen für die Messungen dieser Arbeit sinnvoll. Die Ermittlung eines Leerwertes ist nicht möglich, da bei der Auswertung nach Peaks gesucht wird und ein nicht vorhandener Peak auch nicht integriert werden kann. Gleichzeitig ist die Auswertesoftware (AI-450, Version 3.32, Dionex) nicht in der Lage eine Streuung des Untergrundes im Bereich der Retentionszeit zu ermitteln, in dem der Analyt vermutet wird. Dieses kann auch von Hand nur unter einem beträchtlichen Arbeitsaufwand durchgeführt werden, da der Peak des Iodids in der Flanke des Matrixpeaks liegt, der Untergrund also nicht konstant ist. Somit kommt eine Ermittlung charakteristischer Grenzen nach DIN 25 482 Teil 10 und nach der direkten Methode aus DIN 32 645 nicht in Frage. Die indirekte Methode nach DIN 32 645 nimmt die Standardabweichung einer Kalibrierfunktion als Basis für die Berechnung. Dieses Verfahren entspricht der experimentellen Bestimmung von $\tilde{u}(\xi)$ nach DIN 25 482 Teil 10. Damit wurden teils kritische Werte der Messgröße, in diesem Falle der Peakfläche, ermittelt, der bei der Betrachtung der Chromatogramme schon deutlich im Bereich des Untergrundrauschen verschwindet, teils ergaben sich Werte, die deutlich oberhalb des Detektionsvermögens des Gerätes liegen.

Eine Validierung des Verfahrens, die die Messung einer Vielzahl von Standardlösungen mit Konzentrationen im Bereich der zu erwartenden Nachweisgrenze beinhaltet, könnte zu einem sichereren Ergebnis führen; ein solcher Aufwand ist aber nicht gerechtfertigt, da für jede Einzelprobe unterhalb des kritischen Wertes eine Vielzahl zusätzlichen Messungen zur Ermittlung der an diesem Messtag aktuellen charakteristischen Grenzen hätten durchgeführt werden müssen. Statt dessen wurden die entsprechenden Proben dann mit der wesentlich empfindlicheren ICP-MS gemessen und intensive Untersuchungen zum Nachweisvermögen der IC unterlassen.

Als einfache alternative, wenn auch nur halbquantitative Methode ist die „optische Ermittlung“ des kritischen Wertes der Messgröße anzusehen, mit der eine Schnellschätzung möglich ist. Dabei prüft man, ob im fraglichen Bereich der Retentionszeit ein Peak über dem Verlauf des Untergrundes ausgemacht werden kann; ist das der Fall, gilt ein Probenbeitrag als signifikant, die Nullhypothese wird somit verworfen. Wenn man die kleinsten erkannten Peaks im Laufe dieser Arbeit vergleicht, resultieren Nachweisgrenzen im Sinne von DIN 32 645, die zwar vom aktuellen Matrixgehalt der Probe abhängen, aber im Allgemeinen maximal um einen Faktor Zwei von $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ differieren, wenn mit der Aufkonzentrierungssäule und 0,5 mL Probe gearbeitet wird.

6.4.4 Andere Messmethoden

Auf die Berechnung charakteristischer Grenzen anderer Messmethoden, wie Wägungen, Volumenbestimmungen o.Ä. wird hier verzichtet, weil die durchgeführten Bestimmungen dieser Art weit oberhalb der zu erwartenden Grenzen lagen. Dieses gilt im Besonderen auch für die Ausbeutebestimmung nach Kap. 6.2.6; die zugesetzten Mengen an Tracer ermöglichten stets eine Bruttozählrate, die die Untergrundzählrate um mindestens das Fünffache übertraf.

7 Qualitätssicherung

7.1 Blank- und Richtigkeitskontrolle

An dieser Stelle sollen Einzeldaten zu qualitätssichernden Untersuchungen aufgeführt werden, die, soweit möglich, die Zuverlässigkeit einzelner Prozessschritte und umfassenderer Verfahrensabläufe darlegen sollen. Erster Schritt war für jede angewandte Probenvorbereitungs- und Analysenmethode die Blankkontrolle (Tab. 24), die am Anfang intensiv und im späteren Verlauf in periodischen Kontrolluntersuchungen durchgeführt wurde. Bei Methoden wie z.B. der Aufbereitung von Wasserproben für die ^{129}I -Bestimmung reichten dabei etwa vierteljährliche Kontrollen, bei der trockenen Veraschung waren vor jeder Probenserie und bei Proben mit einem niedrigen ^{129}I -Gehalt u.U. vor jeder Einzelaufarbeitung Blankkontrollen vonnöten. Die Richtigkeit der eingesetzten Analysenmethoden wurden mithilfe von wiederholten Messungen von Referenzmaterialien (Tab. 25-28) und durch einige vergleichende Analysen mit anderen Laboratorien (*inter-laboratory comparisons*, Tab. 29) unterstrichen. Da für die ^{127}I -Bestimmung mit ICP-MS weder geeigneten Referenzmaterialien, noch die Möglichkeit zu einer Vergleichsanalyse zur Verfügung standen, wurde durch die wiederholte Messung einzelner Proben (*in-house standards*) die Langzeitstabilität des Messgerätes überprüft (Tab. 30).

Tab. 24: Mittelwert und Standardabweichung der Einzelwerte für Blanks der Messung und der chemischen Probenvorbereitung von trockener Veraschung und Festphasenextraktion im Verlauf dieser Arbeit. Für diese Aufstellung wurden nur Proben berücksichtigt, zu denen 3,5 – 4,5 mg Iodid als Träger zugegeben worden waren.

<i>Art des Blanks</i>	<i>n</i>	$\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} I_{me}$ 10^{-12}	^{129}I [fg]	^{129}I [nBq]
Messblank	34	0,28 ± 0,24	–	–
Trockene Veraschung	23	0,27 ± 0,18	1,0 ± 0,6	7 ± 4
Festphasenextraktion	18	0,47 ± 0,43	1,9 ± 1,7	12 ± 11

Die Messblanks zeigen einen Untergrund, der das Nachweisvermögen der AMS bei etwa $8 \cdot 10^{-13}$ begrenzen. Dieser Wert kann aber im Verlaufe einer Messung stark schwanken, wie in Abb. 14, S. 88, gezeigt ist. Die Quelle für diesen Untergrund ist nicht geklärt, sowohl chemische als auch physikalische Einflüsse kommen als Ursache in Betracht. Die Blankmessungen der chemischen Probenaufbereitungsverfahren sind in dieser zusammenfassenden Darstellung nicht signifikant verschieden von den Messblanks, was aber im Einzelfall nicht gegeben sein muss. So lag der höchste ^{129}I -Gehalt \pm Standardmessunsicherheit für einen Blank der trockenen Veraschung bei 14 ± 3 nBq und der Festphasenextraktion bei 39 ± 6 nBq. Quellen für die erhöhten Werte konnten meistens nicht ausgemacht werden.

Tab. 25: ^{129}I - und ^{127}I -Konzentrationen (bezogen auf die Trockenmasse) mit Standardabweichungen der Mittelwerte im IAEA Referenzmaterial soil-375, bestimmt mithilfe unterschiedlicher Probenaufarbeitungs- und Messmethoden [133]. Die Unsicherheit des Referenzwertes wurde berechnet aus dem angegebenen Vertrauensbereich. Diese Ergebnisse beinhalten alle bis dato am ZSR in Zusammenarbeit mit der ETH/PSI-AMS Arbeitsgruppe und der GKSS durchgeführten Analysen; mitbeteiligt an der Probenaufbereitung waren A. Schmidt, D. Jakob, M. Gorny und C. Schnabel.

<i>Prozedur bzw. Datenquelle</i>	<i>n</i>	^{129}I [pg kg ⁻¹]	^{129}I [μBq kg ⁻¹]	^{127}I [mg kg ⁻¹]	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 10^{-10}
Tracerverbrennung (AMS/IC)	6	294 ± 38	1920 ± 250	1,88 ± 0,27	1570 ± 280
Trägerverbrennung (AMS)	5	312 ± 8	2040 ± 50	-	-
Alkalischer Aufschluss (AMS)	1	270	1760	-	-
Tracerverbrennung (RNAA)	4	250 ± 70	1600 ± 500	1,68 ± 0,09	1500 ± 500
IAEA Referenzwert [134, 135]	10	262 ± 29	1710 ± 190	(2)	~ 1300

Die Analysen des einzigen z.Z. für ^{129}I Referenzmaterials IAEA soil-375 zeigen keine signifikanten Unterschiede zum Referenzwert, wobei allerdings die Unsicherheiten sowohl bei den Untersuchungen am ZSR als auch im Zertifikat recht hoch sind. Die Tracerverbrennung ist das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren der trockenen Veraschung mit dem Gebrauch von ^{125}I zur Ausbeutebestimmung, bei der Trägerverbrennung wird Woodward-Iod bereits vor der Aufarbeitung zur Probe gegeben, so dass Isotopenfraktionierungen minimiert werden, eine ^{127}I -Bestimmung jedoch nicht erfolgen kann.

Tab. 26: ^{129}I - und ^{127}I -Konzentrationen (bezogen auf die Trockenmasse) mit Standardabweichungen der Mittelwerte und Anzahl der Analysen im NIST Standardreferenzmaterial SRM 2709 (San Joaquin soil) [133]. Diese Ergebnisse beinhalten eine ^{129}I - und zwei ^{127}I - Analysen von A. Schmidt.

<i>Datenquelle</i>	^{129}I [pg kg ⁻¹]	^{129}I [μBq kg ⁻¹]	^{127}I [mg kg ⁻¹]	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 10 ⁻¹⁰
Diese Arbeit	1,2 ± 0,4 (n = 2)	7,8 ± 2,6 (n = 2)	4,7 ± 0,5 (n = 3)	2,8 ± 1,1 (n = 2)
NIST Referenzwert [136]	-	-	5	-
Marchetti et al. [137]	-	-	4,67 ± 0,32 (n = 5)	-

In den Ergebnissen der Untersuchungen des Standardreferenzmaterials 2709, San Joaquin soil, erkennt man eine sehr gute Übereinstimmung mit den Vergleichsdaten für die ^{127}I -Bestimmung, die für diese Probe mit IC erfolgte. Die Reproduzierbarkeit bei der ^{129}I -Analyse ist für dieses Material jedoch nicht zufriedenstellend. Problematisch ist hier vor allem der geringe ^{129}I -Gehalt des Bodens.

Tab. 27: ^{129}I - und ^{127}I -Konzentrationen (bezogen auf die Trockenmasse) mit Standardmessunsicherheiten im NIST Standardreferenzmaterial SRM 1648 (urban particulate matter). Die Unsicherheit des Wertes von Greenberg et al. wurde aus dem dort angegebenen Vertrauensbereich berechnet.

<i>Datenquelle</i>	^{129}I [ng kg ⁻¹]	^{129}I [mBq kg ⁻¹]	^{127}I [mg kg ⁻¹]	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 10 ⁻¹⁰
Diese Arbeit	0,58 ± 0,05	3,8 ± 0,3	18,9 ± 2,3	300 ± 50
Diese Arbeit	0,41 ± 0,04	2,7 ± 0,3	14,5 ± 1,7	280 ± 40
NIST Referenzwert [138]	-	-	20	-
Greenberg et al. [139]	-	-	20 ± 3	-

Bei dem Vergleich der beiden Analysen des Standardreferenzmaterials 1648, urban particulate matter, fällt auf, dass sich die im ersten Ansatz gemessene ^{127}I -Konzentration gut

mit den Vergleichsdaten deckt, was die Qualität der eingesetzten ICP-MS unterstreicht. Allerdings liegt das Ergebnis für den zweiten Ansatz zu tief, wobei die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse aus beiden Analysen übereinstimmen, was einen Fehler bei der Ausbeutebestimmung der Probenvorbereitung nahe legt. Da bei der alkalischen Suspensionsmethode nach Kap. 5.3.4 die Ausbeuten mit lediglich 30-50 % niedrig sind, kann eine Fraktionierung während der Aufarbeitung nicht ausgeschlossen werden. Nur weitere qualitätssichernde Untersuchungen, z.B. an diesem Referenzmaterial, könnten zeigen, ob das gewählte Verfahren für die Analyse von Aerosolproben geeignet ist.

Tab. 28: ^{129}I - und ^{127}I -Konzentrationen (bezogen auf die Trockenmasse) mit Standardmessunsicherheiten im BCR Referenzmaterial 279, sea lettuce (*Ulva Lactuca*). Klammern markieren abhängige Größen, die durch eine Rechenoperation aus unabhängige Ergebnisgrößen erhalten wurden; letztere sind die ^{129}I -Bestimmung mit AMS inklusive Trägerzugabe, die ^{127}I -Messung mit IC und die direkte Erfassung des intrinsischen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses mit AMS ohne Trägerzugabe.

<i>Prozedur bzw. Datenquelle</i>	^{129}I [ng kg ⁻¹]	^{129}I [mBq kg ⁻¹]	^{127}I [mg kg ⁻¹]	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 10 ⁻¹⁰
mit Trägerzugabe	3,38 ± 0,13	22,1 ± 0,8	151 ± 7	(220 ± 13)
ohne	(3,36 ± 0,33)	(21,9 ± 2,2)	(143 ± 8)	231 ± 17
mit Trägerzugabe	3,74 ± 0,14	24,4 ± 0,9	153 ± 10	(241 ± 17)
ohne	(3,75 ± 0,15)	(24,5 ± 1,0)	(160 ± 5)	231 ± 6
BCR Referenzwerte			149 ± 7	
[80]	-	-	158 ± 4	-

Die Untersuchungen des Referenzmaterials BCR-279, sea lettuce, demonstrieren einerseits die Richtigkeit der Bestimmung von ^{127}I mit IC und andererseits das Potential der trägerfreien Probenaufarbeitung. Die beiden zu bestimmenden Ergebnisgrößen ^{129}I und ^{127}I lassen sich mit AMS und IC oder durch zwei AMS-Messungen ermitteln, wobei das zweite Verfahren einige Einschränkungen hat, siehe Kap. 6.2.7. Aus der Kombination von Aufarbeitung mit und ohne Trägerzugabe mit einer zusätzlichen, unabhängigen Bestimmung resultiert, wie hier, eine Möglichkeit zur Richtigkeitskontrolle.

Tab. 29: Vergleichende ^{129}I -Analysen von Silberiodid unterschiedlicher Herkunft mit Standardmessunsicherheiten, durchgeführt an den AMS-Anlagen von PSI/ETH, Zürich, und der Uppsala Universität, Schweden. Die Proben wurden in Hannover aufgearbeitet, das erhaltene Silberiodid geteilt und in Zürich mit Silber- und in Uppsala mit Niobpulver zu Targets gepresst. Verantwortlich für die Messung in Uppsala war Nadia Buraglio.

<i>Für die Vergleichsmessung aufgearbeitete Probe</i>	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}_{me}$ (Zürich) 10^{-12}	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}_{me}$ (Uppsala) 10^{-12}	Messung (Zürich)
Oberflächenwasser Meetschow, 17.10.1997	14,6 ± 1,9	13,9 ± 0,4	1998-05
Niederschlag Siemen, III. Quartal 1997	42,9 ± 1,9	39,4 ± 1,8	1998-09
Oberflächenwasser Meetschow, 1.7.1998	97,2 ± 4,9	95,0 ± 2,1	1999-03
Niederschlag Buer-Ostenwalde Freiland, IV. Quartal 1998	117,3 ± 7,6	88,0 ± 2,8	1999-08
Woodward-Iod	0,023 ± 0,011	0,049 ± 0,012 ^a	1999-08

^a Mittelwert und dessen Standardabweichung aus vier Einzelmessungen

In den Jahren 1995 bis 1997 organisierte die AMS-Gruppe am Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) einen Ringversuch über die ^{129}I -Bestimmung in Standards und Umweltproben mit niedrigem Analytgehalt [140-142], an dem auch das ZSR teilnahm [3]. Während die Laboratorien eine gute Übereinstimmung bei Standards aus Silberiodid erzielten, differierten die Ergebnisse bei von den einzelnen Teilnehmern aufbereiteten Umweltmaterialien, wie Boden, Laub oder Seetang, um bis zu zwei Größenordnungen. Als in einer zweiten Phase des Ringversuchs Boden- und Ahornblätterproben zentral von drei Laboratorien behandelt und von allen Gruppen das hergestellte Silberiodid gemessen wurde, resultierte eine geringere Streuung zwischen den Einzelergebnissen, die aber doch bei den Ahornblättern noch bis zu einem Faktor 10 zwischen Maximalwerten annahm. Der Verlauf dieses Ringversuchs wurde von Schmidt dahingehend gedeutet, dass im Wesentlichen Kontaminationen bei der chemischen Aufbereitung der Proben die Ergebnisse der ersten Phase beeinflussen [3]. Die hohe Streuung der reinen Messwerte für die Ahornblätter aus der zweiten Phase allerdings kann so nicht erklärt werden. Da in den Standards in der ersten Phase eine sehr kleine Variabilität zwischen den Teilnehmern vorlag, könnte hier eine unterschiedlich gute Abtrennung der einzelnen Messanlagen von aus der Probe stammenden Störsubstanzen, wie z.B. ^{128}Te , zugrunde liegen.

Um solche Effekte für die PSI/ETH-Tandem-AMS ausschließen zu können, wurden einzelne aufbereitete Wasserproben zusammen mit einer Blankprobe vergleichend an der Uppsala Universität mit Unterstützung von Nadia Buraglio gemessen, s. Tab. 29. Die Proben sollten dabei unterschiedliche Messungen in Zürich repräsentieren. Die Resultate der ersten drei Proben sind als identisch anzusehen. Dahingegen unterscheiden sich die beiden Ergebnisse der vierten Probe. Ein t-Signifikanztest kann an dieser Stelle nicht angewandt werden, da die Unsicherheiten der Messwerte sich nicht aus den Messwiederholungen, sondern aus einem komplizierten Modell der Auswertung ergeben, s. Kap. 6.2.2. Wenn man allerdings - analog zum t-Test - die Gesamtunsicherheit beider Messungen mit deren Differenz vergleicht und einen Erweiterungsfaktor k von 1,96 mit einbezieht, was einem Vertrauensbereich von 95 % gleichkommt, muss man die beiden Messungen als signifikant verschieden betrachten. Ein weitergehender Vergleich von anderen Proben aus der Messung 1999-08 zur Klärung des beobachteten Sachverhalts konnte leider nicht vorgenommen werden. Bei der Blankprobe liegt eine für diesen Messbereich sehr gute Übereinstimmung der beiden Ergebnisse vor.

Tab. 30: ^{127}I [$\mu\text{g kg}^{-1}$] in der Oberflächenwasserprobe Leineturm, 5.8.1997, aus unterschiedlichen ICP-MS-Messungen mit Mittelwerten für die jeweiligen Messungen $\overline{x_i}$ und Gesamtmittelwert $\overline{\overline{x_{ij}}}$ unter Angabe der Standardmessunsicherheit für die Einzelbestimmungen und der Standardabweichung der Mittelwerte. Der in Kap. 6.2.4 eingeführte Unsicherheitsterm $u_{rel,add}$ ist hier nicht berücksichtigt.

	<i>Messung</i> <i>1998-05</i>	<i>Messung</i> <i>1998-10</i>	<i>Messung</i> <i>1999-03</i>	<i>Messung</i> <i>1999-09</i>	<i>Messung</i> <i>2000-02</i>
	5,00 ± 0,21	4,27 ± 0,31	4,39 ± 0,38	5,26 ± 0,08	4,74 ± 0,19
		4,26 ± 0,31	4,84 ± 0,36	5,67 ± 0,08	
		4,29 ± 0,31	4,94 ± 0,28		
		4,30 ± 0,31	4,73 ± 0,24		
		4,18 ± 0,30	4,76 ± 0,19		
			4,95 ± 0,24		
$\overline{x_i} \pm u(x_i)$	5,00	4,26 ± 0,05	4,77 ± 0,21	5,47 ± 0,29	4,74
$\overline{\overline{x_{ij}}} \pm u(x_i)$			4,70 ± 0,43		

Tab. 31: Parameter der einfachen Varianzanalyse der Daten aus Tab. 30 nach Doerffel [143] zur Überprüfung der Nullhypothese, die Unterschiede zwischen den Messungen sei als zufällig anzusehen.

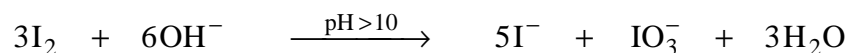
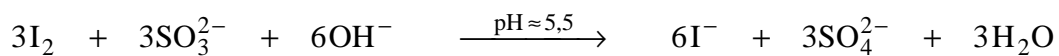
<i>Term</i>	<i>Quadratsumme</i>	<i>Freiheitsgrade</i>	<i>Varianz, s^2</i>	<i>F</i>
Streuung zwischen den Messungen, s_a^2	0,306	4	0,0765	
Streuung innerhalb der Messungen, s_i^2	2,278	10	0,2278	
Streuung gesamt	2,584	14	0,1846	
$F = s_a^2/s_i^2$				0,34
F (95 %, 4, 10)				5,96

Mithilfe einer einfachen Varianzanalyse [143] werden die Unsicherheiten innerhalb und zwischen den Messungen für die ^{127}I -Bestimmung mit ICP-MS anhand von Wiederholungsmessungen einer Wasserprobe verglichen und in Tab. 30 und 31 dargestellt. Die Verteilung der Mittelwerte innerhalb der Messungen \bar{x}_i verdeutlicht die Langzeitstabilität der durch Basenzusatz nach ISO 5667-3 [85, 86] gelagerten Proben. In dem durchgeführten F-Test kann die Nullhypothese, die Unterschiede zwischen den Messungen sei als zufällig anzusehen, nicht verworfen werden. Vielmehr scheint die Unsicherheit innerhalb einer Messung größer zu sein als zwischen den Messungen, aber auch der Kehrwert des in Tab. 31 berechneten F-Wertes von 2,98 ist kleiner als das Signifikanzniveau F (95 %, 10, 4) von 3,48. Somit bilden alle Einzeldaten eine Grundgesamtheit und aus dem Gesamtmittelwert $\bar{\bar{x}}_{ij}$ kann nach Gleichung (12), S. 59, die Unsicherheit einer Einzelmessung ermittelt werden. Diese liegt mit 9,1 % bis zu einem Faktor Sechs über allen einzelnen Standardmessunsicherheiten. Ein F-Test kann an dieser Stelle nicht durchgeführt werden, da die ermittelten Standardmessunsicherheiten sich aus einem komplizierten Modell der Auswertung ergeben und nicht aus einer einfachen Messwiederholung. Trotzdem liegt hier die Existenz eines signifikanten zusätzlichen Beitrags zur Standardmessunsicherheit nahe, die in Schwankungen des Messgerätes zu suchen sind. Somit müssen die Unsicherheiten der Einzelmessungen um diesen Term erweitert werden, wie es auch in Kap. 6.2.4 mit $u_{rel,add}$ dargestellt ist.

7.2 Fehlerhafte Kalibration in der ^{129}I -Messung

Bei der Aufarbeitung der meisten Proben zur Bestimmung von ^{129}I mit AMS ist der Zusatz eines Trägers notwendig um die geforderte Menge von 1 mg Silberiodid zu erhalten. Der am ZSR verwendete Träger wurde von Hans-Arno Synal in Form von elementarem Woodward-Iod zur Verfügung gestellt. Dieses Iod soll unter reduzierenden Bedingungen in Lösung gebracht und die Trägerlösung im Alkalischen gelagert werden. Da die Hauptvoraussetzung für das Trägeriod ein sehr niedriges $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis ist, werden für die Gewinnung sehr alte, salzhaltige Solen verwendet. Das verwendete Woodward-Iod wird auf etwa 300 Ma geschätzt [55]. Dabei ist es beim Einsatz als Blankmaterial für die AMS weniger wichtig, wie sehr Verunreinigungen von z.B. Natriumchlorid enthalten sind.

Am ZSR kam daher zunächst die Prozedur von Schmidt zum Einsatz [3]: Das Woodward-Iod wurde bei einem pH-Wert größer 10 mit Natriumhydrogensulfit in Lösung gebracht und der Iod-Gehalt mit IC bestimmt. Dabei beobachtete man stets eine Diskrepanz zwischen dem Gehalt nach der Einwaage und dem nach IC. Da nach der Einwaage mehr Iod enthalten sein sollte als nach IC, interpretierte man die Differenz als chemische Verunreinigung des Woodward-Iods und nahm den per IC bestimmten Gehalt als richtig an. Im Laufe dieser Arbeit stellte sich allerdings heraus, dass das ein Irrtum war: Statt der erhofften Reduktion nach der oberen erfolgte lediglich eine Disproportionierung des Iods nach der unteren Gleichung, da die Reduktionswirkung des Sulfits im stark alkalischen Milieu nicht ausreichend ist:



Da Iodat unter den chromatographischen Bedingungen nicht von den Signalen der Matrix, z.B. Chlorid, Sulfit und Sulfat, aufgelöst werden kann, misst man mit IC in Falle der Disproportionierung lediglich 5/6 des Gesamtiods in der Lösung, was sich mit dem beobachteten IC-Ergebnis, bezogen auf die Einwaage, von $0,825 \pm 0,025$ deckt (Mittelwert aus 11 Einzelbestimmungen mit dessen erweiterter Standardabweichung).

Wenn man die Reaktion allerdings am Pufferpunkt von Hydrogensulfit/Sulfit bei einem pH-Wert von etwa 5,5 stattfinden lässt, beobachtet man ein IC-Ergebnis, bezogen auf die Einwaage, von $0,998 \pm 0,005$ (Mittelwert aus 3 Einzelbestimmungen mit dessen erweiterter Standardabweichung), also eine vollständige Reduktion. Nach der Reaktion wird die Lösung aus Stabilitätsgründen auf einen pH-Wert größer 10 gebracht und unter Stickstoff gelagert. Eine Abnahme des Iodidgehalts der so hergestellten Trägerlösung konnte über den typischen Zeitraum von zwei Monaten bis zum Verbrauch der Lösung nicht gemessen werden.

Da also über Jahre ein Gemisch von fünf Teilen Iodid und einem Teil Iodat als Träger benutzt wurde, musste geklärt werden, wie sich das Iodat in den unterschiedlichen Probenaufbereitungsverfahren verhält. Dazu wurden Versuche mit $^{125}\text{IO}_3^-$ durchgeführt, die für jeden Einzelfall gezeigt haben, dass eine vollständige Äquilibrierung des Iodats mit dem Iodid stattfindet. Somit konnten die älteren Messergebnisse durch eine einfache Rekalibration mit dem Iodgehalt der Trägerlösung nach der Einwaage berichtigt werden. Bereits publizierte Daten [144] werden in dieser Arbeit berichtigt, korrigierte Daten von Schmidt [3, 53, 145, 146] werden im Anhang B und C dargelegt.



8 Natürliche Wasserproben aus Niedersachsen

8.1 Herkunft der Proben

Seit 1997 wurden Regen-, Oberflächenwasser- und oberflächennahe Grundwasserproben vom Niedersächsischen Landesamt für Ökologie (NLÖ) zur Verfügung gestellt. Die Regenproben entstammen dem Depositions-Messnetz Niedersachsen [147], einem Netz von Niederschlagssammlern zur Überwachung der Belastung von Wasser und Boden durch Schadstoffe in Luft und Niederschlägen in Niedersachsen. Die Probennahmeorte von Oberflächen- und oberflächennahen Grundwasserproben sind Bestandteil des integrierten Mess- und Informationssystems des Bundes (IMIS), zu dem die Länder die Überwachung von Umweltradioaktivität in verschiedenen Umweltmaterialien beizutragen haben [148]. Die Probennahme erfolgte durch das NLÖ auf folgende Weise:

- Regenproben wurden kontinuierlich gesammelt, vierzehntägig vom NLÖ entnommen und eine aus zwei Entnahmen gewonnene monatliche Probe nach den Maßgaben des Depositions-Messnetzes untersucht [147]. Für diese Untersuchungen werden etwa 1 L der Probe benötigt, entsprechend etwa 65 mm Niederschlag; überschüssige Probe wurde uns bis zu einer Menge von 1,5 L pro vierzehntägiger Entnahme zur Verfügung gestellt und als Quartalsmischproben vereinigt. Somit resultierten maximal 10 L Niederschlag je Probe, in der Regel jedoch weniger. Niederschlagsarme Perioden sind somit in den Mischproben unterrepräsentiert.

Das Messprogramm beinhaltet zwei unterschiedliche Messstellenarten: Freiland- und Bestandesmessstellen. Mit Letzterem ist nach DIN 4049 Teil 3 der Niederschlag unmittelbar über dem Pflanzenbestand, bzw. nach Kronendurchlass und Stammabfluss definiert [149]. Im ersten Fall ist eine Mindestentfernung der eineinhalbfachen Baumhöhe des Sammlers zum nächsten Bestandesrand einzuhalten, im zweiten Falle werden acht Sammler unterhalb regionaltypischen Baumarten positioniert, um kleinräumige Inhomogenitäten des Stoffeintrages ausgleichen zu können.

- Oberflächenwasserproben wurden einmal pro Vierteljahr genommen. Pro Analyse standen 2 L Material zur Verfügung.
- Die Probennahme von je 10 L der oberflächennahen Grundwasserproben erfolgte einmal im halben Jahr.

Die untersuchten Meerwasserproben wurden durch eigene Entnahme gewonnen. Es sind drei Einzelproben, die küstennahes Seewasser, nicht aber stehende Gewässer des Watts repräsentieren. Im Falle der dänischen Nordseeküste ist dies durch die Gegebenheiten des Küstenabschnitts gewährleistet: Die Wattzone ist hier nur einige Meter breit, die Wassertiefe nimmt vom Ufer schnell zu. Im Falle der niedersächsischen Proben erfolgte die Probennahme stets zum Zeitpunkt des mittleren Tidehochwassers (MTHW) an einem Ort, der über eine Fahrrinne (Zufahrt zum Hafen) und natürliche tiefere Wasserzonen (Robins Balje und Ostertill) eine Zufuhr von frischen Seewasser durch die mehrere Kilometer breite Wattzone hindurch gewährleistet.

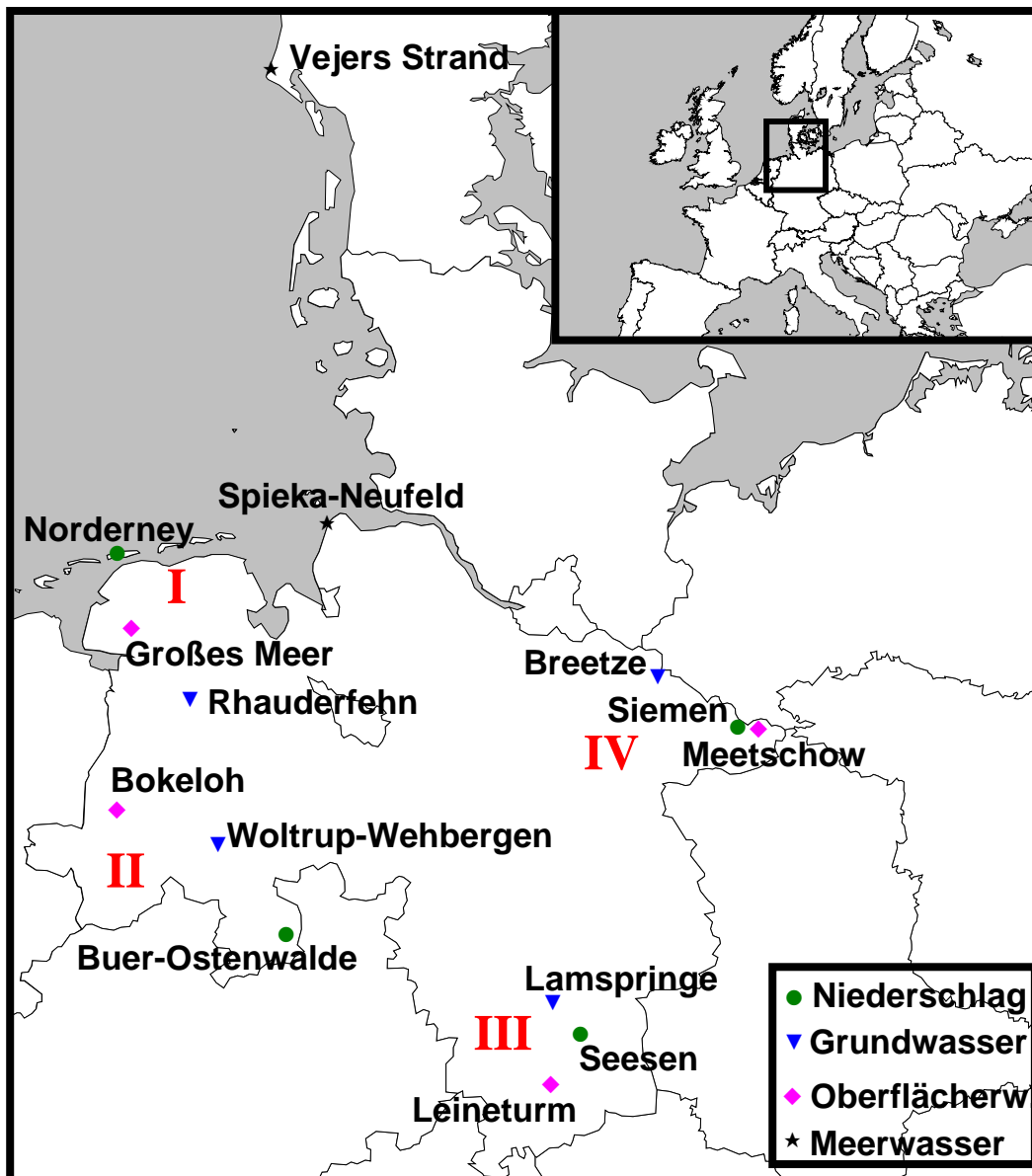


Abb. 15: Probennahmeorte der natürlichen Wasserproben mit Gebietseinteilung Niedersachsens.

Die Lage der Probennahmeorte ist Abb. 15 zu entnehmen. Um regionale Einflüsse überprüfen zu können, wurde Niedersachsen in vier Gebiete (I-IV) eingeteilt und jedem Gebiet je eine Probennahmestelle für Niederschlags-, Oberflächen- und Grundwasserproben zugewiesen. Die genaue Position der einzelnen Punkte ist in Tab. 32 vermerkt.

Tab. 32: Genaue Beschreibung der einzelnen Probennahmeorte der untersuchten natürlichen Wasserproben. h_i bedeutet Infiltrationstiefe, FN Freiland-, BN Bestandsniederschlag.

<i>Gebiet</i>	<i>Probennahmeort</i>	<i>Koordinaten</i>	<i>Probenart</i>	<i>Beschreibung</i>
I: Küstennahes Ostfriesland	Norderney	07°14'O, 53°48'N	Niederschlag	FN
	Großes Meer	07°18'O, 53°27'N	Oberflächenwasser	Binnensee
	Rhauderfehn	07°34'O, 53°07'N	Grundwasser	h_i : 10 m
II: Weser- Emsgebiet	Buer-Ostenwalde	08°21'O, 52°15'N	Niederschlag	FN und BN
	Bokeloh	07°22'O, 52°42'N	Oberflächenwasser	Fluss: Hase
	Woltrup-Wehbergen	07°57'O, 52°32'N	Grundwasser	h_i : 8 m
III: Harz- vorland	Seesen	10°11'O, 51°54'N	Niederschlag	FN und BN
	Leineturm	09°58'O, 51°43'N	Oberflächenwasser	Fluss: Leine
	Lamspringe	10°01'O, 51°57'N	Grundwasser	h_i : 3 m
IV: Elbetal/ Wendland	Siemen	11°13'O, 53°03'N	Niederschlag	FN
	Meetschow	11°23'O, 53°04'N	Oberflächenwasser	Fluss: Seege
	Breetze	10°43'O, 53°16'N	Grundwasser	h_i : 5 m
	Spieka-Neufeld	08°32'O, 53°47'N	Meerwasser	Nordsee
	Vejers Strand	08°07'O, 55°37'N	Meerwasser	Nordsee

Die Ergebnisse sämtlicher Einzelproben sind in Anhang A zu finden. In diesem Kapitel erfolgt die Darstellung von zusammengefassten Werten. Die Anwendung der Lilliefors-Modifikation des Kolmogoroff-Smirnoff-Tests [150] hat gezeigt, dass eine Normalverteilung der Daten nicht für alle Stichproben vorliegt, eine Lognormalverteilung aber in keinem Falle verworfen werden muss. Daher erfolgt in dieser Arbeit die Darstellung von Mittelwerten nach Sachs in der Form $(\text{Geometrisches Mittel}) \cdot (\text{Streufaktor})^{\pm 1}$, was eine mathematische Formulierung der Asymmetrie der lognormalverteilten Daten darstellt [150].

8.2 Ergebnisse der Niederschlagsproben

8.2.1 Gehalte von ^{127}I und ^{129}I sowie $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse

Tab. 33: Geometrische Jahresmittelwerte von ^{127}I , ^{129}I und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ im Niederschlag aus Quartalsmischproben mit Angabe einer Standardabweichung der natürlichen Schwankung der Einzelwerte. Die Jahresmittel für 1999 sind extrapoliert aus den Ergebnissen des ersten halben Jahres.

Gebiet	Jahr	^{127}I	^{129}I	^{129}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$
		$[\mu\text{g kg}^{-1}]$	$[\text{pg kg}^{-1}]$	$[\mu\text{Bq kg}^{-1}]$	$[10^8 \text{ kg}^{-1}]$	$[10^{-10}]$
<i>Freilandniederschlag</i>						
I	1997	$3,62 \cdot 1,29^{\pm 1}$	$2,85 \cdot 1,17^{\pm 1}$	18,6	135	$7700 \cdot 1,23^{\pm 1}$
	1998	$2,73 \cdot 1,58^{\pm 1}$	$2,49 \cdot 1,56^{\pm 1}$	16,3	118	$9000 \cdot 1,19^{\pm 1}$
	1999	$2,93 \cdot 1,03^{\pm 1}$	$2,34 \cdot 1,19^{\pm 1}$	15,3	111	$7900 \cdot 1,15^{\pm 1}$
II	1997	$1,57 \cdot 1,37^{\pm 1}$	$1,09 \cdot 1,50^{\pm 1}$	7,1	52	$6800 \cdot 1,19^{\pm 1}$
	1998	$1,53 \cdot 1,37^{\pm 1}$	$0,99 \cdot 1,25^{\pm 1}$	6,5	47	$6400 \cdot 1,47^{\pm 1}$
	1999	$1,25 \cdot 1,13^{\pm 1}$	$0,64 \cdot 1,33^{\pm 1}$	4,2	30	$5000 \cdot 1,18^{\pm 1}$
III	1997	$0,75 \cdot 2,70^{\pm 1}$	$0,42 \cdot 1,69^{\pm 1}$	2,7	20	$5500 \cdot 1,84^{\pm 1}$
	1998	$2,00 \cdot 1,39^{\pm 1}$	$1,04 \cdot 1,41^{\pm 1}$	6,8	49	$5100 \cdot 1,56^{\pm 1}$
	1999	$1,36 \cdot 1,48^{\pm 1}$	$0,42 \cdot 1,85^{\pm 1}$	2,7	20	$3000 \cdot 2,73^{\pm 1}$
IV	1997	$1,15 \cdot 1,80^{\pm 1}$	$0,46 \cdot 1,52^{\pm 1}$	3,0	22	$3000 \cdot 1,69^{\pm 1}$
	1998	$1,50 \cdot 1,32^{\pm 1}$	$0,69 \cdot 2,01^{\pm 1}$	4,5	33	$4500 \cdot 1,70^{\pm 1}$
	1999	$1,28 \cdot 1,33^{\pm 1}$	$0,56 \cdot 1,14^{\pm 1}$	3,7	27	$4300 \cdot 1,17^{\pm 1}$
<i>Bestandsniederschlag</i>						
II	1997	$8,2 \cdot 1,21^{\pm 1}$	$4,2 \cdot 1,25^{\pm 1}$	28	201	$5100 \cdot 1,10^{\pm 1}$
	1998	$7,1 \cdot 1,34^{\pm 1}$	$4,0 \cdot 1,46^{\pm 1}$	26	191	$5600 \cdot 1,17^{\pm 1}$
	1999	$5,1 \cdot 1,04^{\pm 1}$	$2,5 \cdot 1,05^{\pm 1}$	16	118	$4800 \cdot 1,01^{\pm 1}$
III	1997	$5,3 \cdot 1,15^{\pm 1}$	$1,9 \cdot 1,17^{\pm 1}$	12	89	$3500 \cdot 1,02^{\pm 1}$
	1998	$5,3 \cdot 1,17^{\pm 1}$	$2,7 \cdot 1,33^{\pm 1}$	18	129	$5100 \cdot 1,37^{\pm 1}$
	1999	$4,3 \cdot 1,51^{\pm 1}$	$1,8 \cdot 1,43^{\pm 1}$	12	87	$4200 \cdot 1,06^{\pm 1}$

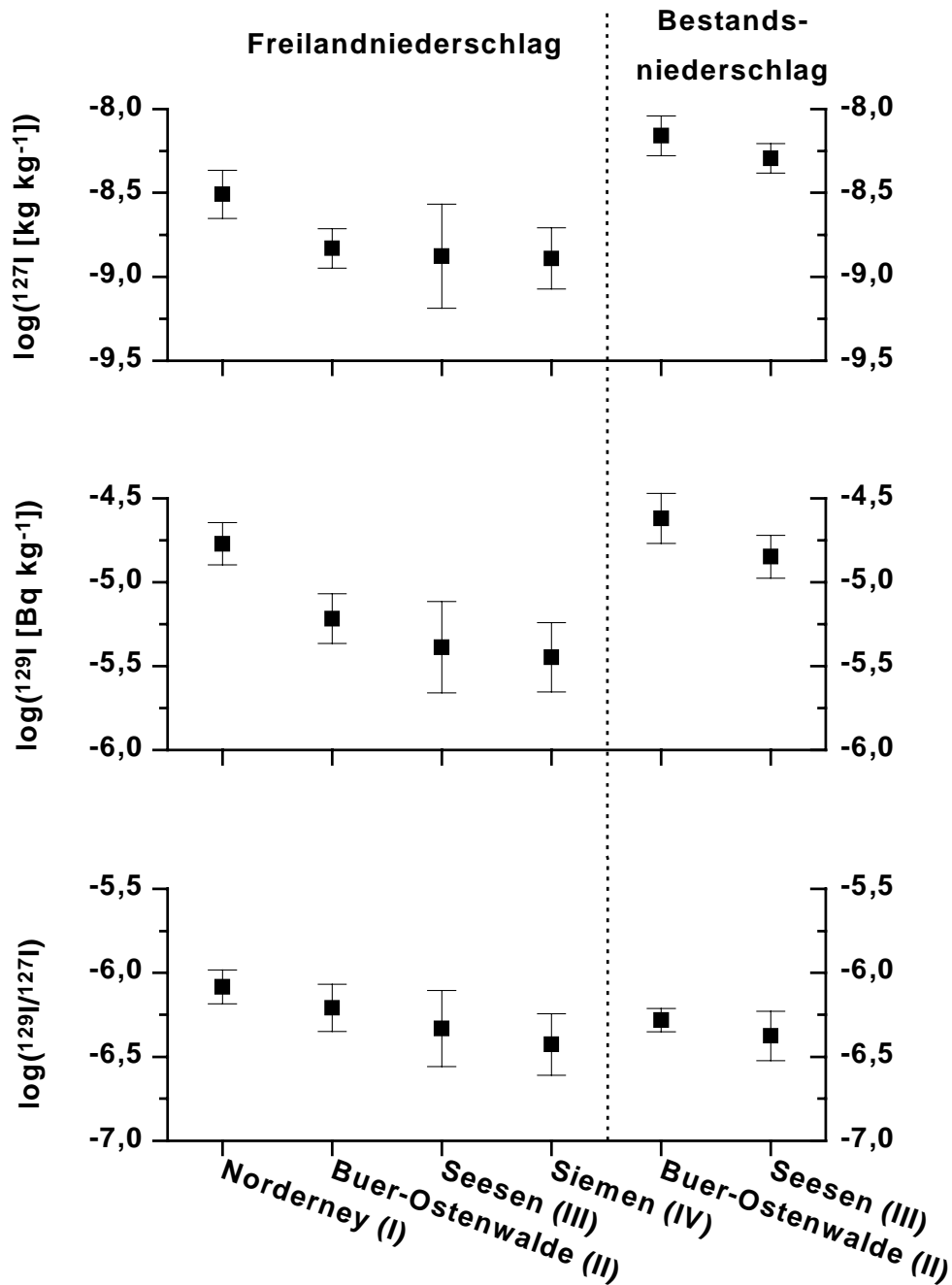


Abb. 16: Geometrische Mittelwerte für den Zeitraum I/1997 bis einschließlich II/1999 von ^{127}I , ^{129}I und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ im Niederschlag aus Quartalsmischproben mit Angabe einer Standardabweichung der natürlichen Schwankung der Einzelwerte, graphisch dargestellt nach logarithmischer Transformation der Daten.

Anmerkung: Ein logarithmisch transformierter Wert von z.B. -6 geht aus einem Originalwert von 10^{-6} hervor, eine Abweichung um Eins in der Graphik bedeutet eine tatsächliche Differenz von einer Größenordnung.

Tab. 33 gibt die jährlichen geometrischen Mittelwerte der einzelnen Probennahmeorte für den Zeitraum Anfang 1997 bis Mitte 1999 wieder. Die Verteilung der Messwerte über die zweieinhalb Jahre sind in Abb. 16 dargestellt.

Für die Auswertung der Daten muss man die Konzentrationen von ^{127}I und ^{129}I von dem Verhältnis der beiden getrennt betrachten: Mit den ersten beiden lässt sich eine Aussage über die Deposition und somit über eine Strahlenbelastung durch ^{129}I treffen, das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis hingegen birgt die Möglichkeiten eines Umwelttracers in sich und ermöglicht eine Beschreibung des Transfers zwischen Umweltkompartimenten und der Verlagerung von ^{129}I .

Bei den Konzentrationen fällt in Abb. 16 sowohl für ^{127}I , als auch für ^{129}I auf, dass die Ergebnisse in drei unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden können: In den Freilandniederschlag der Gebiete II-IV, den Freilandniederschlag des Gebietes I und den Bestandsniederschlag. Für ^{127}I liegen die Werte dieser Gruppen im Verhältnis von etwa 1 : 2 : 4, für ^{129}I im Verhältnis von etwa 1 : 3 : 4. Hier kommen zwei unterschiedliche Effekte zum Tragen:

- Für die Messstation Norderney liegt ein deutlicher mariner Einfluss vor. Der Sammelpunkt am Flughafen auf der Nordseeinsel liegt nur einige hundert Meter vom Seeufer entfernt. Turbulente Luftströme wirbeln aus der Wasseroberfläche Aerosole aus Meerwasser und Plankton auf, die als *sea spray* die Küstenregionen erreichen und sich hier mit anderen Aerosolen oder Regen vermischen. Der Anteil des *sea spray* nimmt schnell mit der Entfernung von der Küste ab und mit der Windgeschwindigkeit zu [151]. Er lässt sich über das Verhältnis Cl/I abschätzen, da Chlor nahezu ausschließlich über diesen Pfad in den Niederschlag gelangt [151, 152], bei Iod aber andere Prozesse für die Freisetzung aus dem Meer im Wesentlichen verantwortlich sind (s. Kap. 2.1). Tab. 34 zeigt einen als *sea spray* transportierten Anteil von bis zu 7 % Meerwasser im Niederschlag auf Norderney, was mit den erhöhten ^{127}I - und ^{129}I -Konzentrationen aus Tab. 33 in Einklang steht.

Tab. 34: Verhältnisse von Chlor zu Iod in Meerwasser, *sea spray* und Niederschlag. Chlorid-Konzentrationen des Niederschlags aus Norderney wurden freundlicherweise vom NLÖ zur Verfügung gestellt [153].

<i>Probenart/Herkunft</i>	<i>Cl/I</i> <i>[10³]</i>	<i>Datenquelle</i>
Meerwasser	320	[152]
Meerwasser	330 – 430	[151]
<i>Sea spray/</i> 35 m hinter einer steinigen Brandungszone	160	[151]
<i>Sea spray/</i> Auf einer 90 m hohen Klippe an der Küste	7	[151]
Regen/ Mittelwales, ca. 100 km im Landesinneren	3,1	[152]
Niederschlag/ Norderney, 1997/1998	5 – 28	Diese Arbeit

- Beim Bestandsniederschlag fällt der Regen nach einem Kontakt mit Blattwerk und Rinde der Bäume zu Boden und in den Sammler. An deren Oberflächen haften aus der Luft ausgefilterte Aerosole, die vom Niederschlag abgespült werden und so in die zu messende Probe gelangen [152, 154, 155]; konkurrierende Mechanismen, wie z.B. chemische Austauschprozesse zwischen Niederschlag und Vegetation, spielen für Anionen eine untergeordnete Rolle [154]. Dabei sind um einen Faktor 2-20 erhöhte Konzentrationen an anorganischen Ionen gegenüber dem Freilandniederschlag typisch; aufgrund von Interzeptionsverlusten gelangt allerdings nur etwa $\frac{3}{4}$ des ursprünglich niedergegangenen Regens bis zum Boden, so dass die Aufkonzentrierung bei den Depositionen um diesen Faktor unter denen bei den Konzentrationen liegen [155]. In dieser Arbeit sind die Konzentrationen für den Bestandsniederschlag um einen Faktor $4,3 \pm 1,7$ für ^{127}I und $4,0 \pm 1,3$ für ^{129}I über denen des Freilandniederschlags ermittelt worden (Mittelwert aus allen Quartalsmischproben der Stationen Buer-Ostenwalde und Seesen \pm eine Standardabweichung der natürlichen Schwankung). Diese Werte sind nur zu einem geringen Teil aus evaporativer Aufkonzentrierung erklärbar, nämlich entsprechend den Interzeptionsverlusten. Wesentlicher sind da Mechanismen, mit denen Aerosole in trockenen Perioden aus der Luft gefiltert

werden, z.B. mithilfe feinsten Nebeltröpfchen, die im Freilandniederschlag nicht erfasst werden [152]. Aus den hier dargestellten Werten des Interzeptionsverlustes und den Konzentrationen an ^{127}I und ^{129}I kann man abschätzen, dass lediglich ein Drittel des gefundenen Iods aus nasser und somit zwei Drittel aus trockener Deposition resultieren, wobei die Ablagerung durch Nebeltröpfchen hier zur trockenen Deposition gerechnet wird.

Für die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse ergibt sich in Abb. 16 und Tab. 33 ein anderes Bild: Die Unterschiede zwischen den einzelnen Messstationen sind hier geringer. Trotzdem lassen die Daten Rückschlüsse auf Transportmechanismen zu:

In Abb. 16 zeigt sich eine Abnahme des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses von Gebiet I zu Gebiet IV; diese Abnahme lässt sich auch in Tab. 33 für jedes einzelne Jahr verfolgen, wenn man die Werte für Gebiet III und IV des bislang unvollständig ausgewerteten Jahres 1999 ausnimmt. Eine solche Verringerung des Isotopenverhältnisses kann man nicht über einen simplen Abregnungsprozess (*rain-out*) oder durch einen Auswaschungsprozess der Luft durch den hindurchfallenden Regen (*wash-out*) erklären, denn dabei sollten die Konzentrationen von ^{127}I und ^{129}I kleiner werden, das Verhältnis aber konstant bleiben [11]. Tatsächlich bleiben aber die ^{127}I -Konzentrationen für die Gebiete II bis IV nahezu konstant, das Verhältnis ändert sich aber nahezu um einen Faktor Zwei. Hierfür gibt es zwei plausible Erklärungen:

- Der an den einzelnen Orten gefallene Niederschlag ist unterschiedlicher Herkunft. So könnte z.B. der Regen im Gebiet II bei der Annahme eines überwiegenden Westwindes aus dem Ärmelkanal, der für das Gebiet IV aus der Deutschen Bucht stammen. Da die Hauptquelle für ^{129}I der südlichen Nordsee in La Hague überwiegend seine Emissionen in den Kanal entlässt und eine Verdünnung im Verlauf der Meeresströmung entlang der niederländischen und deutschen Nordseeküste erfolgt (s. Kap. 8.5.2), sollte im ersten Fall eine höheres $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis im Regen messbar sein.
- Mit der Annahme, die atmosphärischen Emissionen von La Hague bilden die primäre Quelle des ^{129}I im niedersächsischen Regen [19, 46, 75], muss eine Verdünnung während des Transportes der Luftmassen von der Quelle zum Ort des Niederschlages in Betracht gezogen werden. Sollte diese Variante zutreffen, muss auf dem Weg der Luftmassen ein sukzessiver Aerosolaustausch mit Material anderen Ursprungs stattfinden, wobei die Konzentration an ^{129}I abnimmt, während die an ^{127}I konstant bleibt. Denkbar wäre die Resuspension von Boden- oder Vegetationspartikeln [156] oder Verdampfung aus Gewäs-

sern oder Böden unter oxidierenden und sauren Bedingungen [157]. Stewart und Wilkins beobachteten Mitte der 80er Jahre für die Gegend um die Wiederaufbereitungsanlage Sellafield einen messbaren Anteil an Emissionen über den Luftpfad [25], der nach deren Modell aber reziprok mit der Entfernung von der Quelle abnahm und für Deutschland nicht mehr sein relevant sollte. Nach den Rechnungen von Moran et al. [19] und Schnabel [75] scheinen aber für Zentraleuropa die atmosphärischen Emissionen La Hagues, die in den 90er Jahren nur etwa einen mittleren Anteil von 5 % der Gesamtemissionen ausmachten [20], wesentlich für den Niederschlag zu sein.

Für die erste Möglichkeit spricht das Modell der Meeresströmungen aus dem Ärmelkanal entlang der südlichen Nordseeküste (s. Kap. 8.5.2), was ein - wenn auch nur geringfügig - höheres $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis vor der nordfranzösischen, belgischen und niederländischen gegenüber der deutschen Küste wahrscheinlich macht. Dieses Modell verlangt aber ausschließlich westliche Winde. Die Häufigkeiten der Windrichtungen für das Gebiet Niedersachsens nach Abb. 17 zeigen zwar eine Hauptkomponenten an Wind aus Westsüdwest für das Binnenland (im Winter aus Südwest, im Sommer aus West nach Abb. 17), aber auch einen wesentlichen Anteil aus nordwestlichen Richtungen. Zudem scheint im Küstenbereich eine annähernde Gleichverteilung der Windrichtungen vorzuliegen, die auch noch in 50 km Entfernung Einfluss auf die Windverhältnisse nimmt, wie für Bremen erkennbar ist.

Bei der zweiten Möglichkeit erwartet man eine Abhängigkeit des Isotopenverhältnisses vom Abstand der Messstation zur Quelle, bei einer Gleichverteilung der Emissionen und einem stabilen ^{127}I -Gehalt der Atmosphäre als reziprok quadratische Beziehung nach dem Abstandsgesetz. Somit sollte der Wert für den Freilandniederschlag der Stationen Buer-Ostenwalde, Seesen und Siemen sich verhalten wie 1,64 : 1,22 : 1, da deren relative Entfernungen von La Hague 1 : 1,16 : 1,28 ausmachen. Tatsächlich wurden geometrische Mittelwerte der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse über die gesamte Laufzeit im Verhältnis 1,65 : 1,25 : 1 gemessen, was für die Annahme des direkten Transportes über die Atmosphäre spricht. Dahingegen konnte Krupp ein ähnliches Verhalten z.B. zwischen den Stationen Deuselbach im Hunsrück und Brotjacklriegel im Bayrischen Wald nicht beobachten [41], so dass eine endgültige Aussage über die Gültigkeit des Abstandsgesetzes weiterer Untersuchungen bedarf. Das höchste der gemessenen Isotopenverhältnisse dieser Arbeit in Norderney resultiert aus dem Anteil an *sea spray* im Niederschlag. Diese erhöht nicht nur die ^{127}I - und

^{129}I -Konzentrationen, sondern auch das Verhältnis der beiden, da das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis im Meerwasser in den in dieser Arbeit untersuchten Proben höher ist als im Niederschlag.

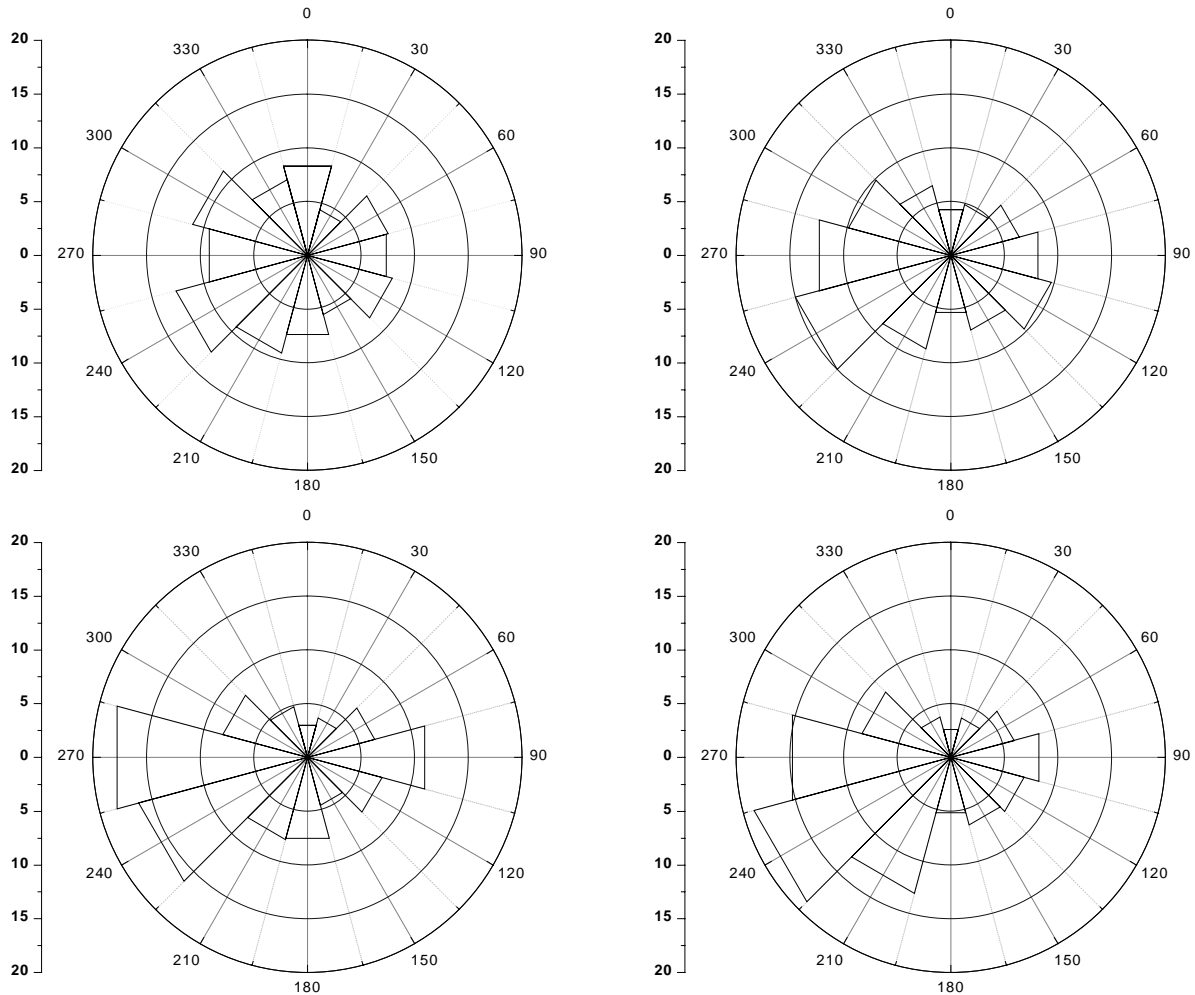


Abb. 17: Relative Häufigkeiten der Windrichtung in Prozent für Helgoland (oben links), Bremen (oben rechts), Hannover (unten links) und Braunschweig (unten rechts) nach Troen und Petersen [158].

Hinzu kommt die Aussage nach Abb. 16, S. 119, und Tab. 33, S. 118, über die Ergebnisse des Bestandsniederschlags: Deren Atomverhältnisse liegen jeweils knapp unter denen des Freilandniederschlags am gleichen Ort. Der Quotient $\frac{(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{\text{BN}}}{(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{\text{FN}}}$ nimmt den Wert $0,86 \pm 0,26$ an (Mittelwert der Quotienten aus den Quartalsmischproben der Stationen Buer-Ostenwalde und Seesen \pm eine Standardabweichung der natürlichen Schwankung nach Eliminierung des Ausreißers Seesen I/1999 anhand der Methode von Doerffel [120]). Mit diesem Wert und der auf S. 122 getroffenen Abschätzung, dass im Bestandsnie-

derschlag ein Drittel nasse und zwei Drittel trockene Deposition enthalten sind, lässt sich ein $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis für den Anteil der trockenen Deposition ermitteln, der das 0,79-fache der nassen Deposition ausmacht. Dieser Wert bestätigt die Annahme der Verdünnung während des Transportes der Luftmassen über dem Land. Da der Bestandsniederschlag vermehrt die bodennahe Atmosphäre berücksichtigt, der Freilandniederschlag aber gleichermaßen den gesamten Bereich der Atmosphäre bis einschließlich der Wolkenzone, liegt in Bodennähe ein niedrigeres $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis als in höheren Luftschichten vor. Diese Beobachtung lässt zwei Interpretationen zu: Zum einen können terrestrische Einflüsse bestimmend sein, wie z.B. die bereits oben genannten Mechanismen der Resuspension von Bodenpartikeln oder der Evaporation von Iod aus Böden und Gewässern; zum anderen kann die bodennahe Luft ausschließlich die atmosphärischen, die Wolkenzone die marinen und aus dem Meer abgedampften Emissionen der Wiederaufbereitungsanlage La Hague beinhalten. Dann wäre die Deposition des ersten Teils ein *wash-out*- und des zweiten Teils ein *rain-out*-Prozess. In der trockenen Deposition könnte man dann nur die atmosphärischen Emissionen messen, in der nassen die Summe aus atmosphärischen und marinen Ausscheidungen. Eine genauere Aussage bedarf tiefergehender Betrachtungen, z.B. durch Untersuchung von höhenabhängigen Aerosolproben.

Krupp sowie Krupp und Aumann haben in einer systematischen Untersuchung von Niederschlägen in Deutschland aus 1994 und 1995 [41, 44] ähnliche, in einzelnen Punkten auch abweichende Ergebnisse gefunden. Die mittlere ^{127}I -Konzentration aus beiden Jahren lag bei $3,8 \mu\text{g kg}^{-1}$ in Westerland an der Nordsee, an den anderen Orten im Binnenland (Waldhof/Lüneburger Heide, Deuselbach/Hunsrück, Brotjacklriegel/Bayerischer Wald, Schauinsland/Schwarzwald) bei durchschnittlich $2,0 \mu\text{g kg}^{-1}$. Die ^{129}I -Konzentration machten bei Krupp $2,7 \text{ pg kg}^{-1}$ in Westerland und $1,4 \text{ pg kg}^{-1}$ an den übrigen Orten aus. Auch Krupp hat somit eine deutliche Differenz zwischen der Nordseeküste und dem Binnenland festgestellt. Das mittlere $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis hat er mit $7,8 \cdot 10^{-7}$ bestimmt, hier konnte er aber, im Gegensatz zu dieser Arbeit, keine örtliche Systematik feststellen.

Die Daten von Krupp sowie Krupp und Aumann sind mit denen dieser Arbeit durchaus vergleichbar, wenn auch leicht erhöht, nämlich 10 % bis, in Einzelfällen, 100 %. Die Aussagen über Transportpfade unterscheiden sich aber von denen an dieser Stelle, da die Atomverhältnisse über Deutschland konstant und statistisch verteilt erscheinen und somit eine fortschreitende Verdünnung während des Transportes mit Iod aus anderen Quellen ausschei-

det. Weiterhin argumentieren Krupp und Aumann mit einem signifikanten Anteil atmosphärischer Emissionen der Wiederaufbereitungsanlagen aufgrund der hohen Schwankungen seiner Einzelwerte und der teilweise unterschiedlichen Verteilung von ^{127}I und ^{129}I zwischen der organischen und der anorganischen Iodfraktion [44]. Weder Krupps noch die hier vorgestellten Daten lassen eine endgültige Bewertung dieser Aussage zu, dazu bedarf es systematischer Untersuchungen von Luft-, Meerwasser- und Regenwasserproben in Abhängigkeit der Entfernung von der Quelle von wenigen bis zu einigen tausend Kilometern und in Abhängigkeit der chemischen Iodspezies.

8.2.2 Depositionsdichten

Die Depositionsdichten nach Tab. 35 spiegeln in erster Näherung die ^{127}I - und ^{129}I -Konzentrationen aus Tab. 33, S. 118, wider: An der Küste und in bewaldeten Gebieten ist eine höhere jährliche Deposition zu beobachten. Einen zusätzlichen Einfluss nehmen die Niederschlagshöhen an den einzelnen Messstationen. So fällt an der Station Seesen im Harzvorland etwa doppelt so viel Niederschlag wie an der Station Siemen im Wendland, an der schon ein beginnender kontinentaler Einfluss des Klimas vorliegt [159]. Daher resultieren jährliche Depositionsdichten an den untersuchten Orten, die für ^{127}I maximal um einen Faktor Vier, für ^{129}I sogar um bis zu eine Größenordnung differieren. Für die Bestandsniederschlagsproben kann ein Interzeptionsverlust von $(15 \pm 30) \%$ bestimmt werden; der Unterschied von Freiland- und Bestandsniederschlag ist für die Depositionen um diesen Anteil geringer als bei den Konzentrationen laut Tab. 33, S. 118. Die Depositionsdichten für den Bestandsniederschlag liegen lediglich um einen Faktor $4,0 \pm 3,3$ für ^{127}I und $3,3 \pm 1,7$ für ^{129}I über denen des Freilandniederschlags (jeweils Mittelwert aus allen Quartalsmischproben der Stationen Buer-Ostenwalde und Seesen \pm eine Standardabweichung der natürlichen Schwankung).

Tab. 35: Jährliche Depositionsdichten von ^{127}I und ^{129}I als Summe der Quartalswerte nach Anhang A mit Angabe der erweiterten Standardunsicherheit und der jährlichen Niederschlagshöhen h_N . Die Jahresmittel für 1999 sind extrapoliert aus den Ergebnissen des ersten halben Jahres.

Gebiet	Jahr	h_N [mm]	$^{127}\text{I-Deposition}$ [mg m ⁻² a ⁻¹]	$^{129}\text{I-Deposition}$		
				[ng m ⁻² a ⁻¹]	[mBq m ⁻² a ⁻¹]	[10 ¹² m ⁻² a ⁻¹]
<i>Freilandniederschlag</i>						
I	1997	547	2,0±0,3	1,56±0,12	10,2±0,8	7,3±0,6
	1998	988	2,6±0,3	2,39±0,23	15,6±1,5	11,1±1,1
	1999 ^a	558	1,6±0,2	1,29±0,08	8,4±0,5	6,0±0,4
II	1997	850	1,3±0,2	0,87±0,07	5,7±0,5	4,1±0,3
	1998	1034	1,6±0,2	1,01±0,08	6,6±0,6	4,7±0,4
	1999 ^a	810	1,0±0,1	0,51±0,03	3,4±0,2	2,4±0,2
III	1997	868	0,8±0,1	0,40±0,03	2,6±0,2	1,9±0,1
	1998	952	1,9±0,2	0,95±0,08	6,2±0,5	4,4±0,4
	1999 ^a	670	1,0±0,1	0,29±0,02	1,9±0,1	1,3±0,1
IV	1997	559	0,8±0,2	0,27±0,02	1,8±0,2	1,3±0,1
	1998 ^a	810	1,2±0,1	0,60±0,05	3,9±0,3	2,8±0,2
	1999 ^a	848	1,1±0,1	0,46±0,03	3,1±0,2	2,2±0,1
<i>Bestandsniederschlag</i>						
II	1997	482	3,8±0,5	1,98±0,15	12,9±1,0	9,2±0,7
	1998	696	4,7±0,5	2,77±0,20	18,1±1,3	12,9±0,9
	1999 ^a	474	2,4±0,3	1,21±0,10	7,9±0,7	5,6±0,5
III	1997	904	4,8±0,9	1,70±0,15	11,1±1,0	7,9±0,7
	1998	1057	5,7±0,7	2,83±0,21	18,5±1,4	13,2±1,0
	1999 ^a	798	3,2±0,4	1,39±0,92	9,1±0,6	6,5±0,4

^a Ergebnis beinhaltet Extrapolation fehlender Daten

Für die Wertung der Daten aus Tab. 35 muss die Frage diskutiert werden, inwieweit diese Ergebnisse die Wirklichkeit beschreiben und ob mit ihnen eine tatsächliche Deposition abgeschätzt werden kann. Die Niederschlagssammler berücksichtigen vor allem die nasse

Deposition, also die Partikel, die mit dem Niederschlag zu Boden gelangen; von der trockenen Deposition wird nur ein geringer Anteil aufgenommen, nämlich der, der durch Gravitationseinfluss auf den Trichter gelangt und dort verbleibt, bis er beim nächsten Regenereignis in den Behälter gespült wird. Bei der radioökologischen Untersuchung von ^{129}I muss die trockene Deposition berücksichtigt werden. Rosner et al. haben gezeigt, dass für die Deposition von Radionukliden ausschließlich atmosphärischen Ursprungs, wie z.B. des kosmogenen ^7Be , der trockene Anteil der Deposition nur etwa 12 % ausmacht, bei Radionukliden überwiegend terrestrischen Ursprungs, wie z.B. des durch den Tschernobyl-Unfall am Boden verteilte ^{137}Cs , aber 65 % [156]. Der Ursprung von ^{129}I in Mitteleuropa ist aus zwei Gründen nicht rein atmosphärisch, sondern zumindest teilweise terrestrisch: Zum einen verläuft dessen Pfad lediglich über die Troposphäre, nicht aber über die Stratosphäre wie z.B. bei den kosmogenen Radionukliden; zum anderen ist nach jahrzehntelanger Ablagerung aus den Emissionen der europäischen Wiederaufbereitungsanlagen (s. Abb. 20, S. 136) das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis auch in den obersten Bodenschichten inzwischen bis zu $5 \cdot 10^{-7}$ angestiegen [42].

Andere Autoren haben mit modifizierten Methoden versucht die trockene Deposition mitzuerfassen. Bachhuber und Bunzl benutzten eine offene, emaillierte Wanne, deren Boden in trockenen Perioden ständig deionisiertes Wasser bedeckte [160]. Dean et al. wählten ein mit verdünnter Kalilauge befeuchtetes Leintuch zur Analyse von *sea spray* [151]. Beide Methoden berücksichtigen sicherlich die trockene Deposition stärker als ein einfacher Niederschlagssammler mit einem Trichtereinlass. Trotzdem liegt in ihnen die nicht bestätigte Annahme, dass der gewählte Aufbau natürlichen Gegebenheiten entspricht. Sinnvoller ist es einen „natürlichen Sammler“ zu suchen, der die trockene Deposition der Wirklichkeit entsprechend erfasst. Dazu ist der Bestandsniederschlag geeignet. Denn die auf der Oberfläche der Vegetation kumulierten Partikel werden mit dem Niederschlag zu Boden befördert, so dass für die Bestimmung der Gesamtdeposition von Waldböden der Bestandsniederschlag, oft getrennt nach durchfallendem Niederschlag und Stammabfluss, herangezogen wird [155]. Die Filtrationswirkung ist abhängig von der Oberfläche und der Geometrie der Bäume, weshalb zur Abschätzung ein Blattflächenindex (LAI, *leaf area index*) eingeführt wurde, ein Quotient aus gesamter Laub- oder Nadeloberfläche und Grundfläche des Baumes [154]. Erstaunlich ist jedoch, dass Nadelbäume stärker Partikel aus der Luft herausfiltern als Laubbäume [154] und dass auch scheinbar plane Oberflächen wie Hauswände das 2,5-10-fache gegenüber einer glatten Stahlplatte aufzunehmen vermögen [161]. Ebenso ist zu beachten, dass der LAI für Gras- und Buschflächen nur wenig unterhalb der von Wäldern liegt und dass die Deposition

an Waldrändern gegenüber dem Innern des Waldes exponentiell ansteigt, kleine Waldflächen, wie sie auch in Deutschland üblich sind, also stärker belastet sind als große [162].

Vor diesem Hintergrund ist die Wahl des Bestandsniederschlags zur Ermittlung einer realen Deposition vielleicht eine konservative Abschätzung, die jedoch besser geeignet ist als die des Freilandniederschlags, denn die Oberflächenstruktur der Umwelt aus Feldern, Wiesen, Wäldern und Siedlungen entspricht doch eher einem Baum als einer glatten PE-Oberfläche. Insbesondere für den Küstenabschnitt mit einem signifikanten Anteil an *sea spray* kann der Freilandniederschlag nicht die wirklichen Verhältnisse widerspiegeln, denn die feinen Meerwassertröpfchen lagern sich bei entsprechenden Windverhältnissen an allen rauen Oberflächen an, aber nur begrenzt am Einlass eines Niederschlags Sammlers. Für eine Betrachtung der Deposition an der Küste können die hier ermittelten Werte lediglich als Anhaltspunkt dienen, genauere Informationen müssten durch weitergehende Untersuchungen gewonnen werden.

8.2.3 Zeitabhängigkeit und Korrelationen

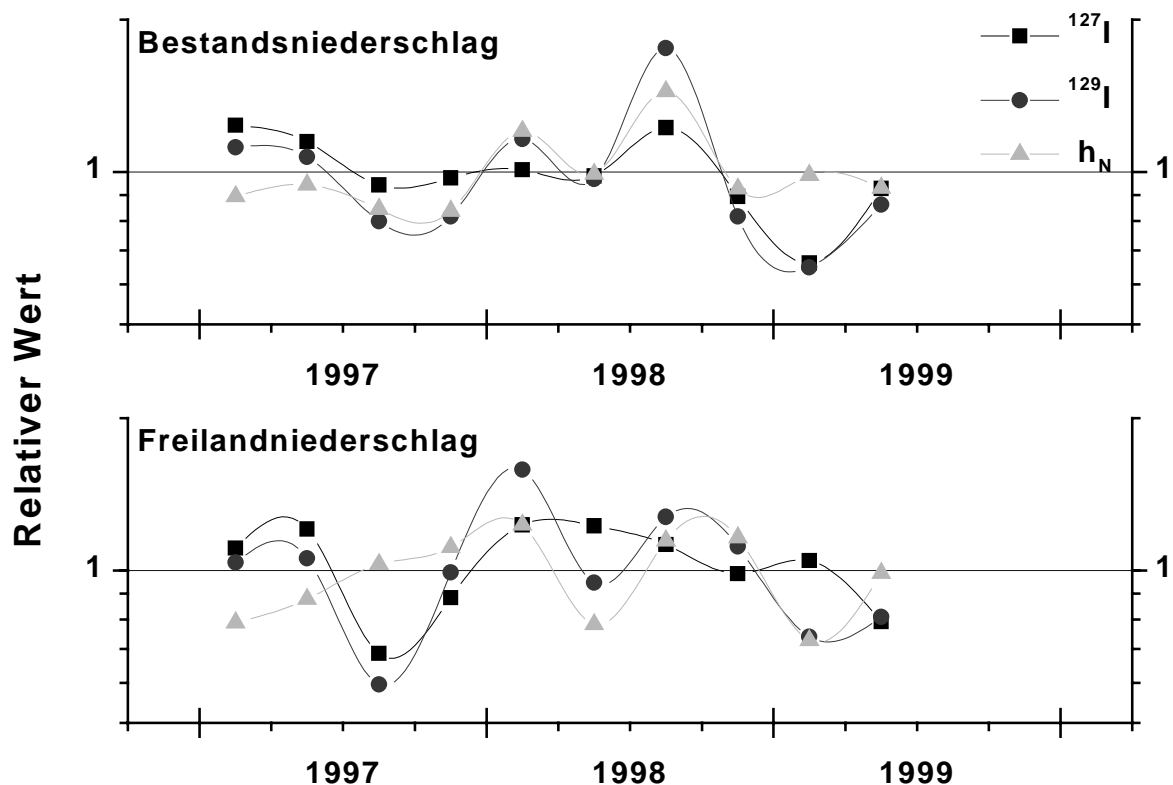


Abb. 18: ^{127}I - und ^{129}I -Gehalt sowie Niederschlagshöhen von Freiland- und Bestandsniederschlag bezogen auf die zweieinhalbjährigen Mittelwerte jeder Messstation. Man beachte die logarithmische Skalierung der Ordinaten.

Zur Bewertung der Zeitabhängigkeit der Daten sollen drei Betrachtungsweisen dienen: Die saisonale, die jährliche und die längerfristige. Die erste wird in Abb. 18, die zweite in Tab. 33, S. 118, und die letzte im nächsten Kapitel vorgestellt.

Für die Berechnung der Daten zu Abb. 18 wurde für jede Messstation ein Mittelwert über alle Messungen gebildet und jeder Einzelwert durch dieses Mittel geteilt. Es resultierten dimensionslose Faktoren, die nun - getrennt nach Freiland- und Bestandsniederschlag - für die einzelnen Quartale zusammengefasst wurden. Die Darstellung der Unsicherheiten konnte aus Übersichtsgründen nicht erfolgen. Eine saisonale Abhängigkeit der Daten ist nicht erkennbar. Da nur vier Mischproben je Jahr zur Verfügung standen und die Messreihe mit zweieinhalb Jahren recht kurz ist, bleibt eine mögliche Zeitabhängigkeit wahrscheinlich unentdeckt, wenn sie nicht sehr dominant ist (s. Kap. 8.3.2). In den monatlichen Daten von Schnabel et al. lässt sich vage ein Maximum der ^{129}I -Konzentrationen im Frühjahr erkennen [46], was allerdings die Ergebnisse von Krupp [41] sowie Bachhuber und Bunzl [160] nicht bestätigen können. Dabei muss erwähnt werden, dass die Einzelwerte bei Schnabel et al. eine deutlich höhere Streuung aufweisen als bei den anderen Autoren und bei dieser Arbeit. Ihr Ursprung ist derzeit ungeklärt; sie ermöglicht es aber leichter einen systematischen, hier saisonalen Effekt von den statistischen, messungsbedingten Schwankungen zu unterscheiden.

Winkler hat dargelegt, dass in der Auswertung der Saisonalität von radioaktiven Isotopen die Möglichkeit zur Bestimmung ihres Ursprungs besteht [163]: Eine atmosphärische Herkunft zeigt sich in einem ausgeprägten Maximum im Sommer aufgrund des Zusammenbruchs der Tropopause, wie man z.B. am kosmogenen ^7Be oder an ^{137}Cs aus den oberirdischen Kernwaffentests vor dem Unfall in Tschernobyl beobachten kann. Auf der anderen Seite weisen Radionuklide terrestrischen Ursprungs, wie z.B. das Radonfolgeprodukt ^{210}Pb oder vom Boden resuspendierendes ^{137}Cs nach dessen Deposition durch den Unfall in Tschernobyl, ein Maximum im Herbst und Winter auf, was auf einen verminderten vertikalen Luftaustausch und auf Inversionswetterlagen zurückzuführen ist. Das Fehlen einer Saisonalität in den Niederschlagsproben dieser Arbeit könnte darauf hindeuten, dass sich die Einflüsse des atmosphärischen und des terrestrischen Ursprungs von ^{129}I überlagern.

Abb. 18 zeigt eine Korrelation zwischen ^{127}I und ^{129}I . Dies ist nicht verwunderlich, da sich die beiden Isotope chemisch gleich verhalten. Auch wenn sie einer unterschiedlichen Quelle entstammten, z.B. bei einer signifikanten Emission der Wiederaufbereitungsanlagen über den Luftpfad, wäre doch eine rasche chemische Äquilibrierung von ^{127}I und ^{129}I in der Atmosphäre wahrscheinlich. So ist auch rechnerisch eine starke Korrelation zu ermitteln, siehe Tab. 36.

Tab. 36: Ausgewählte Korrelationen der Niederschlagsdaten von I/1997 bis einschließlich II/1999 unterteilt nach Freiland- (FN) und Bestandsniederschlag (BN) mit Angabe der kritischen Korrelationskoeffizienten nach Doerffel [120] für zwei Wahrscheinlichkeiten p .

<i>Korrelationspaar</i>		<i>Probenart</i>	<i>r_{exp}</i>	<i>n</i>	<i>r_{krit}</i> <i>p = 0,95</i>	<i>r_{krit}</i> <i>p = 0,99</i>
^{127}I	^{129}I	FN + BN	0,89	57	0,26	0,34
^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	FN	0,63	38	0,33	0,42
^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	BN	0,71	19	0,46	0,58
^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	FN + BN	0,27	57	0,26	0,34
^{127}I	h_N	FN	-0,28	38	0,33	0,42
^{127}I	h_N	BN	-0,48	19	0,46	0,58
^{129}I	h_N	FN	-0,27	38	0,33	0,42
^{129}I	h_N	BN	-0,46	19	0,46	0,58

Für zwei weitere Beziehungen zeigt Tab. 36 überraschende Ergebnisse:

- Für das Paar $^{129}\text{I} \mid ^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ erkennt man starke Korrelationen in der getrennten Betrachtung von Freiland- und Bestandsniederschlag. Dieses ist eine Konsequenz der mathematischen Verknüpfung der beiden Größen. Bei der Kombination der beiden Probengruppen nimmt der Korrelationskoeffizient stark ab, auch wenn er für $p = 0,95$ noch signifikant ist. Beide Datengruppen gehören nicht derselben Grundgesamtheit an, was auch nicht zu erwarten ist. Da ^{127}I und ^{129}I miteinander korreliert sind, muss der Quotient aus beiden Größen annähernd konstant bleiben, wenn sich deren Quelle nicht ändert. Die Auswirkung auf den Korrelationskoeffizienten des Paares $^{129}\text{I} \mid ^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ merkt man aber erst bei einer größeren Variabilität der Daten, also z.B., wenn man Freiland- und Bestandsniederschlag zusammenfasst. Die Konsequenz dieser Beobachtung ist die Notwendigkeit der Bestimmung von ^{127}I und ^{129}I bei radioökologischen Untersuchungen.
- Die einzigen signifikanten Korrelationen zur Niederschlagshöhe sind die von ^{127}I und ^{129}I für den Bestandsniederschlag. Es handelt sich dabei um eine negative Korrelation, bei steigender Niederschlagsmenge sinkt der entsprechende Gehalt in der Probe. Da man dieses Phänomen beim Freilandniederschlag nicht beobachten kann, folgt daraus, dass hierfür Prozesse im Bereich der Bäume und nicht der Atmosphäre verantwortlich sind. Daraus lässt sich zweierlei interpretieren: Zum einen erschöpft sich die Iodquelle des Regens, also die aus mariner Herkunft stammende Iodmenge der Atmosphäre, nicht durch den Niederschlagsprozess selbst, der Iodgehalt bleibt so stets annähernd konstant; dafür spricht auch die gleichbleibende ^{127}I -Konzentration im Freilandniederschlag des Binnenlandes bei wachsendem Abstand von der Meeresküste, die hier und von Krupp [41] beobachtet wird. Zum anderen muss man eine zusätzliche Iodquelle in Betracht ziehen, die für den Bereich unmittelbar über dem Erdboden bedeutend wird. Dies könnte die bereits in Kap. 8.2.1 diskutierte Resuspension von Boden- oder Vegetationspartikeln [156] oder Verdampfung aus Gewässern oder Böden unter oxidierenden und sauren Bedingungen [157] sein.

8.2.4 Vergleichsdaten

Tab. 37: Vergleich der Niederschlagsergebnisse dieser Arbeit mit Literaturdaten. FN bedeutet Freilandniederschlag, BN Bestandsniederschlag.

Ort	Jahr	^{129}I	$^{127}\text{I}/^{129}\text{I}$	$^{129}\text{I-Deposition}$	Datenquelle
		$[\mu\text{Bq kg}^{-1}]$	$[10^{-10}]$	$[\text{mBq m}^{-2} \text{a}^{-1}]$	
FN, 4 Orte^a	1997–9	2,7–18,6	3000–9000	1,8–15,6	Diese Arbeit
BN, 2 Orte^a		12–28	3500–5600	7,9–18,5	
Fiescherhorn, Schweiz^b	1984–5	0,6–0,7	–	0,7–0,9	[61, 164]
Mappenberg, Bayern^a	1988/9	–	6200–9600	3,7–6,6	[160]
5 Orte in Deutschland^a	1994/5	5,2–21	6000–12000	5,1–10,6 ^e	[41, 44]
Dübendorf, Schweiz^a	1994–7	3,7–4,6	–	2,3–5,3	[46]
Uppsala, Mittelschweden^b	1998	0,5–5,8 ^c	–	–	[43, 165]
		0,06–0,5 ^d			
Po-Ebene, Norditalien^b	1998	0,04–1,3	–	–	[43, 166]
Sevilla, Spanien^b	1997	0,1–1,3	–	– ^f	[74, 167]
Texas+Indiana, USA^b	1995–7	0,01–0,08	8–120	–	[15, 19]

^a Spanne von Mittelwerten aus systematischen Studien

^b Spanne von Einzelergebnissen

^c Werte für Regen

^d Werte für Schnee

^e Deposition nur für 1995

^f Die in diesen Publikationen angegebenen täglichen Depositionen sind nicht vergleichbar

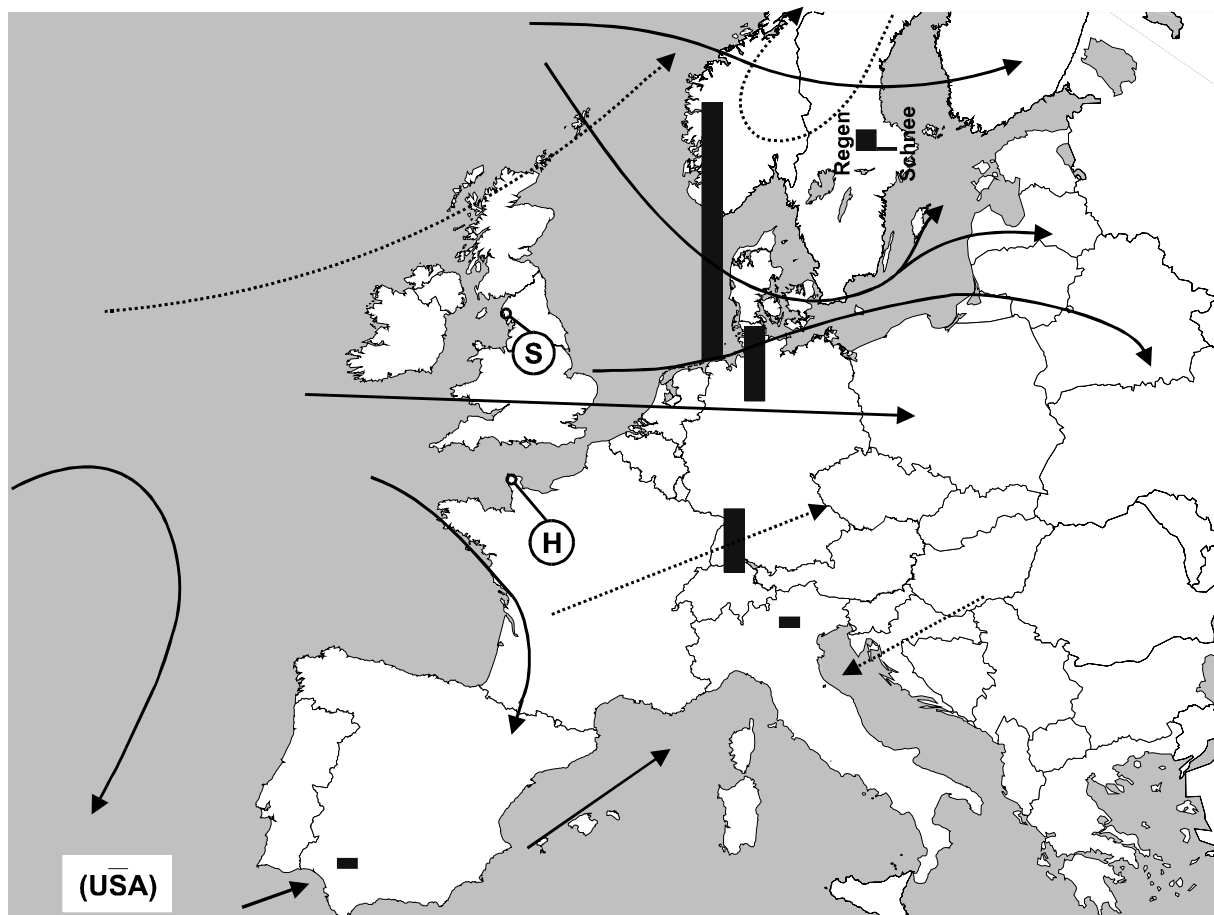


Abb. 19: Mittelwerte vom ^{129}I -Gehalt in europäischen Niederschlägen nach Tab. 37: Norderney [diese Arbeit], Freilandniederschlag übriges Niedersachsen [diese Arbeit], Dübendorf [46], Uppsala [43, 165, 166], Norditalien [43, 165, 166], Sevilla [74, 167], USA [15, 19]. Durchgezogene Pfeile kennzeichnen die hauptsächliche Windrichtung an der Erdoberfläche für Juli, gestrichelte Pfeile für Januar, falls diese deutlich von Juli verschieden ist [159, 168]. Die Lage der europäischen Wiederaufbereitungsanlagen Sellafeld und La Hague ist markiert.

Tab. 37 und Abb. 19 geben einen örtlichen Vergleich der Niederschlagsresultate dieser Arbeit mit publizierten Daten. Es zeigt sich eine Stabilität der ^{129}I -Konzentrationen und der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse im Freilandniederschlag für den gesamten Bereich der Bundesrepublik und den nördlichen Teil der Schweiz. Die Depositionen scheinen hier vor allem von den örtlichen Niederschlagshöhen abzuhängen. Erst mit der Wasser- und Wetterscheide der Alpen wird dieser Bereich nach Süden abgegrenzt, in Norditalien liegen die ^{129}I -Konzentrationen deutlich niedriger. Beim Vergleich der Ergebnisse aus Uppsala und Sevilla wird der Einfluss der Luft- und Meeresströmungen deutlich (s. Kap. 8.5.2): Obwohl beide Orte etwa gleich weit vom bedeutenderen Emittenten La Hague entfernt sind, beobachtet man im Durchschnitt in Mittelschweden etwa doppelt so hohe ^{129}I -Konzentrationen. Bei einer für die gemessenen ^{129}I -Konzentrationen dominanten atmosphärischen Eintrag folgen die Emissionen dem Wind

Richtung Osten nach Skandinavien, während ein Nordwind zunächst das spanische Hochland überqueren muss, bevor er ^{129}I nach Andalusien tragen kann. Das bestätigen auch die Beobachtungen von López-Gutiérrez et al., nach denen der ^{129}I -Gehalt in südspanischem Regen mit dem Seewind von Westen, nicht aber mit dem aus Richtung La Hague kommenden nördlichen Landwind korreliert [45]. Zudem gelangen die flüssigen Emissionen La Hagues vom Ärmelkanal überwiegend in die Nordsee und nicht in den Atlantik, wie Nielsen und Nielsen et al. im Modell [169, 170] und Raisbeck, Yiou et al. anhand von ^{129}I -Messungen [21, 27] gezeigt haben. Der atmosphärische Transport des aus dem Meer evaporierten Iods folgt dann der Windrichtung. Somit wird auch der Unterschied von Regen und Schnee in Mittelschweden verständlich, wie auch der zwischen der nördlichen Schweiz und der Po-Ebene: Das Iod in dem jeweiligen Niederschlag entstammt einem anderen Ursprungsort mit anderen lokalen Isotopenverhältnissen.

In Mitteleuropa herrschen überwiegend im Sommer westliche und im Winter südwestliche Winde vor [159]. Ein Einfluss auf die ^{129}I -Gehalte im niedersächsischen Niederschlag konnte in dieser Arbeit nicht beobachtet werden. Die Ergebnisse aus der Schweiz von Schnabel et al. zeigen aber in den Wintermonaten eine geringere ^{129}I -Konzentration, was sich aus der vom Atlantik her strömenden Luft erklären lässt.

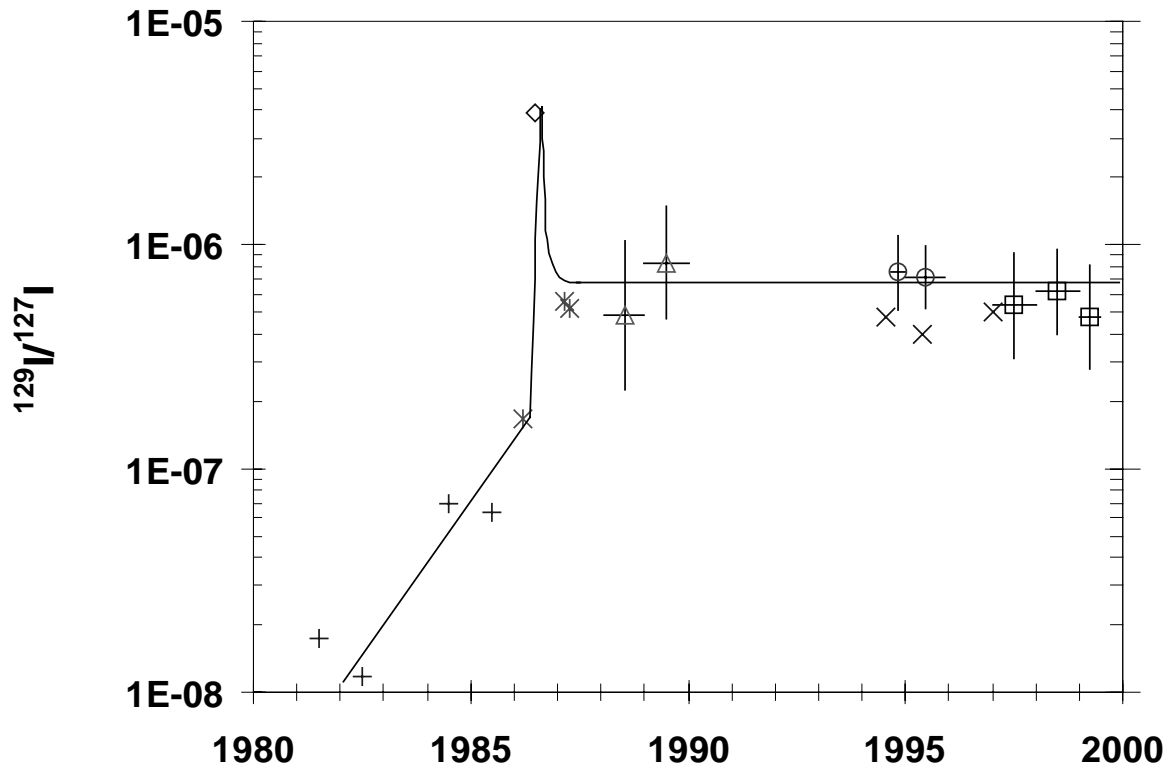


Abb. 20: $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in deutschem und schweizerischem Niederschlag der letzten zwanzig Jahre. Ergebnisse systematischer Untersuchungen mit Bestimmung des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses sind gegeben als geometrische Mittelwerte mit einer Standardabweichung der Schwankung der Einzelwerte. Herkunft der Proben:

- + Fiescherhorn, Schweiz (Eisbohrkern) [61, 164]; Iodgehalt angenommen mit $1,4 \text{ mg kg}^{-1}$
- × Hannover [63]
- ◇ München (z. Zt. des Tschernobyl-Fallouts) [65]; Iodgehalt angenommen mit $1,4 \text{ mg kg}^{-1}$
- △ Mappenberg, Bayern [160]
- Fünf Orte, Deutschland [41]
- × Dübendorf, Schweiz [46]; Iodgehalt angenommen mit $1,4 \text{ mg kg}^{-1}$
- Vier Orte, Niedersachsen (Freilandniederschlag) [diese Arbeit]

Abb. 20 skizziert den Verlauf der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse der letzten zwei Dekaden für den Bereich der Bundesrepublik Deutschland und der Schweiz. Bei der Bewertung muss beachtet werden, dass vor allem für den Zeitraum der frühen Achtziger Jahre nur wenig Datenmaterial vorliegt. Es scheint sich nach einem exponentiellen Anstieg und einem kurzen Peak infolge des Tschernobyl-Unfalls seit Ende der 80er Jahre ein stabiler Zustand mit einem mittleren Isotopenverhältnis von etwa $6,5 \cdot 10^{-7}$ abzuzeichnen. Diese These unterstützen die Ergebnisse dieser Arbeit: Nach Tab. 33, S. 118, ist keine systematische Veränderung des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses für die Jahre 1997-1999 erkennbar. Aus Abb. 20 könnte sogar eine beginnende Absenkung gegen Ende der 90er Jahre ausgemacht werden. Bei dieser Interpreta-

tion darf man sich aber nicht von der grafischen Darstellung alleine leiten lassen, sondern muss beachten, dass das Jahr 1999 erst zur Hälfte ausgewertet worden ist. Des Weiteren sind die Ergebnisse von Schnabel et al. mit einem mittleren ^{127}I -Gehalt für küstenferne Niederschlagsproben aus dieser Arbeit von $1,4 \mu\text{g kg}^{-1}$ transformiert wurden, das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis nach Abb. 20 entspricht also nicht unbedingt dem realen. Außerdem wurden die Isotopenverhältnisse für Abb. 20 aus den von den Autoren angegebenen massengewichteten ^{129}I -Gehalten berechnet; eine ungewichtete Mittelung bringt allerdings höhere, der horizontalen Linie entsprechende $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse hervor, was eine negative Korrelation des ^{129}I -Gehaltes mit der Niederschlagsmenge nahe legt.

Im Übrigen ist schon der stabile Zustand seit 1986 nach Abb. 20 überraschend, wenn man die Emissionsdaten der europäischen Wiederaufbereitungsanlagen betrachtet (s. Kap. 2.2). Die marinen Emissionen von La Hague, das im Wesentlichen die Deutsche Nordseeküste beeinflusst, stiegen von 1975 bis 1996 kontinuierlich von $0,4$ bis auf $17 \cdot 10^{11} \text{ Bq a}^{-1}$ an [20]. Nach dem Boxmodell von Nielsen (s. Kap. 8.5.2) puffert die Nordsee diesen Anstieg etwas ab, aber ein gleichbleibendes Isotopenverhältnis ist für die Deutsche Nordseeküste nicht zu erwarten. Dabei lässt sich die bislang überwiegend gemachte Annahme, dass die marinen Emissionen den europäischen Niederschlag bestimmen, nur aufrecht erhalten, wenn das Iod im Niederschlag über Deutschland aus der südlichen Nordsee kommt, also aus einem Bereich von vielleicht 100 km vor der Küste, da nur für diesen Bereich ein $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis von etwa 10^6 seit Ende der 80er Jahre modelliert werden kann (s. Kap. 8.5.2). Liegt der Ursprung des atmosphärischen Iods weiter entfernt, z.B. in der nördlichen Nordsee oder im Nordost-Atlantik könnten durch länger dauernde Austauschprozesse zwar eine Verzögerung der gestiegenen Emissionen auf einen scheinbaren Stillstand, nicht aber die hohen Isotopenverhältnisse im niedersächsischen Regen und die Unterschiede zwischen Deutschland und Mittelschweden nach Abb. 19 erklärt werden. Dieses stände auch im Widerspruch zu den ^{129}I -Ergebnissen von Seetang- und Meerwasserproben in Nordsee und Nordost-Atlantik von Raisbeck, Yiou et al. [21, 27], die für 1991 eine Abnahme des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses um zwei Größenordnungen von der zentralen Nordsee nach Island im Nordost-Atlantik festgestellt haben.

Nimmt man allerdings an, dass das ^{129}I im niedersächsischen Niederschlag aus den atmosphärischen Emissionen der europäischen Wiederaufbereitungsanlagen stammt, so ist nach Abb. 21 sowohl die Verteilung der Messwerte in Europa nach Abb. 19 aus den vorherr-

schenden Windrichtungen, als auch das stabile $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis in Abb. 20 aus den nahezu gleichbleibenden atmosphärischen Emissionen seit etwa 1980 [20] zu erklären.

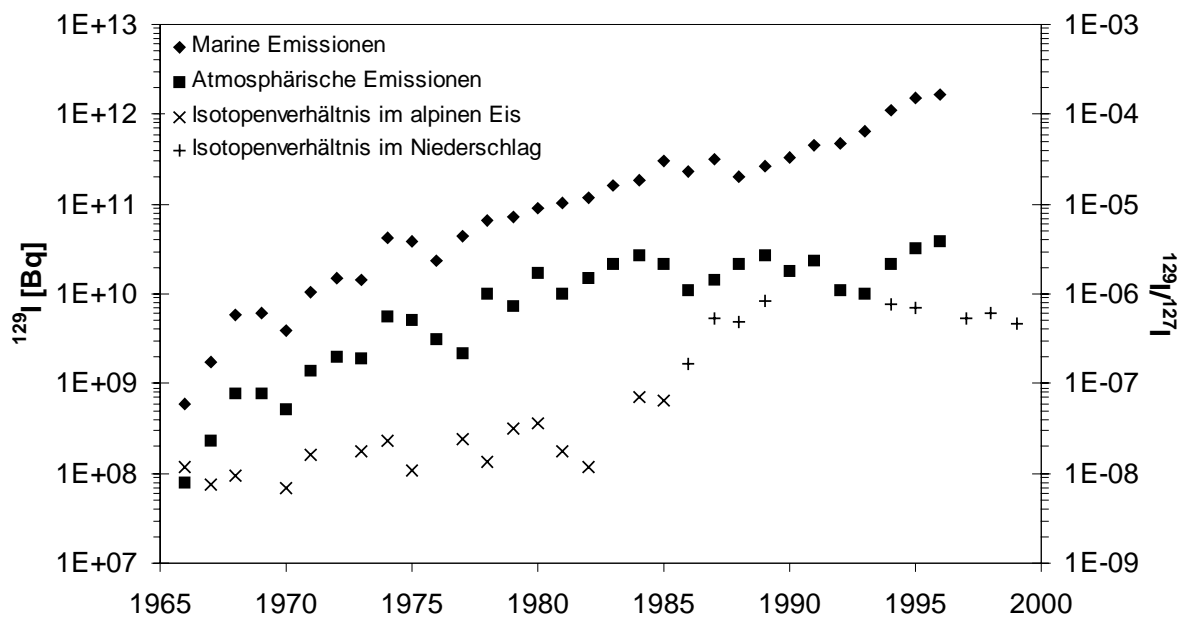


Abb. 21: Vergleich der Emissionsdaten von La Hague [20] mit den gemessenen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnissen in einem alpinen Eisbohrkern [61, 164] bei einem angenommenen Iodgehalt von $1,4 \mu\text{g kg}^{-1}$ und in deutschem Niederschlag [41, 44, 63, 160, diese Arbeit].

Aus Abb. 21 kann man allerdings nicht den exponentiellen Anstieg des Isotopenverhältnisses der frühen 80er Jahre mit den atmosphärischen Emissionen von La Hague interpretieren. Dieser ergibt sich vor allem aus den Ergebnissen des von Wagner untersuchten Eisbohrkernes vom Fiescherhorn aus den Schweizer Alpen [61, 164]. Damit stellt sich an dieser Stelle die Frage, ob dieser Datensatz mit den anderen Niederschlagsresultaten aus Abb. 20 konsistent ist oder ob durch die Lage des Gletschers in 3950 m Höhe Differenzen zu den Verhältnissen des Iodtransports im Flachland auftreten. Tab. 21 zeigt durch eine Korrelationsanalyse, dass die Daten von Wagner sowohl mit den marinen, als auch mit den atmosphärischen Emissionen von La Hague vereinbar sind. Dabei scheint sich die zuvor dargelegte Diskrepanz auf diese Rechnung nicht auszuwirken. Die Niederschlagsdaten aus Deutschland (ohne die durch den Tschernobyl-Unfall beeinflusste Probe von Paul et al. [65]) korrelieren jedoch nur signifikant mit den atmosphärischen Emissionsdaten, was wiederum für diesen Pfad als Hauptquelle des ^{129}I im niedersächsischen Regen spricht. Dabei konnten die Ergebnisse dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden, da die nach den einzelnen Pfaden getrennten Emissionsdaten bislang lediglich bis einschließlich 1996 vorliegen [20].

Tab. 38: Korrelationsanalyse zwischen den verschiedenen Emissionspfaden aus der Wiederaufbereitungsanlage La Hague [20] und den gemessenen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnissen in einem alpinen Eisbohrkern [61, 164] bei einem angenommenen Iodgehalt von $1,4 \mu\text{g kg}^{-1}$ und in deutschem Niederschlag [41, 44, 63, 160] mit Angabe der kritischen Korrelationskoeffizienten nach Doerffel [120] für zwei Wahrscheinlichkeiten.

<i>Korrelationspaar</i>		<i>Zeitraum</i>	<i>r_{exp}</i>	<i>n</i>	<i>r_{krit}</i> <i>p = 0,95</i>	<i>r_{krit}</i> <i>p = 0,99</i>
Marine Emissionen	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ im alpinen Eis	1966-1985	0,84	20	0,44	0,56
Atmosphärische Emissionen	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ im alpinen Eis	1966-1985	0,83	20	0,44	0,56
Marine Emissionen	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ im Niederschlag	1986-1995	0,48	8	0,63	0,77
Atmosphärische Emissionen	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ im Niederschlag	1986-1995	0,78	8	0,63	0,77

Wenn auch die Vorgänge ungeklärt sind, die zu der Stagnation des Isotopenverhältnisses der letzten 15 Jahre geführt haben, können die Daten nach Abb. 20 doch als Eingabefunktion für Modellrechnungen von terrestrischen Prozessen bei der Bestimmung von Verweilzeiten und Austauschraten von Oberflächen- und oberflächennahem Grundwasser genutzt werden. Dabei kann die Eingabefunktion in erster Näherung als Sprungfunktion betrachtet werden, die vor 1986 den Wert Null und danach $6,5 \cdot 10^{-7}$ annimmt. Der Vorteil dieser Näherung liegt in den analytisch lösbaren Gleichungssystemen und dem aussagekräftigen Ergebnis: Die Antwortfunktion eines Systems auf die Sprungfunktion ist direkt die Verweilzeitsummenkurve $H(t)$, die eine Summenhäufigkeit der im System anzutreffenden Verweilzeiten τ beschreibt und z.B. für ein Exponentialmodell wie folgt aussieht [171]:

$$H(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (97)$$

Nach Zuber ist das Exponentialmodell geeignet für die Beschreibung von Oberflächenwasser- und ungespannten, Grundwassersystemen [172]. Aus einem Fit der Messdaten an die obige Gleichung lässt sich eine mittlere Verweilzeit bestimmen (s. Kap. 8.3.3 und 8.4).

8.3 Ergebnisse der Oberflächenwasserproben

8.3.1 Gehalte von ^{127}I und ^{129}I sowie $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse

Tab. 39: Geometrische Jahresmittelwerte von ^{127}I , ^{129}I und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ im Oberflächenwasser aus vierteljährlichen Einzelproben mit Angabe einer Standardabweichung der natürlichen Schwankung der Einzelwerte.

Gebiet	Jahr	^{127}I	^{129}I	^{129}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$
		$[\mu\text{g kg}^{-1}]$	$[\text{pg kg}^{-1}]$	$[\mu\text{Bq kg}^{-1}]$	$[10^8 \text{ kg}^{-1}]$	$[10^{-10}]$
I	1997	$28 \cdot 1,70^{\pm 1}$	$1,00 \cdot 2,66^{\pm 1}$	6,5	48	$350 \cdot 2,18^{\pm 1}$
	1998	$20 \cdot 1,26^{\pm 1}$	$0,80 \cdot 1,54^{\pm 1}$	5,2	38	$400 \cdot 1,48^{\pm 1}$
	1999	$24 \cdot 1,47^{\pm 1}$	$1,65 \cdot 2,53^{\pm 1}$	10,8	78	$690 \cdot 2,47^{\pm 1}$
II	1997	$7,1 \cdot 1,12^{\pm 1}$	$0,12 \cdot 1,59^{\pm 1}$	0,8	5,7	$160 \cdot 1,59^{\pm 1}$
	1998	$6,6 \cdot 1,47^{\pm 1}$	$0,18 \cdot 2,08^{\pm 1}$	1,2	8,5	$270 \cdot 1,72^{\pm 1}$
	1999	$5,9 \cdot 1,08^{\pm 1}$	$0,15 \cdot 1,33^{\pm 1}$	1,0	7,1	$240 \cdot 1,43^{\pm 1}$
III	1997	$7,1 \cdot 1,57^{\pm 1}$	$0,029 \cdot 2,35^{\pm 1}$	0,19	1,4	$40 \cdot 2,16^{\pm 1}$
	1998	$5,1 \cdot 1,18^{\pm 1}$	$0,038 \cdot 1,36^{\pm 1}$	0,25	1,8	$73 \cdot 1,47^{\pm 1}$
	1999	$5,5 \cdot 1,57^{\pm 1}$	$0,044 \cdot 1,18^{\pm 1}$	0,29	2,1	$79 \cdot 1,33^{\pm 1}$
IV	1997	$8,1 \cdot 1,44^{\pm 1}$	$0,08 \cdot 1,87^{\pm 1}$	0,52	3,8	$92 \cdot 1,55^{\pm 1}$
	1998	$5,9 \cdot 1,32^{\pm 1}$	$0,13 \cdot 2,53^{\pm 1}$	0,85	6,2	$213 \cdot 2,11^{\pm 1}$
	1999	$15,1 \cdot 1,24^{\pm 1}$	$0,12 \cdot 1,60^{\pm 1}$	0,78	5,7	$78 \cdot 1,72^{\pm 1}$

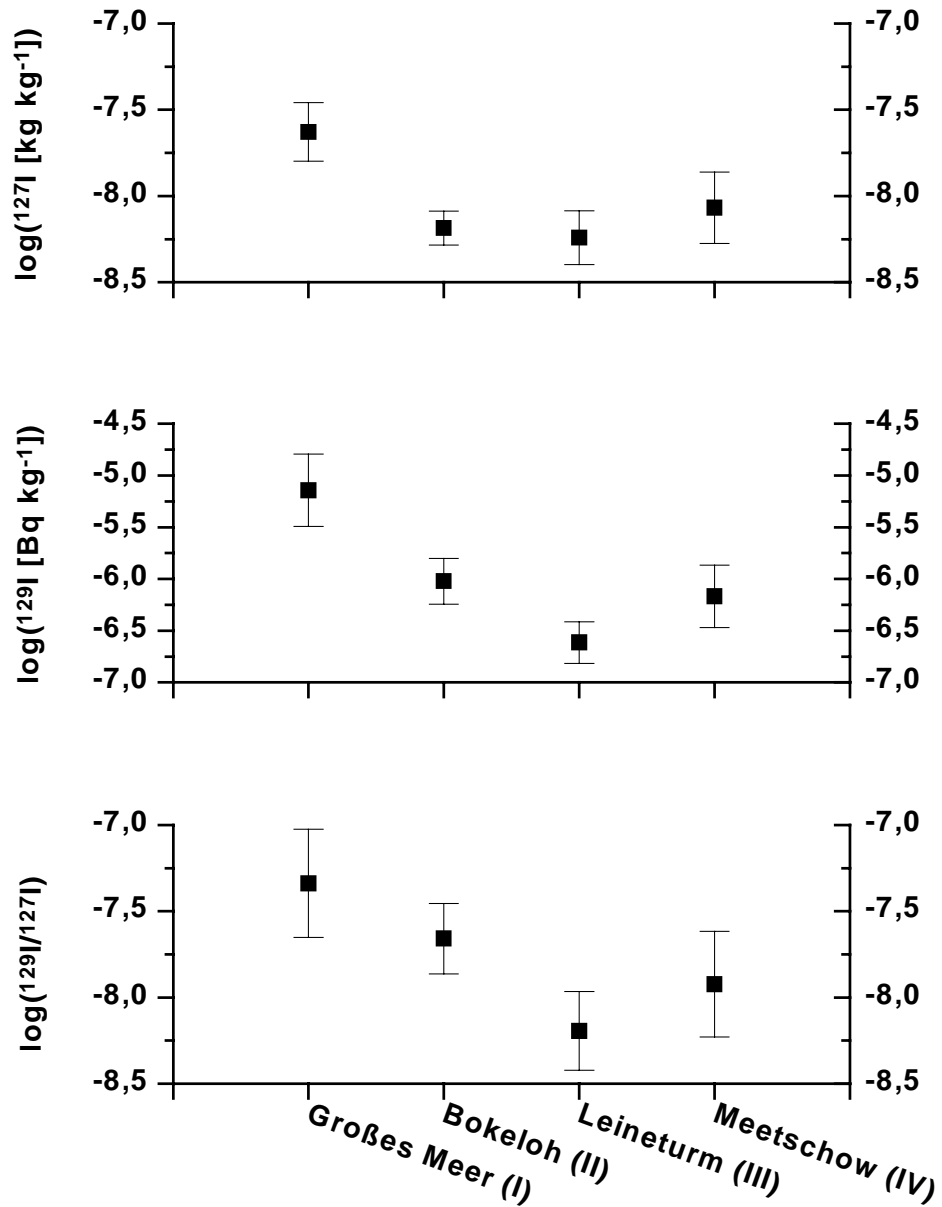


Abb. 22: Geometrische Mittelwerte für den Zeitraum 1997 bis einschließlich 1999 von ^{127}I , ^{129}I und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ im Oberflächenwasser aus vierteljährlichen Einzelproben mit Angabe einer Standardabweichung der natürlichen Schwankung der Einzelwerte, graphisch dargestellt nach logarithmischer Transformation der Daten. Man beachte die Anmerkung zu Abb. 16, S. 119.

Tab. 39 gibt die jährlichen geometrischen Mittelwerte der einzelnen Probennahmeorte für den Zeitraum Anfang von 1997 bis Ende 1999 wieder. Die Verteilung der Messwerte über die drei Jahre sind in Abb. 22 dargestellt.

Beim Vergleich der ^{127}I -Gehalte der einzelnen Messstationen fällt im Vergleich zu den Regenproben nach Tab. 33, S. 118, und Abb. 16, S. 119, Folgendes auf: Zum einen liegen die Gehalte der Oberflächenwasser etwa um ein Fünffaches über denen der Niederschlagsproben, zum anderen findet man für beide Probenmatrices einen deutlichen Unterschied zwischen dem Wert in Gebiet I und denen in den übrigen Gebieten. Dahingegen unterschreiten die ^{129}I -Konzentrationen um bis zu eine und die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse der Oberflächengewässer um bis zu zwei Größenordnungen die des Regens. Bei den Isotopenverhältnissen unterscheiden sich die einzelnen Proben auch deutlicher untereinander als bei den Niederschlagsproben. Um diese Phänomene verstehen zu können muss man sich die Prozesse zur Entstehung von Oberflächenwasser vor Augen führen (Abb. 23).

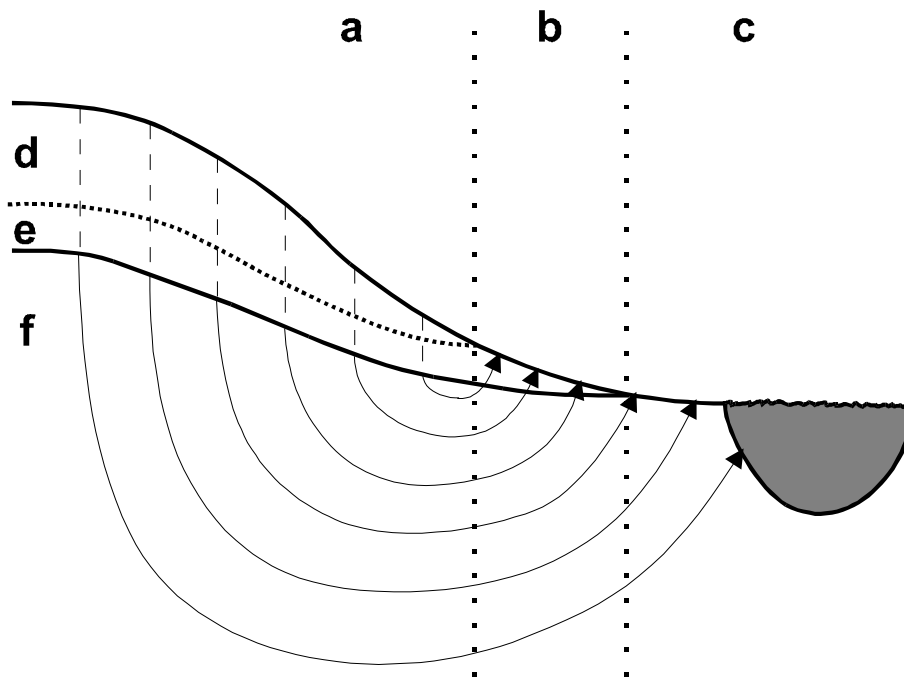


Abb. 23: Prinzipielles Abflussmodell durch ein Landschaftsprofil: a Bereich der Grundwasserneubildung, b Übergangsbereich, c Bereich des Grundwasseraustritts, d ungesättigte Zone, e Kapillarraum, f Grundwasserraum. Nach Falkenmark und Allard [173], Begriffe entsprechend DIN 4049 Teil 3 [149].

In den höher gelegenen Abschnitten des Einzugsgebietes eines oberirdischen Gewässers sickert Niederschlagswasser in den Boden ein und bildet teils oberflächennahes Grundwasser, teils verdunstet es wieder. In den tiefer gelegenen Abschnitten tritt dieses Grundwasser wieder zu Tage und vermischt sich mit neuem Niederschlagswasser. Somit lässt sich das Einzugsgebiet in drei Bereiche teilen: In den der ständigen Grundwasserneubildung, in den

des ständigen Grundwasseraustritts und in den aufgrund des Grundwasserspiegels zwischen diesen Charakteristika wechselnden Bereich. Der unterirdische Abfluss kann mit dem Bild wohlgeordneter Bündel von Röhren beschrieben werden. Die Zeit vom Eintritt bis zum Austritt des Niederschlagswassers nennt man Verweilzeit. In homogenen Grundwasserleitern ist diese Zeit proportional zur Wegstrecke des Wassers und kann die Spanne weniger Wochen bis einiger Jahrzehnte umfassen. Niederschlag, der im Bereich des Grundwasseraustritts fällt, gelangt als sogenannter Oberflächenabfluss oder Direktabfluss zum oberirdischen Gewässer. Dieser Begriff ist irreführend, da es sich hier nicht um einen Transport wie über eine Regenrinne handeln, sondern auch hier eine Wechselwirkung mit der gesättigten Zone des Bodens stattfinden kann [173].

Mithilfe radioaktiver Tracer, vor allem des Tritiums, kann eine Altersstruktur des Wassers und somit eine Verweilzeitverteilung ermittelt werden. Dabei ergibt sich in einfachen Modellrechnungen eine mittlere Verweilzeit, in aufwendigeren Rechnungen erreicht man eine Klassifizierung unterschiedlicher Abflusskomponenten inklusive des Oberflächenabflusses. Für den Wernersbach im Erzgebirge wurde von Schwarze et al. ein Anteil des Direktabflusses von 13 % bestimmt neben dreier unterirdischer Abflusskomponenten mit einer Verweilzeit von bis zu 38 Jahren [174]. In einem moorreichen Einzugsgebiet in Schottland hingegen schien nahezu alles Wasser den Boden passiert zu haben [173]. Neben Morphologie und Geologie einer Landschaft beeinflussen auch klimatische Faktoren die Verweilzeitverteilung: So fand man bei der Betrachtung der Schneeschmelze in Estland einen deutlich erhöhten Oberflächenabfluss nach kalten Wintern, was zu einem wirklichen „Abfluss auf der Oberfläche“ des gefrorenen Bodens geführt hat [175].

Für stehende und fließende Gewässer müssen noch folgende Aspekte beachtet werden:

- In Seen ab einer Tiefe von einigen Metern beobachtet man im Sommer die Ausbildung eines Temperaturgradienten (Thermokline), die eine wärmere Oberflächenwasserschicht (Epilimnion) von einer kühleren Tiefenwasserschicht (Hypolimnion) trennt. Dabei entstehen oben aerobe und unten anaerobe Bedingungen, die zu unterschiedlichem chemischen Verhalten einzelner Bestandteile des Wassers führen können. Betroffen ist davon vor allem die Sedimentation anorganischer Ionen sowie auch deren Remobilisierung aus den Sedimenten. Als konservativ werden Stoffe bezeichnet, die sich in Epilimnion und Hypolimnion gleich verhalten [176]. Für Iod hat sich gezeigt, dass im Hypolimnion eine Re-

duktion von Iodat zu Iodid und eine Freisetzung von partikulärem Iod stattfindet, die sich bei der Durchmischung der Seewassers im Herbst auch an der Wasseroberfläche bemerkbar macht [177].

- Nur ein sehr kleiner Anteil von unter 0,5 % des Flusswassers war ursprünglich Tiefen Grundwasser, der übrige Teil ist auf Niederschläge zurückzuführen [178]. Der Einfluss des Quellwassers ist bereits nach einer Fließstrecke von wenigen Kilometern nicht mehr relevant.

Auf der Basis der vorhergehenden Beschreibungen lassen sich die Daten aus Tab. 39 und Abb. 22 interpretieren. Wenn für ^{127}I von einem Gleichgewichtszustand beim Transfer zwischen den einzelnen Umweltkompartimenten ausgegangen werden kann, muss der atmosphärische Eintrag auf die Landfläche dem Austrag über fließende Gewässer zum Meer entsprechen [6]. Dabei sind nach Kocher Austauschvorgänge mit der terrestrischen Biosphäre, der Bodenschicht, der oberflächennahen und der tiefen unterirdischen Schicht zu berücksichtigen [7]. Trotzdem stimmen auch in diesem Modell der atmosphärische Eintrag mit der Summe des über Oberflächenabfluss ins Meer gelangenden Iods überein, wenn man einen 1%igen Verlust vom Gesamtumsatz durch Evaporation aus der terrestrischen Biosphäre in die Atmosphäre vernachlässigt. Das heißt, es gibt auf lange Sicht keine Quellen oder Senken des Iods bei der Transformation vom nassen und trockenen Niederschlag zu Flusswasser. Der jährlichen Deposition von $3,6 \text{ mg m}^{-2}$, berechnet aus dem Mittelwert der Depositionen der Bestandsniederschläge nach Tab. 35, S. 127, steht ein jährlicher flächenbezogener Austrag von $2,5 \text{ mg m}^{-2}$ gegenüber, ermittelt aus der jährlichen Abflusshöhe von 340 mm für die alten Bundesländer nach Larcher [179] und dem mittleren Iodgehalt in Oberflächenwasser nach Tab. 39 für die Gebiete II-IV. Dabei wurde vereinfachend angenommen, dass der Iodgehalt des oberflächlichen Grundwassers dem der Oberflächenwasser identisch ist, denn die in dieser Arbeit gemessenen wenigen Grundwasserproben erlauben keine Aussage über einen repräsentativen Iodgehalt in niedersächsischen Grundwässern. Korrekt betrachtet unterteilt sich die jährliche Abflusshöhe zu 87 % in oberflächlichen und 13 % unterirdischen Rückfluss [179]. Der ermittelte Eintrag ist nahezu 50 % höher als der Austrag. Das mag darin begründet sein, dass die Depositionsbestimmung aus dem Bestandsniederschlag die tatsächliche Iodzufuhr überschätzt. Eine fundierte Aussage kann wegen der kleinen Probenzahl dieser Arbeit allerdings nicht getroffen werden.

Die Messstation für das Oberflächenwasser des Gebietes I, das Große Meer bei Em-
den, bedarf einer getrennten Betrachtung. Die hier gemessenen Iodkonzentrationen reichen
mit mehreren Einzelwerten oberhalb von $40 \mu\text{g kg}^{-1}$ an Meerwasserproben heran. Das liegt in
Folgendem begründet [180]:

- Durch künstliche Entwässerung liegt die Wasseroberfläche bei NN $-1,4$ m. Die durch-
schnittliche Wassertiefe beträgt 80 cm. Damit weist das Große Meer eine bezogen auf das
Wasservolumen große Oberfläche auf.
- Es gibt keine durch ein Sohlgefälle vorgegebene Fließrichtung der ins Große Meer
mündenden Bäche. Die Entwässerung erfolgt über das Kurze Tief und das Knockster Tief
zur Ems und zur Nordsee diskontinuierlich in Abhängigkeit vom Außenwasserstand. Um-
gekehrte Wasserbewegungen sind aber ebenfalls möglich.
- Vor allem im Sommer steigen die Salzgehalte um bis zu eine Größenordnung über die für
Süßwasserseen mittleren Werte an. Für den Einstrom des Salzwassers ist eine hohe Was-
serverdunstung und eine dadurch bewirkte Fließrichtung ins Große Meer verantwortlich,
die vom landeinwärts wehenden Wind unterstützt wird.
- Während im Winter für Süßwasserseen typisch vor allem Calcium- und Hydrogencarbo-
nationen dominieren, findet man im Sommer vor allem Natrium- und Chloridionen, die
eine marine Herkunft des Salzwassers anzeigen.

Der direkte Zufluss von Meerwasser ist am gegenüber den anderen Oberflächenge-
wässern dieser Arbeit erhöhten $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis des Großen Meeres sichtbar. Der hohe
 ^{127}I -Gehalt muss allerdings überwiegend in einer erhöhten Verdunstung ohne Frischwasserzu-
fluss begründet sein, da sonst das Isotopenverhältnis um etwa eine Größenordnung höher
liegen sollte als es gemessen wurde. Sowohl ^{127}I -Gehalt als auch $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis zeigen im
III. Quartal maximale Werte, was die erhöhte Verdunstung wie den Zufluss von Nordseewas-
ser im Sommer unterstreicht. Diese Probe wird mit den hier dargelegten Besonderheiten als
nicht repräsentativ angesehen und in der weiteren Diskussion nicht weiter berücksichtigt.

Die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse differieren bei den Oberflächenwasserproben der Gebie-
te II-IV stärker als bei den Regenproben. So liegt bei der ersten Probenmatrix ein Faktor von
 $3,6$ zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Mittelwert über die gesamte Untersuchungs-
zeit, bei der zweiten allerdings nur von $1,7$. Dabei wird zwar der höchste Wert jeweils im

Gebiet II, der niedrigste aber nicht stationär in einem Gebiet gefunden, sondern im Gebiet III für die Oberflächenwasser- und im Gebiet IV für die Niederschlagsproben. Hierbei scheinen unterschiedliche mittlere Verweilzeiten von ^{129}I in den einzelnen Einzugsgebieten bis zur Probennahmestelle eine Rolle zu spielen. Neben der Strecke des Niederschlagswassers durch das Erdreich nach Abb. 23, S. 142, und der Wasserleitfähigkeit des jeweiligen Bodens und Gesteins, welche in der Summe durch Tritiummessungen ermittelt werden können, ermöglicht eine Verweilzeitbestimmung mit $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ eine zusätzliche Abschätzung vor allem des organischen Anteils, aber auch des Metalloxidgehaltes des Untergrundes, denn durch diese Parameter wird eine Retention des Iods gegenüber Tritium beeinflusst [8, 181]. Eine tieferegehende Betrachtung erfolgt in Kap. 8.3.3.

8.3.2 Zeitabhängigkeit

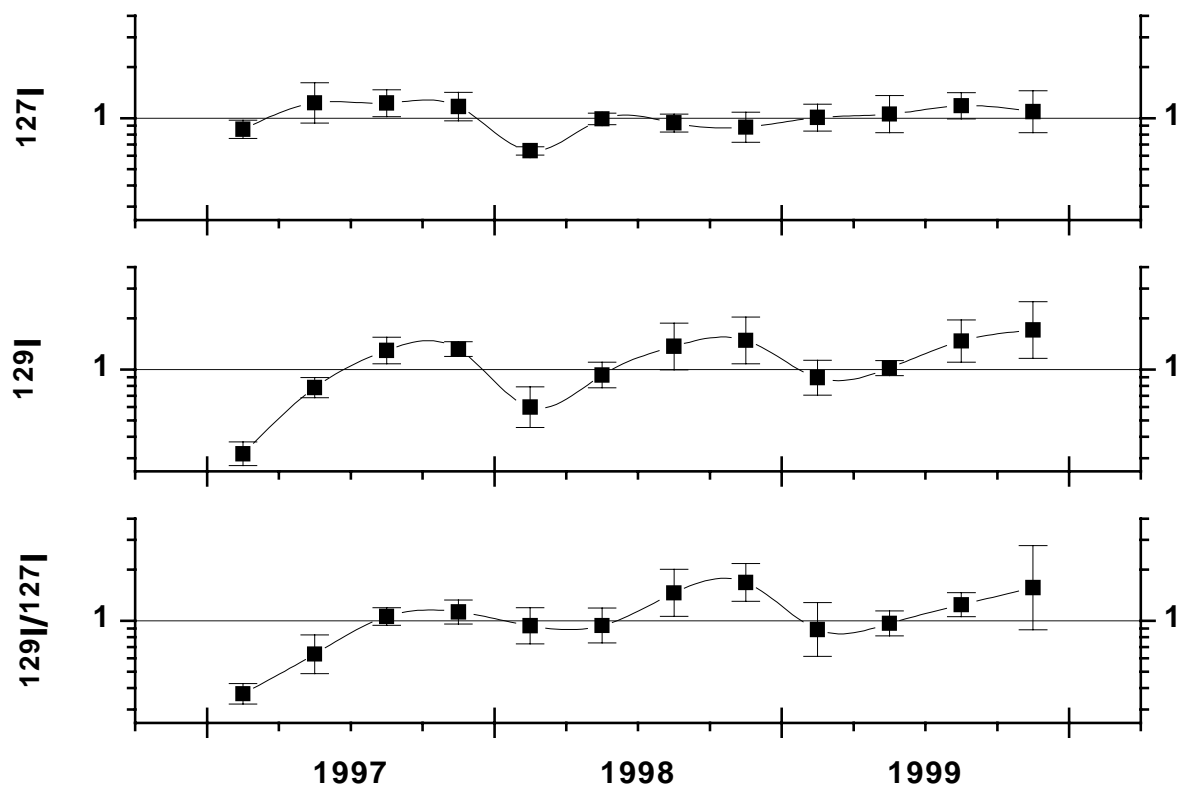


Abb. 24: ^{127}I - und ^{129}I -Gehalt sowie $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis von Oberflächenwasser bezogen auf die dreijährigen Mittelwerte jeder Messstation nach logarithmischer Transformation mit Angabe einer Standardabweichung [113]. Man beachte die logarithmische Skalierung der Ordinaten.

Abb. 24 präsentiert die Daten analog zu Abb. 18, S. 129, als Funktion der Zeit. Beim Oberflächenwasser zeigt sich eine deutliche saisonale Abhängigkeit der Messreihe im Gegensatz zu den Niederschlagsproben (Abb. 18). Für ^{129}I sind die Werte jeweils im III. und IV. Quartal erhöht, gegenüber dem I. und II. Quartal im Durchschnitt etwa um einen Faktor 1,7; dies schlägt sich auch im $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis nieder, da die ^{127}I -Konzentrationen keinem signifikanten Verlauf folgen. Weiterhin ist auch ein Anstieg über den Zeitraum der Untersuchung erkennbar: Aus der linearen Regression ergibt sich eine jährliche Zunahme von 29 % für ^{129}I und von 27 % für das Atomverhältnis. Dahingegen resultiert für ^{127}I ein zu vernachlässigender Zuwachs von einem Prozent, was auch dem Modell entspricht, wenn man für das gesamte Iod von einem Gleichgewichtszustand zwischen den einzelnen Umweltkompartimenten ausgeht.

Der Anstieg des ^{129}I -Gehaltes und somit des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses ist auf das um die mittlere Verweilzeit verzögerte Signal des ^{129}I -Eintrags über den Niederschlag zurückzuführen (s. Abb. 23). Die Erklärung der Saisonalität fällt dahingegen schwerer. Der beobachtete Effekt kann nur aus einer temporär veränderlichen Verweilzeit des Iods folgen, nicht aber aus einer gesteigerten Iodemission, z.B. durch Evaporation aus der Humusschicht des Bodens während der heißeren Sommermonate, denn der Jahresgang ist nur bei ^{129}I , nicht aber bei ^{127}I sichtbar. Ein solches Phänomen könnte z.B. das im vorigen Kapitel geschilderte direkte Abfließen der Schneeschmelze auf einem gefrorenen Erdreich nach Vasilyev sein [175], doch dann sollte man eine erhöhte ^{129}I -Konzentration im ersten Quartal erwarten. Am plausibelsten erscheint die Interpretation von Neal et al., nach der von organischer Materie adsorbiertes Iod während des Herbstes zum Zeitpunkt biologischer Zersetzungsprozesse schlagartig freigesetzt und von zu dieser Zeit üblichen Stürmen verweht wird [152]. Diese Autoren hatten auch eine Saisonalität des gesamten Iods beobachtet, dabei aber wöchentliche Probennahmen vorgenommen und nicht bloß vierteljährliche wie hier. Für diese Arbeit ist konkret denkbar, dass im Herbst zu Boden fallende Blätter samt der darauf adsorbierten Aerosole, die im Unterschied von Freiland- und Bestandsniederschlag sichtbar werden (Kap. 8.2.1), direkt ins Flusswasser gelangen. Das mag bei der Größe der jeweiligen Einzugsgebiete im Vergleich zu der Wasseroberfläche des Flusses ein wenig wahrscheinlicher Prozess sein, der sich aber bei den großen Unterschieden im Isotopenverhältnis zwischen Niederschlag und Oberflächenwasser bemerkbar macht. Rechnerisch wird das erhöhte Isotopenverhältnis im Herbst schon bei einem zusätzlichen Iodanteil von ungefähr 1 % erreicht, wenn dieses Iod das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis des Niederschlages, also eine zu vernachlässigende Verweilzeit aufweist.

8.3.3 Vergleichsdaten

Tab. 40: Vergleich der Ergebnisse der Flusswasserproben dieser Arbeit mit Literaturdaten. Die angegebenen Spannen repräsentieren jeweils minimale und maximale Einzelwerte aus *n* Messungen.

<i>Ort</i>	<i>Jahr</i>	<i>n</i>	¹²⁷ I [μg kg ⁻¹]	¹²⁹ I [μBq kg ⁻¹]	¹²⁷ I/ ¹²⁹ I [10 ⁻¹⁰]	<i>Datenquelle</i>
3 Flüsse, Niedersachsen	1997–9	34	3,9–19	0,07–3,3	17–550	Diese Arbeit
3 Flüsse, Schweiz	~1996	3	1,5–4	0,5–3,5	180–3600	[16]
Fyris (Fluss), Mittelschweden	1998	20	–	0,3–0,7	–	[166]
16 Seen, Mittelschweden	1998	57	–	0,3–2,1	–	[182]
6 Seen, Norditalien	1998	10	–	0,03–2,5	–	[165, 182]
West Valley, N. Y., USA	1993–4	17	<0,1–0,4	0,3–190	200–720 000	[24]
Große Seen, USA/Kanada	1993–4	10	<0,1–1,3	0,03–0,16	20–200	[24]

Beim Vergleich der Oberflächengewässer dieser Arbeit nach Tab. 39 mit den Daten anderer Autoren nach Tab. 40 unter Berücksichtigung der Niederschlagsresultate nach Tab. 37, S. 133, fällt auf, dass zwar Niedersachsen die höchsten ¹²⁹I/¹²⁷I-Verhältnisse im Regen, nicht aber im Oberflächenwasser aufweist. So kann man in erster Näherung ein identisches Isotopenverhältnis in Niedersachsen und in der Schweiz für die Niederschlagsproben erkennen, die untersuchten schweizerischen Flüsse zeigen aber ein um etwa eine Größenordnung höheres Verhältnis als die niedersächsischen. Ein ähnliches Bild ergibt sich beim Vergleich der ¹²⁹I-Konzentrationen in den niedersächsischen mit den schwedischen und italienischen Proben, in denen kein ¹²⁷I gemessen wurde und somit kein ¹²⁹I/¹²⁷I-Verhältnis

angegeben werden kann. Auch hier liegen die niedersächsischen Oberflächengewässer relativ niedrig, wenn man den ^{129}I -Eintrag für die jeweiligen Regionen nach Abb. 19, S. 134, beachtet.

Das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis im Oberflächenwasser hängt zum einen vom atmosphärischen ^{129}I Eintrag, zum anderen von der mittleren Verweilzeit des Iods im Einzugsgebiet ab. Mit der Kenntnis der ^{129}I -Deposition für ein Gebiet kann man somit die dortige mittlere Verweilzeit des Iods abschätzen unter der Zuhilfenahme eines geeigneten Fließmodells. Die in der Hydrologie gängigsten Modelle sind das Exponential- und das Dispersionsmodell [172, 174]. Das erste findet Anwendung vor allem für Gebiete direkten Eintrags, das zweite für Gebiete des unterirdischen Transportes ohne unmittelbaren Eintrag. Für die Modellierung eines Oberflächengewässers kann das Exponentialmodell eigentlich nur für den Direktabfluss, nicht aber für den Grundwasseranteil mit größerer Verweilzeit angewandt werden, da es - anders als das Dispersionsmodell - keinen verzögerten Eintrag berücksichtigt [172]. Trotzdem haben Schwarze et al. das Exponentialmodell auch zur Bestimmung der Altersstruktur des Abflusses in kleinen Einzugsgebieten eingesetzt [174].

Nach dem in Kap. 8.2.4 dargestellten einfachen Exponentialmodell mit den dort gegebenen Parametern resultieren für diese Arbeit aus den jährlichen Mittelwerten nach Tab. 39 mittlere Verweilzeiten τ auf der Basis des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses von 370 ± 40 , 1300 ± 200 bzw. 660 ± 230 a für die Oberflächengewässer der Gebiete II-IV. Diese Werte sind etwas kleiner als die von Kocher sowie von Fabryka-Martin et al. für den oberen Boden mit 3700-3800 a abgeschätzten [5, 7], aber dennoch groß genug um nahezu legen, dass annähernd noch kein in den letzten 15 Jahren mit dem Niederschlag auf das Einzugsgebiet deponiertes Iod die untersuchten Flüsse erreicht hat, sondern dass lediglich der direkt in das Flusswasser gefallene Regen zur Erhöhung des Isotopenverhältnisses beigetragen hat. Dieser direkte Pfad erklärt auch den Unterschied zu den Modellwerten von Kocher und Fabryka-Martin et al., denn diese Autoren haben Boden betrachtet und kein Oberflächengewässer, bei der es eine - wenn auch kleine - zusätzliche Komponente mit einer sehr kurzen partiellen Verweilzeit gibt.

Aus den oben beschriebenen Beobachtungen lässt sich schließen, dass die mittlere Verweilzeit der niedersächsischen Oberflächengewässer für Iod größer ist als in den Vergleichsgebieten. Die größere mittlere Verweilzeit resultiert entweder aus einer längeren

Wegstrecke des Iods vom Ort des Niederschlages zum Probennahmeort oder aus einer stärkeren Retention des Iods bei vergleichbaren Wegstrecken. Ersteres kann man nach DIN 4049 Teil 3 aus dem Quotienten der Summe aller Flusslängen l_F durch die Fläche des Einzugsgebiets A_E , der sogenannten Flussdichte d_F , überprüfen [149]. Letzteres wird vor allem vom organischen Anteil des Bodens, aber auch vom Eisen- und Manganoxidgehalt des Bodens und des Gesteinskörpers bestimmt [8, 181]. Es sind zwar keine dieser Parameter bekannt, aber es lassen sich für Europa folgende Aussagen treffen:

- Die Fläche des Einzugsgebietes sinkt mit der sich verändernden Geländemorphologie vom Meeresspiegel übers Mittel- zum Hochgebirge, während gleichzeitig i.d.R. die Niederschlags- und somit die Abflussmengen steigen, was zu einem vermehrten Direktabfluss und einer hohen Flussdichte vor allem im Hochgebirge führt.
- Die Vegetation und damit auch der organische Bestandteil des Bodens nimmt in Europa von Süd nach Nord und mit der Höhe über Meeresspiegel ab.

Es sind also kürzere mittlere Verweilzeiten des Iods in höheren Lagen und in Nordeuropa zu erwarten. Dieses spiegelt sich in den oben dargestellten Ergebnissen wider: Die drei schweizerischen Flüsse (Glatt bei Zürich sowie Rhein und Rhône unbekanntem Orte) durchfließen Mittel- und Hochgebirgsterrain im Gegensatz zum Norddeutschen Flachland, das die Oberflächengewässer dieser Arbeit charakterisiert. Buraglio et al. haben zudem bei der Untersuchung der Seen in Norditalien eine Abhängigkeit des ^{129}I -Gehaltes von der Höhenlage beobachtet [165, 182]. Die kürzeren mittleren Verweilzeiten in Schweden werden von der kargen Vegetation bestimmt. Genauere Aussagen sind mit den vorliegenden Daten nicht möglich. Insbesondere könnten Tritiumwerte der einzelnen Oberflächenwasserproben zusätzliche Informationen liefern, denn Tritium sollte als konservativer Tracer zwar den Einfluss unterschiedlicher Wegstrecken, nicht aber den geochemischen Parameter wie des organischen Anteils des Bodens beschreiben, so dass Letzteres aus dem Unterschied von mittleren ^3H - mit ^{129}I -Verweilzeiten ermittelt werden kann.

Die amerikanischen Oberflächengewässer aus Tab. 40 fallen aus diesem Zusammenhang heraus. Die Gegend von West Valley wird von der dort ansässigen, inzwischen stillgelegten Wiederaufbereitungsanlage geprägt, deren Emissionen zwar global gegen die der europäischen Anlagen vernachlässigbar sind, die aber lokal maximale $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse von nahezu $1 \cdot 10^{-4}$ hervorruft [24]. Da diese Gegend über die Großen Seen in den Atlantik

entwässert wird, können deren Werte, die mit denen der niedersächsischen Oberflächengewässer vergleichbar sind, letztlich von der stillgelegten Wiederaufbereitungsanlage beeinflusst sein. Das zeigt, dass bei Oberflächenwasserproben stärker lokale Emittenten beachtet werden müssen als bei Niederschlagsproben, da die Atmosphäre über weitreichende Austauschprozesse lokale Spitzen auszugleichen vermag.

8.4 Ergebnisse der Grundwasserproben

Tab. 41: Geometrische Mittelwerte von ^{127}I , ^{129}I und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ im Grundwasser aus halbjährlichen Einzelproben für den Zeitraum von Anfang 1997 bis Mitte 1999 mit Angabe einer Standardabweichung der natürlichen Schwankung der Einzelwerte.

<i>Gebiet</i>	<i>Jahr</i>	^{127}I [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	^{129}I [pg kg^{-1}]	^{129}I [$\mu\text{Bq kg}^{-1}$]	^{129}I [10^8 kg^{-1}]	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ [10^{-10}]
I	1997-9	$4,2 \cdot 1,30^{\pm 1}$	$0,043 \cdot 1,39^{\pm 1}$	0,28	2,1	$100 \cdot 1,54^{\pm 1}$
II	1997-9	$3,9 \cdot 1,26^{\pm 1}$	$0,086 \cdot 2,66^{\pm 1}$	0,56	4,1	$220 \cdot 1,56^{\pm 1}$
III	1997-9	$1,8 \cdot 4,24^{\pm 1}$	$0,0056 \cdot 2,39^{\pm 1}$	0,038	0,28	$30 \cdot 1,92^{\pm 1}$
IV	1997-9	$5,0 \cdot 1,21^{\pm 1}$	$0,0010 \cdot 5,78^{\pm 1}$	0,0065	0,047	$2,0 \cdot 5,83^{\pm 1}$

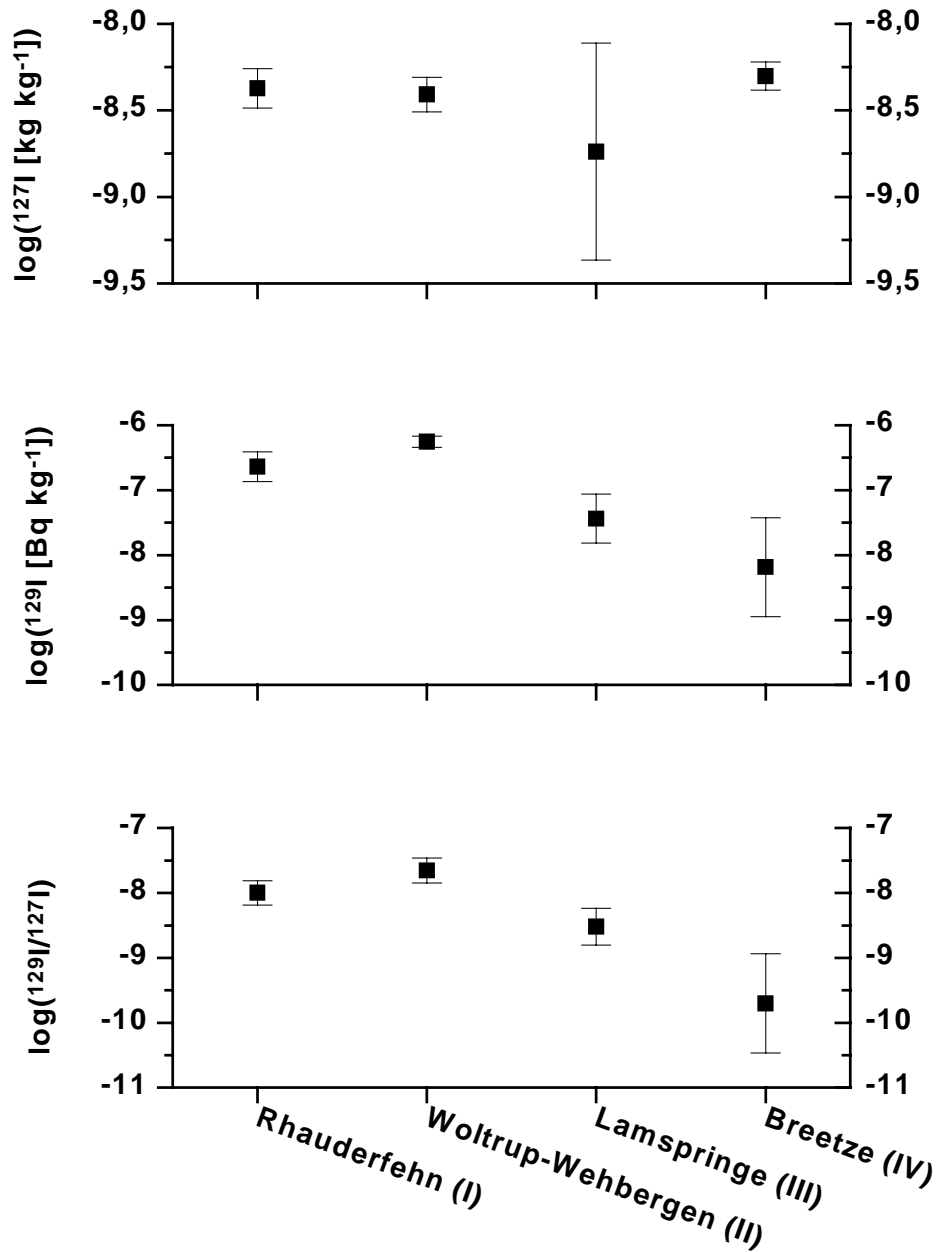


Abb. 25: Geometrische Mittelwerte für den Zeitraum Anfang 1997 bis Mitte 1999 von ^{127}I , ^{129}I und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ im Grundwasser aus halbjährlichen Einzelproben mit Angabe einer Standardabweichung der natürlichen Schwankung der Einzelwerte, graphisch dargestellt nach logarithmischer Transformation der Daten. Man beachte die Anmerkung zu Abb. 16, S. 119.

Tab. 41 und Abb. 25 stellen die Ergebnisse der untersuchten Grundwasserproben dar. Wegen der geringen Probenzahl wird in Tab. 41 auf eine jährliche Auflistung der Daten verzichtet. Eine Bewertung der Resultate der Grundwasserproben soll zum einen untereinander, aber auch im Vergleich mit den Ergebnissen der Oberflächenwasserproben nach Tab. 39, S. 140, erfolgen.

Die untersuchten Grundwässer sind oberflächennah, die jeweiligen Infiltrationstiefen liegen zwischen drei und zehn Metern, vgl. Tab. 32, S. 117. Die ^{127}I -Gehalte sind im Mittel an den vier Messstellen sehr ähnlich, wenn auch die Einzelwerte in Lamspringe, Gebiet III, sehr stark schwanken. Der Gesamtmittelwert der Grundwasserproben von $4,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ bleibt unter dem der Oberflächenwasserproben von $7,3 \mu\text{g kg}^{-1}$. Dabei wurde das von der Nordsee beeinflusste Große Meer nicht mit einbezogen. Nach dem in Kap. 8.3.1 vorgestellten Abflussmodell sollten Oberflächengewässer und oberflächennahe Grundwässer einen gleichen Iodgehalt aufweisen unter der Annahme eines dynamischen Gleichgewichts zwischen den Umweltkompartimenten für ^{127}I . Der beobachtete Unterschied ist als nicht repräsentativ anzusehen. Vor allem die wenigen Messstellen für Grundwasserproben lassen keine allgemeingültige Aussage zu.

Auffällig ist in diesem Vergleich der Oberflächen- mit den Grundwasserproben des Gebietes I, dass für letztere kein direkter mariner Einfluss festgestellt werden kann. Der Probennahmeort Rhaudefehn ist mit 30 km zum Dollard etwa gleich weit von der Küste entfernt wie das Große Meer, doch es besteht keine bedeutende Grundwasserverbindung zur See mit landeinwärts gerichteter Fließrichtung, wie der Vergleich der Grundwasser der Gebiete I und II hinsichtlich des ^{127}I -Gehaltes und des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses zeigt. Dies ist deshalb erstaunlich, weil die Leda den Raum Rhaudefehn über ein weitverzweigtes Netz von Gräben und Bächen entwässert und in die tidebeeinflusste Untere Ems mündet; dabei prägen die Gezeiten das Abflussverhalten der Leda bis weit in den Flusslauf hinein [183]. Diese Gegebenheiten an der Erdoberfläche scheinen sich nicht auf die Strömungen des Grundwassers auszuwirken.

Bei der Betrachtung der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse fällt die große Spanne zwischen den einzelnen Messstationen auf, die zwei Größenordnungen umfasst. Dabei lassen sich die Werte für die beiden Standorte mit den höheren Werten, Woltrup-Wehbergen (Gebiet II) und Rhaudefehn (Gebiet I) mit den Isotopenverhältnissen der Oberflächenwasser vergleichen. Hier finden sich die höchsten Werte, wenn man das Große Meer ausnimmt, in der Hase bei Bokeloh (Gebiet II) und in der Seege bei Meetschow (Gebiet IV). Alle diese vier Wässer weisen im Mittel ein Atomverhältnis von $(1-2,3) \cdot 10^{-8}$ auf. Auch wenn man nur Oberflächengewässer und Grundwässer desselben Einzugsgebietes in unmittelbarer Nähe in Beziehung setzen darf [16, 174], kann man doch vermuten, dass diese beiden Grundwässer eine vergleichbare mittlere Verweilzeit wie ein typisches niedersächsisches Oberflächengewässer

haben. Tatsächlich befinden sich die Brunnen Rhaudefehn und Woltrup-Wehbergen in Gegenden des Grundwasseraustritts (vgl. Abb. 23, S. 142); sie werden in der niedersächsischen Entwässerungskarte als Gebiete zu hohem Grundwassers charakterisiert [184]. Nach dem in Kap. 8.2.4 dargestellten einfachen Exponentialmodell mit den dort gegebenen Parametern resultieren aus den Einzeldaten nach Anhang A mittlere Verweilzeiten τ auf der Basis des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses von 820 ± 210 , bzw. 380 ± 90 a für diese Brunnen der Gebiete I und II.

Für das Gebiet III kann man keine eindeutige Aussage treffen. Zwar weist das untersuchte Grundwasser Lamspringe mit $3 \cdot 10^{-9}$ ein geringeres Isotopenverhältnis als die der Gebiete I und II auf, aber das entsprechende Oberflächengewässer der Leine am Leineturm zeigt mit $6 \cdot 10^{-9}$ ebenfalls ein niedriges $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis. Somit kann man eine größere mittlere Verweilzeit für das Grundwasser von 2700 ± 1100 a errechnen, aber ein direkter Vergleich ist hier nicht möglich, denn die Gegend von Lamspringe wird nicht direkt von der Leine, sondern über die Lamme und die Innerste entwässert. Ein anderes Bild ergibt sich für den Brunnen Breetze (Gebiet IV): Hier stehen ein Atomverhältnis von $2 \cdot 10^{-10}$ und eine Verweilzeit von 29000 ± 19000 a im Grundwasser Werten von $1,2 \cdot 10^{-8}$, bzw. 520 ± 130 a im Oberflächenwasser gegenüber. Diese größere mittlere Verweilzeit kann dadurch begründet sein, dass im Bereich des Brunnens der Grundwasserraum von einem Grundwasserhemmer, z.B. einer Tonschicht, überdeckt und somit eine vertikale Infiltration von Regenwasser unterbunden ist, die die Komponente mit der geringsten mittleren Verweilzeit darstellt. Die verbleibenden horizontalen Grundwasserströme sind älter, was zu einem niedrigeren $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis in diesem Grundwasser führt. Somit läge ein gespanntes Grundwasser vor, womit nach Zuber die Voraussetzungen für die Gültigkeit des Exponentialmodells nicht mehr gegeben sind [172]. Die hier bestimmte mittlere Verweilzeit von 29000 ± 19000 a ist daher lediglich ein Anhaltswert.

Die genauen geologischen Gegebenheiten im Bereich des Brunnens Breetze sind nicht bekannt. Einen Hinweis zu der These der hemmenden Schicht kann Abb. 26 geben.

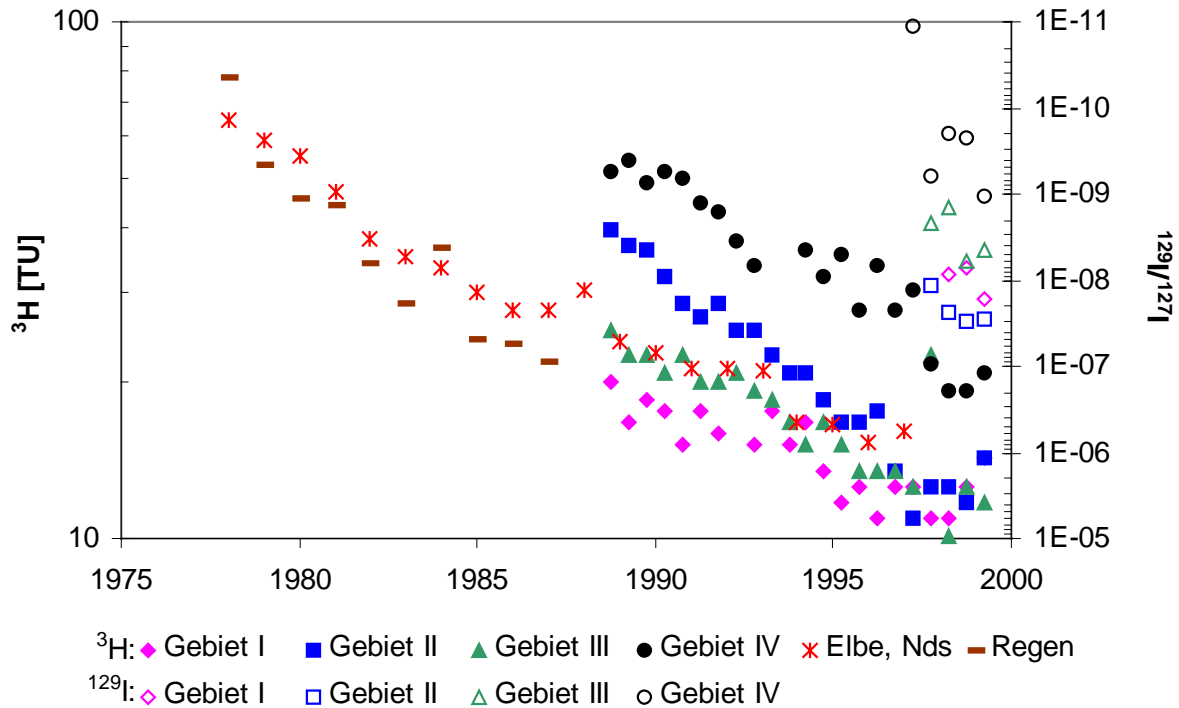


Abb. 26: Vergleich der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ - und der $^3\text{H}/^1\text{H}$ -Verhältnisse der Grundwässer dieser Arbeit mit dem mittleren Tritiumgehalt der Elbe ($n = 9$) [185] und des Regens ($n = 2$) [186] in Niedersachsen. Die Ergebnisse der Tritiummessungen der Grundwässer wurden freundlicherweise vom NLÖ zur Verfügung gestellt [153]. 1 TU ^3H entspricht einem $^3\text{H}/^1\text{H}$ -Verhältnis von $1 \cdot 10^{-18}$.

In Abb. 26 werden Tritium- mit ^{129}I -Werten verglichen. Dabei sind die gegenläufigen Ordinaten zu beachten, die sich darin begründen, dass das Tritium-Maximum in den oberirdischen Umweltkompartimenten Anfang der 60er Jahre vorlag, während es beim ^{129}I derzeit noch nicht erreicht ist. Somit bedeutet ein höheres, über die Zeit sinkendes $^3\text{H}/^1\text{H}$ -Verhältnis ein größeres Alter, was beim ^{129}I aber durch ein niedrigeres, ansteigendes $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis angezeigt wird.

Man erkennt, dass das Oberflächengewässer Elbe den jeweiligen Tritiumwert des Niederschlags mit einigen Jahren Verzögerung erreicht. Das Grundwasser des Gebietes I aus Rhauderfehn scheint dem Verlauf des Niederschlags zu folgen, was einem überwiegenden direkten Abfluss entspricht. Für die Grundwässer der Gebiete II und III, Woltrup-Wehbergen und Lamspringe, beobachtet man mit der Elbe vergleichbare mittlere Verweilzeiten, für Woltrup-Wehbergen aber erst ab Mitte der 90er Jahre. Dem stehen die Ergebnisse des Brunnens Breetze aus Gebiet IV gegenüber, die mit etwa 19 a eine deutlich erhöhte mittlere Verweilzeit aus den Tritiumdaten erkennen lassen. Das unterstützt die oben aufgestellte

These, dass möglicherweise ein Grundwasserhemmer den Grundwasserraum im Bereich des Brunnens überdeckt.

Zwar kann man Parallelen zwischen den Tritium- und den ^{129}I -Ergebnissen beobachten, nämlich dass der Brunnen Breetze die größte mittlere Verweilzeit aufweist und dass die Werte der anderen Brunnen mit denen von Oberflächengewässern vergleichbar ist, so gibt es auch starke Differenzen:

- Die aus ^{129}I gewonnenen Verweilzeiten sind deutlich größer als die durch Tritium erhaltenen, nämlich einen Faktor 100-1000.
- Für den Zeitraum ab 1995 ist anhand der ^3H -Daten kein Unterschied zwischen den Grundwässern der Gebiete I bis III auszumachen, der aber doch in den ^{129}I -Ergebnissen abzulesen ist.
- Der Bereich der Werte umfasst beim Tritium maximal eine Größenordnung im betrachteten Zeitintervall, während beim ^{129}I bis zu vier Größenordnungen zwischen Niederschlags- und Grundwasserproben liegen können.

In diesem Beispiel deutet sich das Potential an, dass aus dem Vergleich des konservativen Tracers Tritium mit dem biophilen Tracer ^{129}I geschöpft werden kann. Für eine Demonstration aller Möglichkeiten müsste man in einem kleinen Einzugsgebiet Niederschlags-, Oberflächenwasser- und Grundwasserproben untersuchen und mit der Kenntnis der Bodentypen und der geologischen Gegebenheiten auswerten. Einen ersten Ansatz dazu haben Santschi et al. im Glattfelden Aquifer in der Schweiz gemacht [16] und dabei eine ungefähr siebenfach größere Verweilzeit auf der Basis von ^{129}I gegenüber der Verweilzeit des Wassers festgestellt. Dabei haben sie aber lediglich eine Infiltration des Flusswassers ins Grundwasser berücksichtigt und nicht den Eintrag von ^{129}I auf dem Niederschlag. Diese Annahme entspricht allerdings nicht den natürlichen Gegebenheiten und führt somit zu inkorrekten Ergebnissen. Das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis in der niedrigsten Probe dieser Autoren lag mit etwa $1 \cdot 10^{-8}$ in einem Bereich der Grundwässer der Gebiete I und II dieser Arbeit, was andeutet, dass Santschi et al. die Verweilzeit auf der Basis von ^{129}I durch die Vernachlässigung des Niederschlags um etwa eine Größenordnung unterschätzt haben.

8.5 Ergebnisse der Meerwasserproben

8.5.1 Messwerte

Tab. 42: ^{127}I , ^{129}I und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in Meerwasserproben der südöstlichen Nordsee mit Angabe der erweiterten Messunsicherheit (s. Kap. 6.2.1). Zur Lage der Probennahmeorte Vejers Strand und Spieka-Neufeld siehe Abb. 15 und Tab. 32, S. 117.

<i>Ort</i>	<i>Datum</i>	^{127}I [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	^{129}I [pg kg^{-1}]	^{129}I [$\mu\text{Bq kg}^{-1}$]	^{129}I [10^8 kg^{-1}]	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ [10^{-10}]
Vejers	Juni 1999	37±8	54±4	350±20	2500±200	14100±3000
Spieka	Juli 1999	53±11	82±5	530±30	3900±300	15300±3300
Spieka	Jan 2000	28±11	44±4	290±30	2100±200	15400±6000

In Tab. 42 sind die Messergebnisse der untersuchten Meerwasserproben wiedergegeben. Die erhaltenen ^{127}I -Konzentrationen stehen in Einklang mit Literaturwerten für küstennahes Meerwasser von 37-60 $\mu\text{g kg}^{-1}$ [88, 96], die im Vergleich zu Wasser der offenen Ozeane geringere Iodgehalte zeigen wegen der Verdünnung mit kontinentalem Süßwasser und der erhöhten Auslaugung durch Seepflanzen in flacheren Zonen [151]. Die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse sind doppelt so hoch wie die Niederschlagswerte nach Kap. 8.2.1. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit dem Modell des globalen Iodkreislaufs, nach dem die Meere ein Reservoir und einen Puffer für atmosphärisches Iod darstellen [5, 7, 8]. Danach könnte das im niedersächsischen Regen gefundene ^{129}I aus der Nordsee stammen, wenn man eine Verdünnung mit Iod geringeren Isotopenverhältnisses beim Transfer von der Nordsee über die marine Atmosphäre in die Landatmosphäre annimmt. Diese Erkenntnis ist neu, da sowohl Bachhuber und Bunzl [160], als auch Krupp und Aumann [41, 44] keine eigenen Meerwasserproben untersucht und ihre Niederschlagsergebnisse mit Meeresproben von Raisbeck, Yiou et al. [21, 27] verglichen haben. Dabei stellten sie fest, dass diese Nordseeproben ein etwa eine Größenordnung niedrigeres Atomverhältnis aufgewiesen haben. Die von diesen Autoren zu Rate gezogenen Nordseeproben entstammten aber nicht von der Deutschen Küste, sondern aus der zentralen Nordsee und von der Norwegischen Küste. Die Modellrechnungen des nächsten Kapitels werden demonstrieren, dass schon Anfang der 90er Jahre an der Deutschen Nordseeküste ein $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis vorgelegen haben kann, mit dem die Ergeb-

nisse von Bachhuber und Bunzl sowie die von Krupp und Aumann erklärbar sind, während in 300 km Entfernung am von Raisbeck, Yiou et al. vermessenen Punkt 56 °N, 6 °O in der zentralen Nordsee etwa einen Faktor 20 niedrigere Verhältnisse aufgetreten sein können, die mit dem gemessenen Wert aus 1991 von $4,6 \cdot 10^{-8}$ korrespondieren [21, 27].

8.5.2 Boxmodell für den Nordost-Atlantik

Eine zentrale Frage dieser Arbeit ist, wie der Transport des aus den europäischen Wiederaufbereitungsanlagen emittierten ^{129}I in den niedersächsischen Regen abläuft. Mit den hier untersuchten und im vorigen Kapitel dargestellten Nordseewasserproben von der Deutschen und Dänischen Küste konnte zum ersten Mal im Meerwasser ein $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis gemessen werden, das den Pfad marine Emissionen – Evaporation in die marine Atmosphäre – Transport in die Landatmosphäre – Deposition auf die Landoberfläche bestätigen kann. Mit den jetzt vorzustellenden Modellrechnungen soll gezeigt werden, dass ein solches $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis bereits zu den Zeiten der Untersuchungen von Bachhuber und Bunzl sowie Krupp und Aumann vorgelegen haben kann.

Anwendung findet das von Nielsen und Mitarbeitern vorgestellte und später verfeinerte Boxmodell des Nordost-Atlantik inklusive der Nord- und Ostsee auf der Basis von Radionuklidemissionen aus den Wiederaufbereitungsanlagen Sellafield und La Hague [169, 170, 187-189]. Der zu modellierende Bereich wird in Boxen unterteilt und der Wasser-, sowie Stofftransfer zwischen den Boxen betrachtet; der in dieser Arbeit interessierende Teil des Modells ist in Abb. 27 dargestellt, Details sind bei Ali et al. zu finden [187].

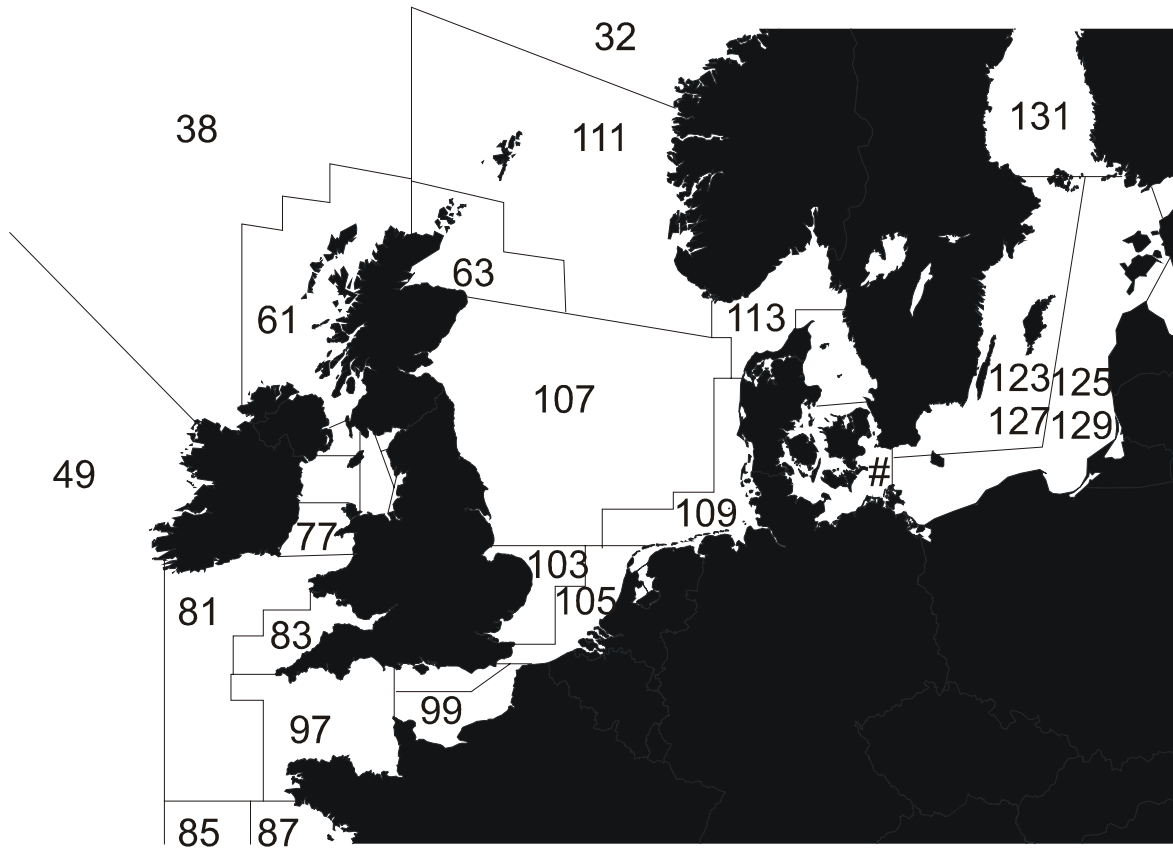


Abb. 27: Ausschnitt der Boxen nach dem Modell von Nielsen nach Ali et al. [187]. # markiert das Boxenpaar Beltsee Tiefe und Beltsee Oberfläche, Boxen 119 und 121. Die marinen Emissionen aus La Hague gelangen in Box 99, südöstlicher Ärmelkanal.

Die Modellanalyse basiert auf Differentialgleichungen erster Ordnung zur Beschreibung des Transfers zwischen den Boxen:

$$\frac{dA_i}{dt} = \sum_{j=1}^n k_{ji} \cdot A_j - \sum_{j=1}^n k_{ij} \cdot A_i + Q_i \quad (98)$$

Dabei sind A_i und A_j die Aktivitäten zur Zeit t in den Boxen i und j , deren Anzahl n ist. k_{ij} beschreibt die Transferrate von Box i nach j , wobei jeweils $k_{ii} = 0$ gilt. Q_i ist der zusätzliche Eintrag in die jeweilige Box, z.B. durch Emissionen aus kerntechnischen Anlagen. Zur Vereinfachung wurde der Term eines zusätzlichen Verlustes z.B. durch Sedimentation weggelassen, da dieser Pfad schon für ^{99}Tc , ^{125}Sb und ^{137}Cs außerhalb der Irischen See vernachlässigbar ist [169] und ^{129}I sich gegenüber diesen Nukliden noch konservativer verhält [38].

Die Transferraten in a^{-1} resultieren aus den Austauschraten R_{ij} , die den Wassertransport von Box i nach j in $\text{m}^3 \text{a}^{-1}$ angeben, und den Wasservolumina V_i :

$$k_{ij} = \frac{R_{ij}}{V_i} \quad (99)$$

$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse werden mit der Annahme eines konstanten ^{127}I -Gehaltes des Meerwassers von $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ berechnet. Für Q_i werden die marinen Emissionen der Wiederaufbereitungsanlagen Sellafield nach Raisbeck et al. [22] in der Box 75, Gewässer Cumbrias, und La Hague nach dem Bericht der Groupe Radioécologie Nord Cotentin [20] in der Box 99, südöstlicher Ärmelkanal, sowie ein Startwert in jeder einzelnen Box berücksichtigt. Diese Startwerte, die die Inventare an ^{129}I zum Beginn des Modells im Jahre 1966 beschreiben, stellen bei der Rechnung die größte Schwierigkeit dar, da sie unbekannt sind. In Abb. 28 ist der Verlauf der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse in der Box 99, südöstlicher Ärmelkanal, in die die Emissionen aus La Hague eingeleitet werden, für verschiedene Startwerte aufgetragen:

- Für den hypothetischen Fall, dass lediglich natürliches ^{129}I vorgelegen hat mit einem Isotopenverhältnis von $1,5 \cdot 10^{-12}$ [12, 14, 15].
- Mit einer Abschätzung der ^{129}I -Deposition aus den oberirdischen Kernwaffentests, die nach einer Modellrechnung von Wagner für die nördliche Hemisphäre insgesamt etwa $1,5 \text{ mBq m}^{-2}$ ausmacht [61, 164]. Diese Deposition erhöht das natürliche $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis des prä nuklearen Gleichgewichts. Diese Modellrechnung kann lediglich als unterer Richtwert gelten, da ausschließlich die Kernwaffenexplosionen berücksichtigt werden.
- Mit einer oberen Abschätzung aller Emissionen aus Kernwaffentests und Wiederaufarbeitung mit einer ^{129}I -Deposition von $22,3 \text{ mBq m}^{-2}$. Dieser Wert ergibt sich aus der in Kap. 9.2 dargelegten russischen Bodenprobe Nikolskoje, 1976, bei einer Extrapolation bis 1 m Tiefe. Problematisch ist, dass diese Probe nicht bereits 1966, zum Beginn der Modells, sondern erst 10 Jahre später genommen wurde. Da aber in der Literatur keine Bodenprofile abseits von Emittenten aus dieser Zeit beschrieben sind, muss dieses hier untersuchte als Richtwert dienen.

Über die Emissionen der Wiederaufbereitungsanlagen aus der Zeit Mitte der 40er bis Mitte der 60er Jahre sind nur wenige Daten bekannt [19], die Untersuchung einer Wassersäule aus dem Golf von Mexiko von Schink et al. zeigte aber für 1992, dass etwa 80 % des gefundenen ^{129}I der Wiederaufbereitung und nur 20 % den oberirdischen Kernwaffenexplosionen zugeschrieben werden kann [13].

Die gewählten unteren und oberen Abschätzungen des Modells sind konsistent mit Messwerten einzelner mariner Proben aus den 60er Jahren, die unmittelbar unterhalb der Wasseroberfläche entnommen wurden. Diese umfassen einen Bereich von $0,5 - 4 \cdot 10^{-10}$ [12, 31, 59, 66]. Wenn man davon ausgeht, dass unterhalb der ozeanischen Mischungsschicht das natürliche Isotopenverhältnis von $1,5 \cdot 10^{-12}$ anzutreffen ist, deckt sich die untere gewählte Abschätzung mit einem Verhältnis von $0,5 \cdot 10^{-10}$ und einer Mischungsschicht von 75 m nach Kocher [7], während die obere gewählte Abschätzung einem Verhältnis von $4 \cdot 10^{-10}$ und einer Mischungsschicht von 200 m nach Schink et al. [190] gleichkommt.

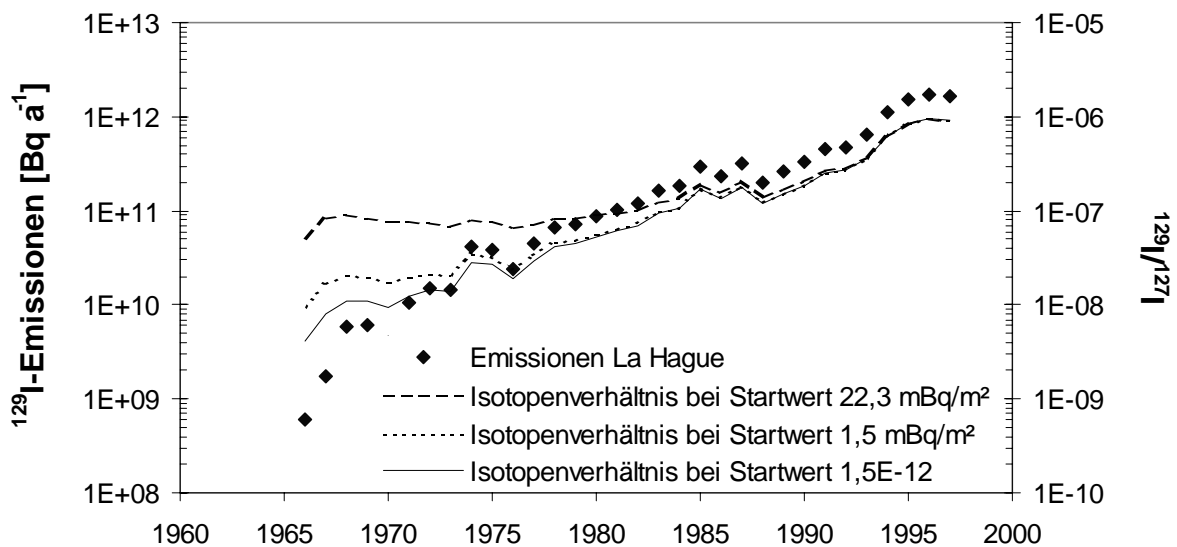


Abb. 28: Anwendung des Boxmodells von Nielsen [187-189] auf das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis im südöstlichen Ärmelkanal für unterschiedliche Startwerte der Modellrechnung mit Angabe der in diesen Bereich entlassenen marinen Emissionen von La Hague für 1966-1996 nach [20] und für 1997 nach [22].

Abb. 28 zeigt, dass die Wahl des Startwertes deutliche Auswirkungen auf die Resultate des Modells bis etwa Mitte der 80er Jahre hat. Ein größeres anthropogenes Inventar führt dazu, dass die Antwort auf steigende Emissionen im Signal des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses ausbleibt. Man erkennt für die obere Abschätzung einer Deposition von $22,3 \text{ mBq m}^{-2}$ ein nahezu stabilen Wert für den Zeitraum von 1968 bis 1984. Erst durch den weiteren Anstieg der Emissionen verliert dieser Effekt seinen Einfluss und ab den 1990er Jahren ist kein Unterschied zwischen den einzelnen Startwerten mehr erkennbar. Für die weiteren Betrachtungen wurde die untere Abschätzung der anthropogenen Deposition von $1,5 \text{ mBq m}^{-2}$ gewählt.

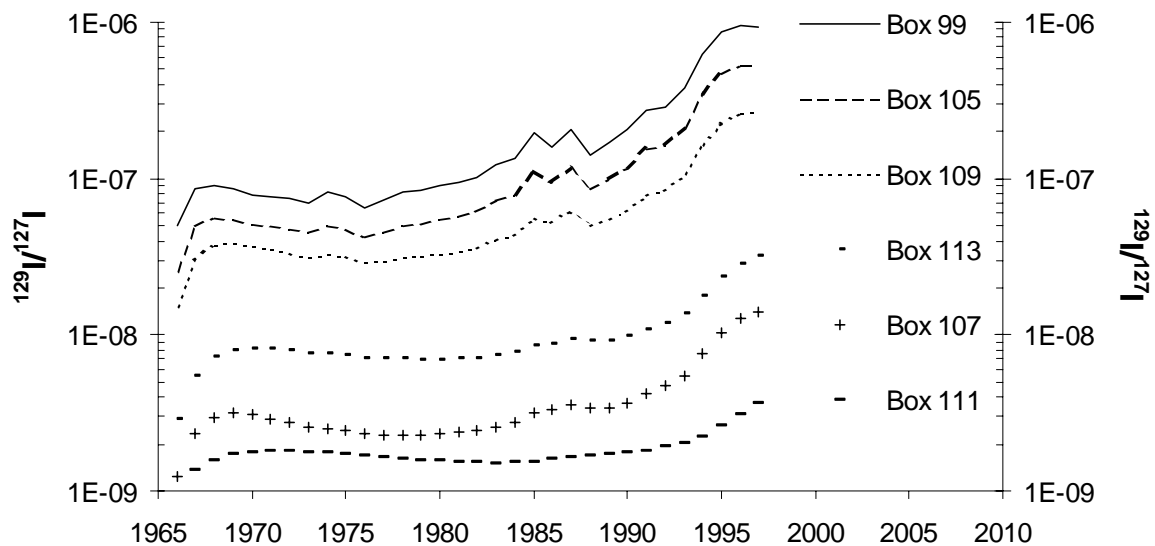


Abb. 29: Zeitliche und räumliche Auswirkungen der marinen ^{129}I -Emissionen aus La Hague auf das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis in Meereswasser entlang der Hauptströmung von der Quelle im Ärmelkanal (Box 99) entlang der südöstlichen und östlichen Nordseeküste (Boxen 105 und 109) zum Skagerrak (Box 113), sowie zur zentralen und nördlichen Nordsee (Boxen 107 und 111) nach dem Boxmodell von Nielsen [187].

Abb. 29 demonstriert den räumlichen und zeitlichen Verlauf der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse in Abhängigkeit von der Distanz der Boxen zur Quelle anhand der Hauptströmung aus dem Atlantik, entlang der südlichen und östlichen Nordseeküste in die offene Nordsee. Entlang des Strömungsverlaufes nimmt das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis kontinuierlich aufgrund von Vermischungen mit Meerwasser geringerer ^{129}I -Konzentration ab. Somit wird der Einfluss der Wiederaufbereitungsanlage in den entfernten Boxen erst mit größeren Emissionen bemerkbar. Die Intensität der Signale des Quellterms wird mit der Distanz abgepuffert, allerdings ohne dass eine zeitliche Verzögerung erkennbar wäre.

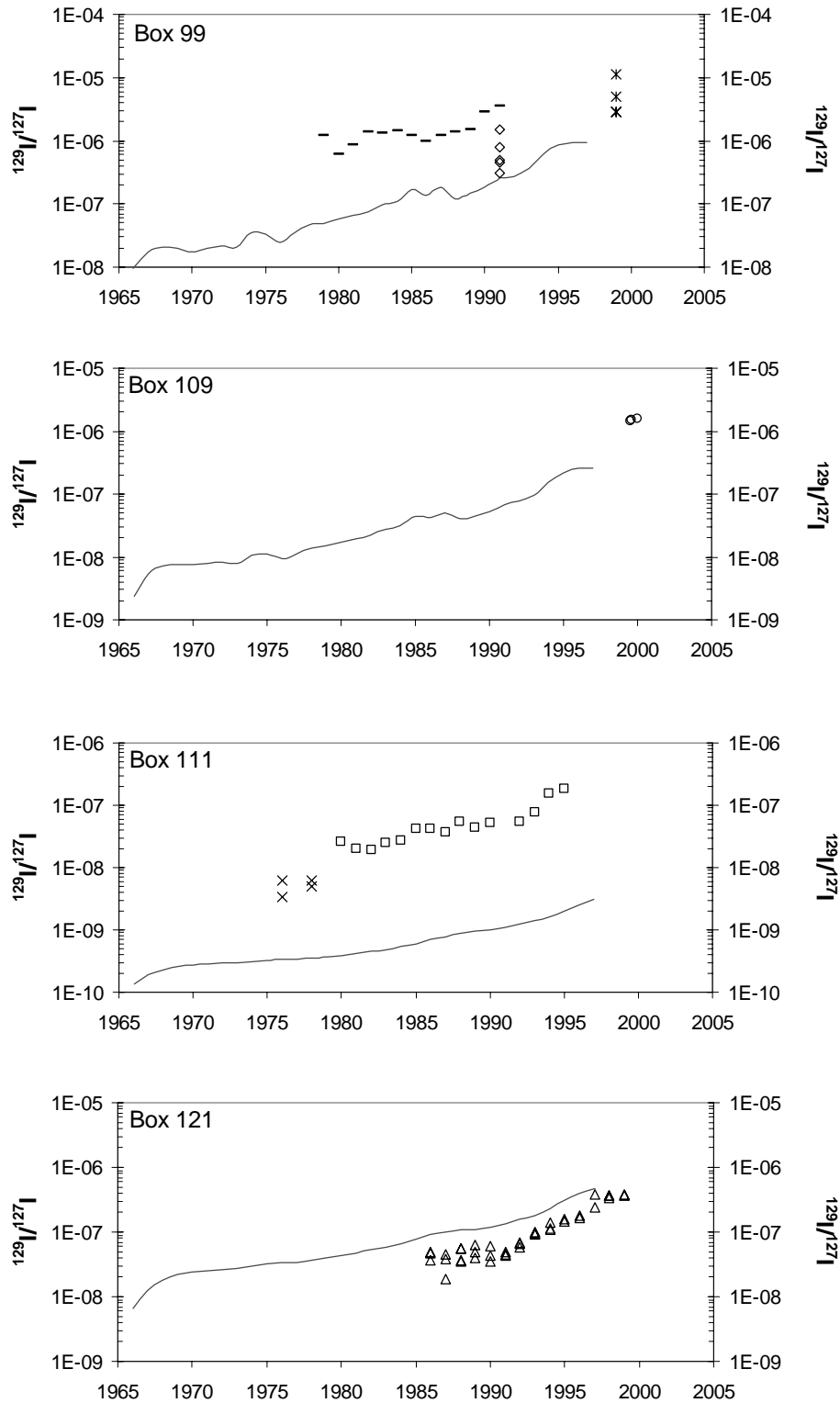


Abb. 30: Vergleich von $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnissen nach dem Boxmodell von Nielsen (durchgezogene Linie) mit in Seewasser und Seetang gemessenen Werten von (–) Goury bei La Hague [21], (◇) südlicher Ärmelkanalküste [21], (*) südlicher Ärmelkanalküste [37], (o) deutscher und dänischer Nordseeküste [diese Arbeit], (x) nördlicher Nordsee [59], (□) Utsira in Südnorwegen [38] sowie (Δ) Klint auf Seeland, Dänemark [38].

Im Vergleich von gemessenen mit den Modelldaten nach Abb. 30 zeigt sich eine wesentlich schlechte Übereinstimmung im Vergleich zu anderen überwiegend anthropogen in die Umwelt entlassenen Radionukliden wie ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{99}Tc und ^{125}Sb [169, 170]. In der Nähe der Quelle (Boxen 99 und 109, Ärmelkanal und südöstliche Nordseeküste) werden die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse bis zu zwei Größenordnungen unterschätzt, während in größerer Entfernung (Boxen 111 und 121, nördliche Nordsee und Beltsee) keine einheitliche Abweichung des Modell von Realität vorliegt. Hier weisen die Messwerte eine große Ähnlichkeit auf, wobei die Modellwerte für die nördliche Nordsee zwei Größenordnungen zu niedrig und in der Beltsee einen Faktor Zwei bis Drei zu hoch sind. Möglicherweise bietet ^{129}I das Potential, die Meeresströmungen in einer verbesserten Form zu modellieren, was aber in dieser Arbeit nicht erfolgen soll.

Erkennbar ist aber in Abb. 30, dass der relative Verlauf der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse durch das Modell gut wiedergegeben wird, wie man mit einer Parallelverschiebung der durchgezogenen Linien demonstrieren kann. Der durch die Wiederaufbereitungsanlagen hervorgerufene Anstieg der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse im Meerwasser ist demnach tatsächlich weniger ausgeprägt als der Quellterm. Auf der anderen Seite bedeutet das, dass vor 15 Jahren bereits nur wenig niedrigere als die heutigen Werte für den Bereich der Deutschen Bucht vorgelegen haben können. Aus dem Modell resultiert für die Box 109 ein $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis von etwa $5 \cdot 10^{-8}$ für Mitte der 1980er und von etwa $1 \cdot 10^{-7}$ für Anfang der 1990er. Wenn man aus der Abbildung für diese Box eine Unterschätzung der Realität durch das Modell von einem Faktor Fünf annimmt, ergeben sich Werte im Meerwasser, die denen aus deutschen Niederschlagsproben jener Zeit entsprechen [44, 160]. Diese Argumentation basiert zwar auf einem Modell, zeigt aber auch, dass die hohen Isotopenverhältnisse im Niederschlag durchaus auf marine Emissionen aus den Wiederaufbereitungsanlagen zurückführbar sind und dass zur Zeit der vorwiegende Einfluss weder des atmosphärischen, noch des marinen Ausstoßes widerlegt werden kann.

9 Rekonstruktion früherer $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse

9.1 Pränukleare Schilddrüsen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Schilddrüsenproben untersucht, die vor dem Abwurf der ersten Atombombe archiviert wurden und somit pränukleare $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse der terrestrische Biosphäre widerspiegeln sollen:

- Die erste Probe wurde dem ZSR von Prof. em. L. van Middelsworth, University of Tennessee, dem ZSR zur Verfügung gestellt. Es ist ein im Februar 1943 in den USA als Referenzmaterial hergestelltes Schilddrüsenpulver von der Firma Parke, Davis & Company, mit der Bezeichnung C547B. Schmidt nahm bereits eine erste Analyse im Jahre 1996 vor [3, 53], ein zweites Aliquot erhielten wir 1999, dessen Analyse in Tab. 43 wiedergegeben ist.
- Das zweite Material bekamen wir von Dr. M. Ade, Museum für Naturkunde, Berlin. Es ist eine Mischprobe aus insgesamt acht Schilddrüsen von ferkelnahen Schweineföten, die 1903 vom einem Schlachthof dem Museum zur Verfügung gestellt und dort konserviert worden waren. Die Lagerung erfolgte über nahezu einhundert Jahre in verschlossenen Glasgefäßen, die lediglich zur Probenentnahme oder zur Auffüllung verdunsteten Konservierungsmittels geöffnet wurden. Zur Konservierung diente Ethanol, das zuerst mit Campher, später mit Benzin und während der letzten Jahre mit Ethylmethylketon vergällt wurde. Nach der Sektion und einer kurzzeitigen Lagerung der Organe bei -40 °C führte eine Gefriertrocknung zur Entfernung von Wasser- und Ethanolbestandteilen der Probe.

Tab. 43: Je zwei Analysenergebnisse mit einfache Standardmessunsicherheit des Schilddrüsenpulvers Parke, Davis & Company, 1943 und der Mischprobe Schweineschilddrüsenferkelnaher Föten, 1903. Gehalte sind auf die Trockensubstanz bezogen.

<i>Probe</i>	^{127}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	<i>Kommentar</i>
	$[\text{mg kg}^{-1}]$	$[\mu\text{Bq kg}^{-1}]$	$[10^{-10}]$	
Schilddrüsenpulver, 1943	3000 ^a	140	0,070 ± 0,015	[3, 53]
	2980 ± 90	92 ± 8	0,046 ± 0,005	Diese Arbeit
Schweineschilddrüsen, 1903	23,4 ± 0,6	11 ± 2	0,73 ± 0,16	Siehe Tab. 16, S. 94
		< 29 ^b	< 1,9 ^b	Siehe Tab. 15, S. 93

^a Wert nach Angabe des Herstellers

^b Ergebnis kleiner Erkennungsgrenze nach DIN 25 482, Teil 10 [117]

Die Analyse des Schilddrüsenpulvers, 1943, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung in der ^{127}I -Bestimmung dieser Arbeit mit den Angaben des Herstellers. Da von Schmidt lediglich das Isotopenverhältnis gemessen worden ist [3, 53], kann ein Vergleich der beiden Probenaufarbeitungen nur über das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis erfolgen. Die beiden Resultate weichen geringfügig voneinander ab, sind aber als nicht signifikant verschieden anzusehen, was vor allem an der großen Unsicherheit der ersten Bestimmung liegt. Somit kann eine nach der Unsicherheit der Einzelergebnisse gewichtete Mittelung vorgenommen werden, die einen Wert von $5,2 \pm 0,8 \cdot 10^{-12}$ ergibt. Es ist zwar bislang noch kein tieferes pränukeares $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis für die terrestrische Biosphäre publiziert worden, dennoch liegt dieses Ergebnis eine Größenordnung über dem von Fabryka-Martin theoretisch berechneten [5, 10] und einen Faktor 3,5 über dem aus einzelnen hydrologischen Proben gemessenen Wert [12, 14, 16], vergleiche auch Tab. 1, S. 12. Ob das in einer möglichen Kontamination der Probe über die lange Lagerungszeit begründet ist oder ein für die terrestrische gegenüber der marinen Umwelt größeres $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis [191] widerspiegelt, kann nur in weiteren Untersuchungen ermittelt werden.

Problematisch bei der Mischprobe Schweineschilddrüsenferkelnaher Föten, 1903, ist vor allem der für Schilddrüsen sehr kleine ^{127}I -Gehalt. Zwar ist bekannt, dass Föten eine geringere Iodhormonkonzentration im Serum aufweisen als Neugeborene [192, 193] und dass auch die Iodkonzentration in der Schilddrüse vom Status des ferkelnahen Fötus bis zum

ausgewachsenen Tier bis zu einem Faktor Vier ansteigen kann [194], trotzdem kann der in dieser Probe mit etwa zwei Größenordnungen kleiner als erwartet gemessene Wert nicht aus dem Entwicklungsstand der untersuchten Gewebe erklärt werden. Die Vermutung liegt nahe, dass die in Ethanol löslichen Iodhormone während der Lagerung aus den Schilddrüsen extrahiert worden sind. Eine Iod-Bestimmung der Konservierungsflüssigkeit mit ICP-MS schlug wegen deren hohen Matrixgehaltes fehl, eine für diese Problemstellung besser geeignete HPLC-MS-Anlage stand nicht zur Verfügung.

Der kleine ^{127}I -Gehalt erschwerte die Bestimmung von ^{129}I mit AMS: Bei einer Aufarbeitung der Probe mit Trägerzugabe wurde das $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis in den Bereich der Nachweisempfindlichkeit der AMS-Anlage abgesenkt, für eine trägerfreie Aufarbeitung lagen aber nur etwa $10\ \mu\text{g}$ Iod vor, so dass kein genügender ^{127}I -Hochenergiestrom auftrat. Die in Tab. 43 dargestellte erfolgreiche Messung wurde unter ungewöhnlich guten Messbedingungen durchgeführt und konnte später nicht mehr reproduziert werden. Das ermittelte intrinsische $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis der Probe zeigt einen anthropogenen Einfluss, für den zwei mögliche Ursachen in Frage kommen:

- Die Probe ist u.U. im Laufe der Lagerung kontaminiert worden. Die konservierten Föten wurden z.T. zu wissenschaftlichen Zwecken in der Vergangenheit obduziert und anschließend wieder in das Gefäß zurück gelegt. Hier bestand die Möglichkeit eines Eintrags an Iod aus der Umgebung genauso wie beim Auffüllen der Konservierungsflüssigkeit im Laufe der Jahre, da Iod sich in Ethanol sehr gut löst und somit ungewollt an die Proben gelangen konnte.
- Die Kontamination kann sich auch im Laufe der Probennahme ereignet haben, weil hier die zu untersuchenden Organe erst freigelegt wurden. Da die eigentliche Analyse durch Blankmessungen dokumentiert wurde, ist eine Kontamination vor allem bei der Sektion und der Gefriertrocknung denkbar. Ein mögliches Szenario ist die Kondensation von Luftfeuchtigkeit auf der Probe bei der Überführung aus dem Gefriergefäß in die Trocknungsanlage. Nimmt man für die Luftfeuchtigkeit einen ^{127}I -Gehalt von $1\ \mu\text{g}\ \text{kg}^{-1}$ und ein $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis von $7 \cdot 10^{-7}$ wie für den Niederschlag an, bedarf es einer Kondensation von 1 g auf der Probe um das beobachtete intrinsische Ergebnis hervorzurufen, was durchaus möglich ist.

9.2 Archivierte russische Bodenprofile

Um frühere $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse außerhalb der marinen Umwelt, die nur wenig dokumentiert sind [53], rekonstruieren zu können wurden archivierte russische Bodenprofile untersucht. Sie sollen einen Einblick in natürliche $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse sowie in das Ausmaß der ersten anthropogenen Emissionen nach 1945 geben. Diese Proben wurden von Prof. A. Fokin, Timiryazev Agricultural Academy, Moskau und von Dr. B. Beyme, Institut für Bodenkunde der Universität Hannover, zur Verfügung gestellt.

Die Proben entstammen dem Stadtgebiet von Moskau und den einige hundert Kilometer südlich von Moskau gelegenen Bezirken Tula und Orel. Nähere Angaben zur Lage der Probennahmeorte sind den Tab. 44 und 45 zu entnehmen.

Tab. 44: ^{127}I - und ^{129}I -Gehalte sowie $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse in russischen Bodenprofilen vor 1945 als Mittelwert des Bereichs von 0 - 35 cm mit einfacher Standardunsicherheit.

<i>Bodenprofil</i>	^{127}I [mg kg ⁻¹]	^{129}I [μBq kg ⁻¹]	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ [10 ⁻¹⁰]	<i>Entnahmeort</i>
Mochovoje 1, 1899	4,36 ± 0,12	0,43 ± 0,03	0,149 ± 0,011	37,35°O; 53,03°N
Mochovoje 2, 1899	3,99 ± 0,12	0,35 ± 0,03	0,133 ± 0,012	37,35°O; 53,03°N
Bogoroditsk, 1909	5,4 ± 0,3	0,86 ± 0,07	0,25 ± 0,03	38,10°O; 53,80°N
Moskau, 1910	0,79 ± 0,02	0,88 ± 0,07	0,79 ± 0,02	nicht genau bekannt
Lutovinovo, 1939	3,87 ± 0,13	0,14 ± 0,03	0,057 ± 0,011	36,65°O; 53,37°N

Tab. 45: ^{127}I - und ^{129}I -Gehalte sowie $^{127}\text{I}/^{129}\text{I}$ -Verhältnisse in russischen Bodenprofilen nach 1945 als Analyse aus jeweils zwei Einzelschichten mit einfacher Standardmessunsicherheit. Die Bestimmung von ^{137}Cs erfolgte γ -spektrometrisch durch Wolfgang Botsch [195].

<i>Bodenprofil</i>	<i>Schichttiefe</i> <i>[cm]</i>	^{127}I <i>[mg kg⁻¹]</i>	^{129}I <i>[$\mu\text{Bq kg}^{-1}$]</i>	^{137}Cs <i>[Bq kg⁻¹]</i>	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ <i>[10⁻¹⁰]</i>
Pachomovo, 1947 37,52°O; 54,64°N	0-1 und 1-2	3,13 ± 0,18	0,74 ± 0,05	–	0,36 ± 0,03
	2-3 und 3-5	2,87 ± 0,19	0,65 ± 0,05	–	0,34 ± 0,03
	5-10 und 10-15	3,27 ± 0,15	0,40 ± 0,04	–	0,18 ± 0,02
	15-20 und 20-35	2,70 ± 0,14	0,31 ± 0,03	–	0,17 ± 0,01
Nikolskoje, 1976 37,19°O; 54,02°N	0-1 und 1-2	4,8 ± 0,3	85,2 ± 3,8	16 ± 2	26,8 ± 2,0
	2-3 und 3-5	4,7 ± 0,3	46,7 ± 2,1	12 ± 2	15,1 ± 1,2
	5-10 und 10-15	4,7 ± 0,3	34,6 ± 1,7	11 ± 2	11,1 ± 0,8
	15-20 und 20-35	4,7 ± 0,3	20,9 ± 1,0	16 ± 2	6,7 ± 0,5

Die aus der prä nuklearen Zeit stammenden Bodenproben zeigen - wie schon die Schilddrüsen im vorigen Kapitel - ein höheres $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis als erwartet. Der für die marine Hydrosphäre angenommenen Wert von $1,5 \cdot 10^{-12}$ [12, 14, 16] wird um einen Faktor 4-50 übertroffen. Auch an dieser Stelle ist es nicht möglich eine Grund für die Erhöhung des ^{129}I -Gehaltes dieser Messwerte zu ermitteln. Beide Hypothesen des vorigen Kapitels, ein höheres Isotopenverhältnis der terrestrischen gegenüber der marinen Umwelt sowie eine Kontamination der Proben während der Lagerung, können weder bestätigt noch verworfen werden.

Das Profil aus dem Jahre 1947 weist zwar auch in den obersten Schichten ein $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis in der Größenordnung der prä nuklearen Mischprofile auf, doch erkennt man eine signifikante Abnahme des Isotopenverhältnisses unterhalb von 5 cm Bodentiefe. Das zeigt einen bereits in diesem Jahr effektiven anthropogenen Einfluss auf die Umwelt. Wenn man den ^{129}I -Gehalt der unteren Schichten als natürlichen Untergrundwert und die zusätzliche ^{129}I -Konzentration nahe der Erdoberfläche als menschliche Emission annimmt, erhält man eine integrale anthropogene Deposition für den Zeitraum seit der Entdeckung der

Kernspaltung 1938 von $0,024 \text{ mBq m}^{-2}$. Dieser Wert mag gegenüber den Depositionen in Tab. 46 klein erscheinen, doch man muss dabei bedenken, dass es keine unmittelbare Quelle in der Nähe des Probennahmeortes gibt, so dass diese Deposition für einen weiteren Bereich gelten kann, bei gleichmäßiger Verteilung über die Stratosphäre annähernd für die ganze nördliche Halbkugel. Dieses entspräche einem anthropogenen Eintrag von etwa 1 kg, ein Wert, der - bestimmt anhand der Messung einer Probe - lediglich eine Größenordnung wiedergeben kann. Die Emissionen der ersten Betriebsjahre von Wiederaufbereitungsanlagen in den 1940er Jahren sind aufgrund des Fehlens von Filteranlagen besonders hoch gewesen. So hat z.B. Hanford mehr als die Hälfte der Gesamtemissionen an ^{131}I von $2,7 \cdot 10^{16} \text{ Bq}$ allein in fünf Monaten des Jahres 1945 in die Atmosphäre entlassen [196].

Tab. 46: Integrale ^{129}I -Depositionsdichten mit einfacher Standardunsicherheit bis zu einer Bodentiefe von 35 cm, berechnet mit einer typischen Bodendichte $1,44 \text{ kg L}^{-1}$ ($\pm 10 \%$) nach Hartge und Horn [197].

<i>Bodenprofil</i>	<i>Jahr</i>	<i>Integrale ^{129}I-Depositionsdichte</i> <i>[mBq m⁻²]</i>
Mochovoje 1	1899	$0,22 \pm 0,03$
Mochovoje 2	1899	$0,18 \pm 0,02$
Bogoroditsk	1909	$0,43 \pm 0,06$
Moskau	1910	$0,44 \pm 0,06$
Lutovinovo	1939	$0,084 \pm 0,017$
Pachomovo	1947	$0,22 \pm 0,05$
Nikolskoje	1976	$15,6 \pm 2,2$

Das Bodenprofil aus dem Jahre 1976 ist bisher das einzige, das exemplarisch die frühe Deposition bis Anfang der 1970er Jahre beschreiben kann. Publikationen aus dieser Zeit haben sich ausschließlich mit der Untersuchung von stark belasteten Gegenden beschäftigt, nicht aber mit Hintergrundgebieten. Die Abnahme der $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse im Bodenprofil nach unten hin zeigt deutlich den Oberflächeneintrag, die Verhältnisse in den untersten gemessenen Schichten liegen allerdings deutlich über den Werten von 1947. Die berechnete

integrale Depositionsdichte von $15,6 \pm 2,2 \text{ mBq m}^{-2}$ beinhaltet die untersuchten Bodenschichten. Da aber das Isotopenverhältnis von der obersten zur untersten untersuchten Schicht lediglich auf etwa ein Viertel absinkt, muss man annehmen, dass dieser Wert nicht die gesamte Deposition widerspiegelt, sondern dass noch tiefer liegende Schichten hätten betrachtet werden müssen, die aber nicht zur Verfügung standen. Geht man von einem exponentiellen Verlagerungsmodell und einer zu berücksichtigenden Bodentiefe von 1 m aus, lässt sich eine integrale ^{129}I -Deposition von $22,3 \text{ mBq m}^{-2}$ extrapolieren. Beide Werte, der gemessene und der extrapolierte, sind deutlich größer als der von Wagner et al. für die oberirdischen Kernwaffenexplosionen berechnete von etwa $1,5 \text{ mBq m}^{-2}$ [164]. Es muss also bereits für diese Zeit davon ausgegangen werden, dass die Emissionen aus der zivilen und militärischen Wiederaufbereitung den wesentlichen Anteil an den Gesamtemissionen ausgemacht haben.

9.3 Aerosole in Aachen kurz nach dem Tschernobyl-Unfall

Das durch den Tschernobyl-Unfall freigesetzte ^{129}I -Inventar wird mit etwa 1-2 kg angenommen [18]. Durch die hohe Mobilität von Iod wurden die radioaktiven Iodisotope in den Tagen nach dem Reaktorunfall durch die Bewegungen der unteren Atmosphäre verteilt und gelangten so nach Mittel- und Südosteuropa bis in den Nahen Osten, wo sie in Niederschlags- und Luftproben in München, Griechenland und Israel gemessen werden konnten [65]. Vor allem in Mitteleuropa überdeckten aber bald die Emissionen der Wiederaufbereitungsanlagen die ^{129}I -Deposition aus Tschernobyl, wie in Abb. 20, S. 136, zu sehen ist. Lediglich in den 1986 stark betroffenen Gebieten in der Ukraine, in Weißrussland und in Russland sind heute noch erhöhte ^{129}I -Konzentrationen in Böden zu messen [3, 53, 198].

Die ^{129}I -Deposition infolge des Reaktorunfalls interessiert aus heutiger Sicht vor allem als Methode zur Rekonstruktion der damaligen ^{131}I -Konzentrationen in der Umgebung des Unglücksreaktors. ^{131}I hat eine Halbwertszeit von 8,04 Tagen und ist neben anderen, kurzlebigen Iodisotopen verantwortlich für das Auftreten von Schilddrüsenkrebs bei Kindern in der betroffenen Bevölkerung [199]. Aus der Messung der integralen ^{129}I -Deposition in Bodenprofilen und der Bestimmung des $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ -Verhältnisses zum Zeitpunkt der Freisetzung soll die Verteilung von ^{131}I im Frühjahr 1986 ermittelt werden.

Auf den zweiten Teil dieser Rekonstruktion soll hier intensiver eingegangen werden; das $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ -Verhältniss lässt sich prinzipiell aus den Betriebsbedingungen und der Laufzeit des Reaktors vor der Katastrophe berechnen; diese Parameter sind aber nicht hinreichend bekannt, so dass man auf Schätzungen angewiesen ist, die ein $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ -Verhältnis von 11-15 ergeben [200]. Ein anderer Weg steht mit der Messung von ^{129}I aus archivierten Proben offen, die nach dem Tschernobyl-Fallout entnommen und auf ^{131}I untersucht worden waren. Hierbei bieten sich vor allem atmosphärische Proben an, da in ihnen ein Iodaustausch mit einer kurzen Verweilzeit stattfindet [5], oder Proben, die eine oberflächliche Deposition ausweisen, wie oberste Bodenschichten und Pflanzen. So konnten in der Vergangenheit Paul et al. in Luft- und Niederschlagsproben aus München und Israel $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ -Verhältnisse von 19 ± 5 bzw. 15 ± 3 [65] sowie Straume et al. in Bodenproben aus Weißrussland $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ -Verhältnisse von 12 ± 3 [198] ermitteln.

In dieser Arbeit wurden Aerosolfilter aus dem Klinikum Aachen untersucht, die von Prof. H. Bonka zur Verfügung gestellt wurden. Es handelt sich um Teile der Hauptfilter der Lüftungsanlage des Klinikums, in denen im Jahre 1986 γ -spektrometrisch die wichtigsten Fallout-Radionuklide bestimmt worden waren [201], deren Ergebnisse mit den Resultaten dieser Arbeit in Tab. 47 und 48 zusammengestellt sind.

Tab. 47: Spezifische Aktivitäten A_S im Filtermaterial der Hauptfilter 455 und 733 des Klinikums Aachen bezogen auf den 26.4.1986. Ergebnisse von ^{137}Cs und ^{131}I nach Bonka [201] mit einer ungefähren Unsicherheit von 20 % [202], Ergebnisse von ^{129}I mit erweiterter Standardunsicherheit.

	$A_S (^{137}\text{Cs})$ [Bq g ⁻¹]	$A_S (^{131}\text{I})$ [Bq g ⁻¹]	$A_S (^{129}\text{I})$ [Bq g ⁻¹]
Filter 455 16.5.1986	205	552	$(1,04 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$
Filter 733 4.6.1986	109	323	$(0,82 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$

Tab. 48: Isotopenverhältnisse der Hauptfilter 455 und 733 des Klinikums Aachen und Literaturdaten, bezogen auf den 26.4.1986. Ergebnisse dieser Arbeit von $^{137}\text{Cs}/^{131}\text{I}$, $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ und $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ mit einer Unsicherheit von mindestens 20 % (siehe vorige Tabelle), Ergebnisse von $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ mit erweiterter Standardunsicherheit; Unsicherheiten der zitierten Daten laut Angabe.

	$^{137}\text{Cs}/^{131}\text{I}$	$^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	$^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$
Filter 455 16.5.1986	511	134	$(3,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$	0,26
Filter 733 4.6.1986	465	182	$(3,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$	0,39
Niederschlag München 6.5.1986 [65]	–	19 ± 5	$39 \cdot 10^{-7}$ ^a	–
Niederschlag Hannover Feb. 1986 [63]	–	–	$(1,66 \pm 0,23) \cdot 10^{-7}$	–
Boden Holoche, Belarus 1.5.1986 [198]	100 ± 35 ^b	12 ± 3	–	$0,12 \pm 0,03$
Boden Pogonnoe, Belarus Mai 1993 [198]	–	–	$(12 \pm 1) \cdot 10^{-7}$ ^c	$1,1 \pm 0,2$
Mathematische Abschätzung [200]	–	11 – 15	–	–

^a ^{127}I -Gehalt angenommen mit $1,4 \mu\text{g kg}^{-1}$

^b Wert und Unsicherheit berechnet aus den anderen beiden Resultaten

^c Bodenschicht 2,5-5 cm (höchster gemessener Wert im untersuchten Profil)

Der Vergleich der gemessenen Isotopenverhältnisse mit den Literaturdaten zeigt, dass die untersuchten Luftfilter zur Bestimmung des $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ -Verhältnisses des Unglücksreaktors für die retrospektive Dosimetrie nicht geeignet sind. Die Emissionen aus den europäischen Wiederaufbereitungsanlagen überdecken den ^{129}I -Beitrag aus Tschernobyl, so dass die ermittelten ^{129}I -Konzentrationen und somit die $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ - und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse deutlich höher sind, als bei alleiniger Berücksichtigung des Tschernobyl-Fallouts zu erwarten gewesen wäre. Im Vergleich der Luftfilter aus Aachen mit der Niederschlagsprobe aus Hannover kann man einen Beitrag von Tschernobyl gegenüber Sellafield und La Hague von etwa 1:1, im

Vergleich mit den anderen zitierten $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ -Verhältnissen sogar von 1:10 abschätzen. Hierbei sollte der letztere Wert der verlässlichere sein, da aufgrund der geringeren Distanz von La Hague nach Aachen - im Vergleich zur Entfernung nach Hannover - in der westdeutschen Stadt generell ein höheres $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis im Niederschlag wahrscheinlich ist. Dieses resultiert aus der Annahme, dass die atmosphärischen gegenüber den marinen Emissionen der Wiederaufbereitungsanlagen einen größeren Einfluss auf den ^{129}I -Gehalt in der Atmosphäre Mitteleuropas ausüben, wie in Kap. 8.2.4 dargelegt wird. Dies sollte für 1986 noch mehr gelten als für heute, da zu dieser Zeit der gasförmige Anteil an der Gesamtemission mit 4 % doppelt so hoch war wie gegen Ende der 1990er Jahre [20].

10 Zusammenstellung der wesentlichen Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie bestehende Verfahren zur Untersuchung von ^{129}I in Umweltmaterialien mit Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) eingehend betrachtet und erweitert. Dabei erfolgte die Bewertung von Analysemethoden stets als Gesamtheit von Probennahme bis zur Interpretation der Ergebnisse.

In der Probenvorbereitung wurden die einzelnen Prozessschritte der trockenen Veraschung von festen organischen Matrices und der Festphasenextraktion von wässrigen Proben optimiert. Die Durchführung der trockenen Veraschung als multiples Verfahren, d.h. die Aufarbeitung von mehreren Ansätzen der maximal einsetzbaren Probenmenge, bei der man das gesamte entstehende Iod in einer Adsorptionslösung auffängt, ermöglicht die Bestimmung von ^{129}I in Proben mit sehr geringen Gehalten. Mit der alkalischen Suspensionsmethode entstand ein neues Verfahren zur Untersuchung von Aerosolproben.

Die Probenvorbereitung und die ^{129}I -Messung mit AMS von Proben mit einem geringen Iodgehalt ohne die Zugabe eines Iodträgers führt zur Möglichkeit der direkten Bestimmung des intrinsischen $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses sowie der getrennten Ermittlung von ^{129}I und ^{127}I aus zwei AMS-Messungen ohne die Anwendung eines unabhängigen Verfahrens für die ^{127}I -Analyse. Dabei konnten Proben mit minimal 40 μg Iod erfolgreich mit AMS gemessen werden. Somit ist dieses Verfahren für die Untersuchung von z.B. Boden-, Sediment- und Seetangproben einsetzbar.

Die genaue Aufstellung der Auswertung und Interpretation von Ergebnissen sowie deren Unsicherheiten erfolgte ebenfalls in dieser Arbeit. Dabei resultieren umfangreiche mathematische Beziehungen, die eine einfache Unterscheidung signifikanter Messsignale vom Untergrund unmöglich macht. Deshalb wurde die Ermittlung charakteristischer Grenzen der Messverfahren auf der Basis der Bayes-Statistik mit eingeschlossen. Im Rahmen der Qualitätssicherung wurden intensive Blank- und Richtigkeitskontrollen durchgeführt.

Den Kern dieser Arbeit stellt eine systematische Untersuchung von Niederschlag, Oberflächen- und Grundwasser aus Niedersachsen dar. Über einen Zeitraum von zweieinhalb Jahren wurden ^{129}I und ^{127}I in vierteljährlichen Mischproben von Freiland- und Bestandsniederschlag sowie Einzelproben je Viertel- bzw. Halbjahr von Oberflächengewässern und Grundwässern bestimmt, getrennt nach den niedersächsischen Regionen küstennahes Ostfriesland, Weser-Ems-Gebiet, Harzvorland und Elbetal/Wendland. Die Ergebnisse dieser Studie lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Sowohl die ^{127}I - als auch die ^{129}I -Gehalte der Regenproben sind unmittelbar an der Nordseeküste und im Bestandsniederschlag zwei- bis viermal höher als im Freilandniederschlag des Inlandes. An der Küste resultiert dies aus einem direkten Eintrag von feinsten Meerwassertröpfchen in den Sammler, an bewaldeten Standorten aus an der Vegetationsoberfläche abgelagerten und mit dem Niederschlag zu Boden transportierten Aerosolpartikeln.
- Der Küstenstandort zeigt beim Niederschlag ein höheres $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis gegenüber den Stationen im Binnenland. Dies liegt an den höheren Werten im Seewasser in der Deutschen Bucht, welches sich durch Windbewegungen mit dem Regen vermischt. Im Binnenland erkennt man eine geringfügige Abnahme der Isotopenverhältnisse mit dem Abstand von der Wiederaufbereitungsanlage La Hague.
- Ein Vergleich der gemessenen mit Literaturdaten demonstriert ein nahezu stabiles $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis von etwa $6,5 \cdot 10^{-7}$ in mitteleuropäischem Niederschlag seit Mitte der 1980er Jahre. Dieser Wert ist etwa eine Größenordnung höher als in Norditalien und Südspanien, einen Faktor Hundert als in den USA und mehr als fünf Größenordnungen als im natürlichen, vom Menschen unbeeinflussten Gleichgewicht.
- Die $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse im Oberflächenwasser liegen zehnfach bis hundertmal, im oberflächennahen Grundwasser sogar bis zu tausendmal niedriger als im Niederschlag. Diese Ergebnisse deuten auf einen sehr langsamen Transport des mit dem Regen auf die Erdoberfläche deponierten Iods im niedersächsischen Boden hin. Mithilfe eines vereinfachten Exponentialmodells lassen sich daraus mittlere Verweilzeiten des Iods von mehreren hundert Jahren für Oberflächengewässer und bis zu 30000 Jahren für oberflächennahe Grundwässer berechnen.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Bestimmung von $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnissen in archivierten Proben. Untersucht wurden zwei prä nukleare Schilddrüsen, neun Bodenmischproben und -profile von 1899 bis 1976 und zwei Aerosolfilter, die zum Zeitpunkt des Tschernobyl-Fallouts in Aachen gesammelt wurden.

Die niedrigsten prä nuklearen Isotopenverhältnisse wurden mit $5,2 \pm 0,8 \cdot 10^{-12}$ und $5,7 \pm 1,1 \cdot 10^{-12}$ für die terrestrische Bio- bzw. Pedosphäre gemessen. Da diese Werte drei- bis viermal größer sind, als für die prä nukleare Hydrosphäre angenommen wird, besteht der Verdacht der Kontamination der Proben mit rezentem Iod während der Lagerung. Somit können diese Ergebnisse lediglich als obere Abschätzung des natürlichen Gleichgewichts für die terrestrische Umwelt dienen.

Die Untersuchung eines Bodenprofils von 1947 zeigte einen beginnenden anthropogenen Einfluss in den obersten Bodenschichten. Die in einem Bodenprofil von 1976 bestimmte integrale ^{129}I -Depositionsdichte von $15,6 \pm 2,2 \text{ mBq m}^{-2}$ übertrifft den für die oberirdischen Kernwaffenexplosionen modellierten Eintrag um eine Größenordnung und demonstriert den wesentlichen Beitrag der Wiederaufbereitungsanlagen an den Gesamtemissionen von ^{129}I . Ein solcher wurde auch bei der Analyse Aachener Aerosolproben vom Mai und Juni 1986 beobachtet: Das für die Rekonstruktion des $^{129}\text{I}/^{131}\text{I}$ -Verhältnisses im Unglücksreaktor benötigte ^{129}I -Signal vom Unfall in Tschernobyl wurde in diesen Proben vom Untergrund aus La Hague überdeckt.



11 Ausblick

Die Untersuchung der niedersächsischen Wasserproben hat gezeigt, dass ^{129}I das Potential hat zu einem Tracer umweltrelevanter Prozesse, wie z.B. Bewegungen von Luftmassen und Meeresströmungen, den Transfer von Iod zwischen Umweltkompartimenten und die Bestimmung der biophilen Eigenschaften von Böden über den Vergleich mittlerer Verweilzeiten aus Tritium- und ^{129}I -Messungen. Zu vielen Fragestellungen konnten lediglich Lösungsansätze gemacht werden, die aber tiefergehender Untersuchungen bedürfen um ^{129}I als Umwelttracer zu etablieren. Vor allem die Betrachtung verschiedener Kompartimente auf kleinem Raum könnte Aufschluss über genaue Transport- und Transfermechanismen geben, z.B. im Rahmen systematischer Untersuchungen von:

- Niederschlag, Oberflächengewässer, unterschiedlicher Grundwässer sowie Bodenprofilen in einem kleinen Einzugsgebiet in Zusammenhang mit ^3H -Messungen,
- Niederschlags- und Aerosolproben in Abhängigkeit von Abstand zu einer Wiederaufbereitungsanlage in und entgegen der Hauptwindrichtung,
- Meerwasserproben in der küstennahen und zentralen Nordsee oder
- Umweltarchiven wie Eisbohrkernen, Hochmooren oder Baumringen zur genaueren Rekonstruktion des anthropogenen Eintrags.

In dieser Arbeit konnte erstmals für die PSI/ETH-Tandem-AMS-Anlage in Zürich ein Verfahren angewandt werden, mit dem Proben ohne den Zusatz eines Trägers gemessen werden können. Für die Auswertung dieser Messung bedarf es aber weiterer Untersuchungen, z.B. der Überprüfung von Korrelationen. Des Weiteren ließe sich wahrscheinlich durch Optimierung des Integrators, der für die Messung des Hochenergieionenstromes eingesetzt wird, und der Frequenzen der Pulsierung von ^{129}I und ^{127}I auf der Niederenergieseite, die den Eintritt der entsprechenden Massen in den Beschleuniger und somit auch in die Detektionseinheit auf der Hochenergieseite ermöglicht, die in dieser Arbeit ermittelte Grenze von $40\ \mu\text{g}$ Iodid im Target noch weiter absenken. Dann wäre dieses Verfahren auch für Proben mit einem geringeren Iodgehalt als für Boden, Sediment oder Seetang einsetzbar, z.B. für die prä nukleare Ära repräsentierende Schichten in Eisbohrkernen, die für alpines Eis etwa $1\ \mu\text{g}$ Iod in $1\ \text{kg}$ Material aufweisen.



12 Literatur

- 1 R. Michel; Long-lived radionuclides as tracers in terrestrial and extraterrestrial matter; *Radiochim. Acta* 87 (1999) 47-73.
- 2 T.P. Kohman, R.R. Edwards; Iodine-129 as a geochemical and ecological tracer; Report NYO-3624-1, Carnegie Institute of Technology (1966).
- 3 A. Schmidt; ^{129}I und stabiles Iod in Umweltproben - Vergleich von Analysemethoden und Qualitätskontrolle, Transport von ^{129}I und retrospektive Dosimetrie; Dissertation, Universität Hannover (1998).
- 4 D.D. Sabu; On mass-yield of xenon and krypton isotopes in the spontaneous fission of uranium; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33 (1971) 1509-1513.
- 5 J. Fabryka-Martin, H. Bentley, D. Elmore, P.L. Airley; Natural iodine-129 as an environmental tracer; *Geochim. Cosmochim. Acta* 49 (1985) 337-347.
- 6 B. Bolin; Note on the exchange of iodine between the atmosphere, land and sea; *Int. J. Air Poll.* 2 (1959) 127-131.
- 7 D.C. Kocher; A dynamic model of the global iodine cycle and estimation of dose to the world population from releases of iodine-129 to the environment; *Environ. Int.* 5 (1981) 15-31.
- 8 D.C. Whitehead; The distribution and transformations of iodine in the environment; *Environ. Int.* 10 (1984) 321-339.
- 9 B.L. Cohen; The origin of I in soil and the ^{129}I problem; *Health Phys.* 49 (1985) 279-285.
- 10 J.T. Fabryka-Martin; Natural ^{129}I as a ground-water tracer; M.S. thesis, University of Arizona (1984).
- 11 J.-C. Fontes, J.N. Andrews; Accelerator mass spectrometry in hydrology; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 92 (1994) 367-375.

-
- 12 U. Fehn, G.R. Holdren, D. Elmore, T. Brunelle R. Teng, P.W. Kubik; Determination of natural and anthropogenic ^{129}I in marine sediments; *Geophys. Res. Lett.* 13 (1986) 137-139.
 - 13 D.R. Schink, P.H. Santschi, O. Corapcioglu, P. Sharma, U. Fehn; ^{129}I in Gulf of Mexico waters; *Earth Planet. Sci. Lett.* 135 (1995) 131-138.
 - 14 J.E. Moran, U. Fehn, R.T.D. Teng; Variations in $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratios in recent marine sediments: evidence for a fossil organic component; *Chem. Geol.* 152 (1998) 193-203.
 - 15 J.E. Moran, S. Oktay, P.H. Santschi, D.R. Schink; Surface $^{129}\text{iodine}/^{127}\text{iodine}$ ratios: marine vs. terrestrial; in: J.L. Duggan, I.L. Morgan; *Application of Accelerators in Research and Industry*; AIP Press, New York (1997) 807-810.
 - 16 P.H. Santschi, J.E. Moran, S. Oktay, E. Hoehn, P. Sharma; $^{129}\text{Iodine}$: A new tracer for surface water/groundwater interaction; IAEA-SM-361/10 (1998).
 - 17 T.R. England, B.F. Rider; Evaluation and compilation of fission product yields; Rep. LA-UR-94-3106 (1994).
 - 18 A.C. Chamberlain; *Radioactive aerosols*; Cambridge University Press (1991).
 - 19 J.E. Moran, S. Oktay, P.H. Santschi, D.R. Schink; Atmospheric Dispersal of $^{129}\text{iodine}$ from nuclear reprocessing facilities; *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2536-2542.
 - 20 Inventaire des rejets radioactifs des installations nucléaires, Volume 1: Historique des rejets; Groupe Radioécologie Nord-Cotentin, c/o Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire, Fontenay-aux-Roses (1999).
 - 21 G.M. Raisbeck, F. Yiou, Z.Q. Zhou, L.R. Kilius; ^{129}I from nuclear fuel reprocessing facilities at Sellafield (U.K.) and La Hague (France); potential as an oceanographic tracer; *J. Mar. Sys.* 6 (1995) 561-570.
 - 22 G.M. Raisbeck, F. Yiou; ^{129}I in the oceans: origins and applications; *Sci. Total Environ.* 237/238 (1999) 31-41.
 - 23 M.A. Robkin, B. Shleien; Estimated maximum doses from ^{129}I releases from the Hanford site for the years 1994-1995; *Health Phys.* 69 (1995) 917-922.

- 24 U. Rao; Sources, reservoirs and pathways of anthropogenic ^{129}I in Western New York; Dissertation, University of Rochester; New York (1997).
- 25 S.P. Stewart, B.T. Wilkins; Areal distribution of ^{129}I in West Cumbrian soils; *J. Environ. Radioactivity* 2 (1985) 175-182.
- 26 L.R. Kilius, J.C. Rucklidge, C. Soto; The dispersal of ^{129}I from the Columbia River estuary; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B92* (1994) 393-397.
- 27 F. Yiou, G.M. Raisbeck, Z.Q. Zhou, L.R. Kilius; ^{129}I from nuclear fuel reprocessing; potential as an oceanographic tracer; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B92* (1994) 436-439.
- 28 J. Handl; Concentrations of iodine-129 in the biosphere; *Radiochim. Acta* 72 (1996) 33-38.
- 29 R.C. Finkel, M. Suter; AMS in the earth sciences: technique and applications; *Adv. Anal. Geochem.* 1 (1993) 1-114.
- 30 P.J. Magno, T.C. Reavey, J.D. Apitianakis; Iodine-129 in the environment around a nuclear fuel reprocessing plant; ORP/SID 72-5, Environmental Protection Agency, Washington (1972).
- 31 F.P. Brauer; Environmental ^{129}I measurements; Proceedings 2nd International Conference on Nuclear Methods in Environmental Research, Columbia, Missouri, 29. Juli 1974, CONF-740701 (1974) 328-343.
- 32 F.W. Boone, Y.C. Ny, J.M. Palms; Terrestrial pathways of radionuclide particulates; *Health Phys.* 41 (1981) 735-747.
- 33 M.V. Kantelo, B. Tiffany, T.J. Anderson; Iodine-129 distribution in the terrestrial environment surrounding a nuclear fuel reprocessing plant after 25 years of operation; IAEA-SM-257 (1981).
- 34 E. Robens, D.C. Aumann; ^{129}I in the environment of a nuclear fuel reprocessing plant: I - ^{129}I and ^{127}I contents of soils, forage plants and deer thyroids; *J. Environ. Radioactivity* 7 (1988) 265-274.

-
- 35 J. Rucklidge, L.R. Kilius, R. Fuge; ^{129}I in moss downwind from the Sellafield nuclear fuel reprocessing plant; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B92 (1994) 417-420.
- 36 G.R. Doshi, S.N. Joshi; Estimation of ^{129}I in marine algal samples from Tarapur (Bombay), west coast of India; Indian J. Mar. Sci. 18 (1989) 87-90.
- 37 C. Fréchet, D. Calmet, P. Bouisset, D. Piccot, A. Gaudry, F. Yiou, G. Raisbeck; ^{129}I and $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio determination in environmental biological samples by RNAA, AMS and direct γ -X spectrometry measurements; 5th International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry, Kailua-Kona, 9.-14. April 2000, Log No. 279, eingereicht (2000).
- 38 X. Hou, H. Dahlgaard, S.P. Nielsen; Iodine-129 time series in Danish, Norwegian and Northwest Greenland coast and the Baltic Sea by seaweed; Estuarine, Coastal and Shelf Science (2000), im Druck.
- 39 BNFL; Annual report on discharges and monitoring of the environment, 1998; British Nuclear Fuel, Risley (1999).
- 40 FSA/SEPA; Radioactivity in food and the environment, 1999, RIFE-5; Food Standards Agency, London, und Scottish Environment Protection Agency, Stirling (2000).
- 41 G. Krupp; Stabiles Iod und das langlebige Spaltprodukt Iod-129 in Niederschlägen über Deutschland; Dissertation; Universität Bonn (1997).
- 42 D. Schnell; Stabiles Iod und das langlebige radioaktive Spaltprodukt Iod-129 in Böden in Deutschland; Dissertation; Universität Bonn (1997).
- 43 N. Buraglio, A. Aldahan, G. Possnert; Analytical techniques and applications of ^{129}I in natural waters; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B172 (2000) 518-523.
- 44 G. Krupp, D.C. Aumann; Iodine-129 in rainfall over Germany; J. Environ. Radioactivity 46 (1999) 287-299.
- 45 J.M. López-Gutiérrez, M. García-León, Ch. Schnabel, S. Szidat, M. Suter, H.-A. Synal; ^{129}I as a tracer of marine air masses movements; J. Environ. Radioactivity, eingereicht (1999).

-
- 46 C. Schnabel, J.M. López-Gutiérrez, S. Szidat, J. Beer, H.-A. Synal; ^{129}I in rain water near Zurich; Tagungsband zur 5th International Conference on Nuclear and Radiochemistry, 3.–8.9.2000, Pontresina, Schweiz, 585–588.
- 47 W. Reifenhäuser, K.G. Heumann; Determinations of methyl iodide in the Antarctic atmosphere and the South Polar Sea; *Atmos. Environ* 26A (1992) 2905-2912.
- 48 J. Gray, S.R. Jones, A.D. Smith; Discharges to the environment from the Sellafield Site, 1951-1992; *J. Radiol. Prot.* 15 (1995) 99-131.
- 49 R.A. Rasmussen, M.A.K. Khalil, R. Gunawardena, S.D. Hoyt; Atmospheric methyl iodide (CH_3I); *J. Geophys. Res.* 87 (1982) 3086-3090.
- 50 X. Liu, U. Fehn, R.T.D. Teng; Oil formation and fluid convection in Railroad Valley, NV: a study using cosmogenic isotopes to determine the onset of hydrocarbon migration; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*123 (1997) 356-360.
- 51 T. Beasley, L.W. Cooper, J.M. Grebmeier, K. Aagaard, J.M. Kelley, L.R. Kilius; $^{237}\text{Np}/^{129}\text{I}$ atom ratios in the Arctic Ocean: has ^{237}Np from Western European and Russian fuel reprocessing facilities entered the Arctic Ocean?; *J. Environ. Radioactivity* 39 (1998) 255-277.
- 52 N. Buraglio, A.A. Aldahan, G. Possnert; Distribution and inventory of ^{129}I in the central Arctic; *Geophys. Res. Lett.* 26 (1999) 1011-1014.
- 53 A. Schmidt, Ch. Schnabel, J. Handl, D. Jakob, R. Michel, H.-A. Synal, J.M. Lopez, M. Suter; On the analysis of iodine-129 and iodine-127 in environmental materials by accelerator mass spectrometry and ion chromatography; *Sci. Total Environ.* 223 (1998) 131.
- 54 U. Fehn, S. Tullai, R.T.D. Teng, D. Elmore, P.W. Kubik; Determination of I-129 in heavy residues of two crude oils; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*29 (1987) 380-382.
- 55 E. Boaretto, D. Berkovitz, G. Hollos, M. Paul; Measurements of natural concentrations of ^{129}I in uranium ores by AMS; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*50 (1990) 280-285.
- 56 L.R. Kilius, A.E. Litherland, J.C. Rucklidge, N. Baba; Accelerator mass spectrometry measurements of heavy long-lived elements; *J. Appl. Radiat. Isot.* 43 (1992) 279-287.

-
- 57 S.D. Oktay, P.H. Santschi, J.E. Moran, P. Sharma; The ^{129}I iodine bomb pulse recorded in Mississippi River Delta sediments: Results from isotopes of I, Pu, Cs, Pb, C; *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (2000) 989-996.
- 58 Y. Muramatsu, Y. Ohmomo; Iodine-129 and iodine-127 in environmental samples collected from Takaimura/Ibaraki, Japan; *Sci. Total Environ.* 48 (1986) 33-43.
- 59 H.N. Edmonds, J.N. Smith, H.D. Livingston, L.R. Kilius, J.M. Edmond; ^{129}I in archived seawater samples; *Deep-Sea Research I* 45 (1998) 1111-1125.
- 60 H. Wershofen; Die Bestimmung von Konzentration und chemischer Form der Iodisotope I-129 und I-127 in der Luft der Umgebung der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe; Dissertation, Universität Bonn (1988).
- 61 M.J.M. Wagner; Mittelschwere Radionuklide: Neue Nachweismethoden und Anwendungen von Nickel-59, Zinn-126 und Iod-129; Dissertation, ETH Zürich (1995).
- 62 J.-H. Chao, C.L. Tseng; Iodine-129 concentrations of mammalian thyroids in Taiwan; *Sci. Total Environ.* 193 (1996) 111-119.
- 63 S. Szidat, A. Schmidt, J. Handl, D. Jakob, W. Botsch, R. Michel, H.-A. Synal, M. Suter, J.M. López-Gutiérrez, W. Städe; Iodine-129: Sample preparation, quality control and analyses of pre-nuclear materials and of natural waters from Lower Saxony, Germany; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 172 (2000) 699-710.
- 64 J. Handl, A. Pfau; Bestandsaufnahme und Transfer von ^{129}I in der Nahrungskette und Spaltprodukt-Transfer auf dem Weide-Kuh-Milch-Pfad nach dem Tschernobyl-Unfall, NIR-Bericht 2/86; Niedersächsisches Institut für Radioökologie (heute: ZSR), Hannover (1986).
- 65 M. Paul, D. Fink, G. Hollos, A. Kaufman, W. Kutschera, M. Magaritz; Measurement of ^{129}I concentrations in the environment after the Chernobyl reactor accident; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 29 (1987) 341-345.
- 66 B. Keisch, R.C. Koch, A.S. Levine; Determination of biospheric levels of ^{129}I by neutron-activation analysis; Proceedings International Conference on Modern Trends in Activation Analysis, College Station, Texas (1965) 284-290.

-
- 67 P. Bouisset, O. Lefèvre, X. Cagnat, G. Kerlau, A. Ugron, D. Calmet; Direct gamma-X spectrometry measurement of ^{129}I in environmental samples using experimental self-absorption corrections; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A437 (1999) 114-127.
- 68 M.H. Studier, C. Postmus, Jr., J. Mech, R.R. Walters, E.N. Sloth; The use of ^{129}I as an isotopic tracer and its determination along with normal ^{127}I by neutron activation analysis - the isolation of iodine from a variety of materials; J. Inorg. Nucl. Chem. 24 (1962) 755-761.
- 69 K.H. Lieser; Einführung in die Kernchemie, 3. Aufl., VCH, Weinheim (1991).
- 70 D.C. Aumann, H. Faleschini, L. Friedmann; Determination iodine-129 and iodine-127 at natural levels by neutron activation analysis; Radiochim. Acta 29 (1981) 209-215.
- 71 D. Elmore, H.E. Gove, R. Ferraro, L.R. Kilius, W. Lee, K.H. Chang, R.P. Beukens, A.E. Litherland, C.J. Russo, M.T. Murell, R.C. Finkel; Determination of ^{129}I using tandem accelerator mass spectrometry; Nature 286 (1980) 138-140.
- 72 C. Tuniz, J.R. Bird, D. Fink, G.F. Herzog; Accelerator Mass Spectrometry – Ultrasensitive Analysis for Global Science; CRC Press, Boca Raton, USA (1998).
- 73 H.-A. Synal, G. Bonani, M. Döbeli, R.M. Ender, P. Gartenmann, P.W. Kubik, Ch. Schnabel, M. Suter; Status report of the PSI/ETH AMS facility; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B123 (1997) 62-68.
- 74 J.M. López-Gutiérrez; Aplicaciones de la Espectrometría de Masas con Aceleradores a la determinación de radionúclidos de semivida grande en la Naturaleza; Dissertation, Universidad de Sevilla (1999).
- 75 C. Schnabel; ETH Hönggerberg, Zürich, persönliche Mitteilung (2000).
- 76 G.A. Uriano; Certificate Standard Reference Material 4949B; National Bureau of Standards, Gaithersburg, USA (1982).
- 77 A. Pearson, A.P. McNichol, R.J. Schneider, K.F. von Reden; Microscale AMS ^{14}C measurement at NOSAMS; Radiocarbon 40 (1998) 61-75.

-
- 78 R. Weissenböck, S.R. Biegalski, L.A. Currie, D.B. Klinedinst, R. Golser, G.A. Klouda, W. Kutschera, A. Priller, W. Rom, P. Steier, E. Wild; ^{14}C measurements of sub-milligram carbon samples from aerosols; *Radiocarbon* 40 (1998) 265-272.
- 79 D.L. Kirner, R.E. Taylor, J.R. Southon; Reduction in backgrounds of microsamples for AMS ^{14}C dating; *Radiocarbon* 37 (1995) 697-704.
- 80 Certificate of analysis: Certified reference material BCR No 279, trace elements in sea lettuce (*Ulva Lactuca*); Commission of the European Communities, Community Bureau of Reference, Brüssel (1987).
- 81 I.D. Proctor, J.R. Southon, M.L. Roberts; Development of ^{129}I AMS for the LLNL spectrometer; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 92 (1994) 92-95.
- 82 D. Wollenweber; Instrumentelle Leistungssteigerung der ICP-MS Ultraspurenanalytik durch neue Zerstäuber oder Kaltplasma und Einsatz der Isotopenverdünnung; Dissertation, Hannover (2000).
- 83 International Commission on Radiological Protection; Radionuclide transformations, energy and intensity of emissions; ICRP Publication 30, Pergamon Press, London (1983).
- 84 D.A. Palmer, R.W. Ramette, R.E. Mesmer; The hydrolysis of iodine: equilibria at high temperatures; *J. Nucl. Materials* 130 (1985) 280-286.
- 85 ISO 5667-3: 1994(E); Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples, 2nd edition; International Organization for Standardization, Genf (1994).
- 86 DIN EN ISO 5667-3 : 1996-04; Wasserbeschaffenheit, Probenahme – Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben; Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (1996).
- 87 J.R.W. Woittiez, H.A. van der Sloot, G.D. Wals, B.J.T. Nieuwendijk, J. Zonderhuis; The determination of iodide, iodate, total inorganic iodine and charcoal-absorbable iodine in seawater; *Mar. Chem.* 34 (1991) 247-259.

-
- 88 G.T.F. Wong, X.-H. Cheng; Dissolved organic iodine in marine waters: Determination, occurrence and analytical implications; *Mar. Chem.* 59 (1998) 271-281.
- 89 D. Tait, G. Haase, A. Wiechen; Die Bestimmung von I-129 in Milch im Rahmen der Überwachung von Endlagern für radioaktive Abfälle im Falle von Stör- oder Unfällen; 10. Fachgespräch Überwachung der Umweltradioaktivität, 28.-30. April 1998, Hamburg, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (1998) 195-201.
- 90 D. Tait, G. Haase, A. Wiechen; A fast method for monitoring I-129 in milk in the surveillance of radioactive waste repositories in the event of accidental releases; *Kerntechnik* 65 (2000) 168-171.
- 91 P. Sharma, D. Elmore, T. Miller, S. Vogt; The ^{129}I AMS program at PRIME Lab; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*123 (1997) 347-351.
- 92 R. Fuge; Iodine, in: K.H. Wedepohl (Herausg.), *Handbook of Geochemistry, Part II-4*; Springer-Verlag, Berlin (1973).
- 93 E. Boaretto, D. Berkovits, R. Delmas, R.R. Johnson, A. Kaufman, M. Magaritz, M. Paul, M. Pourchet; Measurements of anthropogenic radionuclides in environmental samples; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*92 (1994) 350-356.
- 94 J. Weiß; *Ionenchromatographie, 2. Aufl.*; VCH, Weinheim (1991).
- 95 J.J. Gabay, C.J. Paperiello, S. Goodyear, J.C. Daly, J.M. Matuszek; A method for determining iodine-129 in milk and water; *Health Phys.* 26 (1974) 89-96.
- 96 M.A.R. Abdel-Moati; Iodine speciation in the Nile River estuary; *Mar. Chem.* 65 (1999) 211-225.
- 97 J. Korkisch; *Handbook of ion exchange resins: Their application to inorganic analytical chemistry, Vol I and VI*; CRC-Press, Boca Raton, USA (1989).
- 98 X. Hou, H. Dahlgaard, B. Rietz, U. Jacobsen, S.P. Nielsen; Pre-separation neutron activation analysis of seawater, urine, and milk for iodide and iodate; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 244 (2000) 87-91.

-
- 99 DIN 38 414, Teil 2; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung: Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz (S 2); Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (1985).
- 100 B.R. Norman, E.A. Mackey; Concentrations of iodine determined by pre-irradiation combustion and neutron activation analysis in powdered grass as a function of particle size; *Sci. Total Environ.* 205 (1997) 151-158.
- 101 K.I. Burns, M.R. Ryan; Determination of ^{129}I in low level radioactive waste by radiochemical instrumental neutron activation analysis; *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Art. 194 (1995) 15-23.
- 102 G.E. Jacobsen; Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Menai, Australia, persönliche Mitteilung (1999).
- 103 X. Hou; Risø National Laboratory, Roskilde, Dänemark; persönliche Mitteilung (2000).
- 104 H.-E. Gäbler, K.G. Heumann; Determination of atmospheric iodine species using a system of specifically prepared filters and IDMS; *Fresenius J. Anal. Chem.* 345 (1993) 53-59.
- 105 H.-E. Gäbler, K.G. Heumann; Determination of particulate iodine in aerosols from different regions by size fractionating impactor sampling and IDMS; *Intern. J. Anal. Chem.* 50 (1993) 129-146.
- 106 V.M.H. Lavanchy, H.W. Gäggeler, S. Nyeki, U. Baltensberger; Elemental carbon (EC) and black carbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfrauoch; *Atmos. Environ.* 33 (1999) 2759-2769.
- 107 F.X. Martin, G.M. Raisbeck, F. Yiou; Measurement of carrier free $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in environmental samples by accelerator mass spectrometry; *Mineralogical Magazine* 62A (1998) 953-954.

-
- 108 F. Yiou, K. Diel, F.X. Martin, G. Raisbeck; Preparation of microgram quantities of carrier-free iodine for AMS analysis; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B172 (2000) 395-398.
- 109 DIN 25 482 Teil 1; Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen: Zählende Messung ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses; Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (1989).
- 110 A.F. Holleman, E. Wiberg; Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Aufl.; Verlag Walter de Gruyter, Berlin (1985).
- 111 H. Remy; Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Band II, 11. Aufl.; Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig (1961).
- 112 DIN 1319, Teil 3; Grundlagen der Messtechnik: Auswertung von Messungen einer einzelnen Messgröße, Messunsicherheit; Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (1996).
- 113 International Organization for Standardization; Guide to the expression of uncertainty in measurement, corrected and reprinted; ISO, Genf (1995).
- 114 S.L.R. Ellison, M. Rösslein, A. Williams; Quantifying uncertainty in analytical measurement, EURACHEM/CITAC Guide, 2nd ed.; EURACHEM, c/o Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (2000).
- 115 R. Michel, K. Kirchhoff; Nachweis-, Erkennungs- und Vertrauensgrenzen bei Kernstrahlungsmessungen; Publikationsreihe Fortschritte im Strahlenschutz, Fachverband für den Strahlenschutz e.V., TÜV-Verlag, Köln (1999).
- 116 DIN 25 482 Teil 6; Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen: Zählende Messungen mit Berücksichtigung des Probenbehandlungs- und Geräteinflusses; Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (1993).
- 117 DIN 25 482 Teil 10; Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen: Allgemeine Anwendungen; Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (2000).

-
- 118 R.M. Barnett, C.D. Carone, D.E. Groom, T.G. Trippe, C.G. Wohl, B. Armstrong, P.S. Gee, G.S. Wagman, F. James, M. Mangano, K. Mönig, L. Montanet, J.L. Feng, H. Murayama, J.J. Hernández, A. Manohar, M. Aguilar-Benitez, C. Caso, R.L. Crawford, M. Roos, N.A. Törnqvist, K.G. Hayes, K. Hagiwara, K. Nakamura, M. Tanabashi, K. Olive, K. Honscheid, P.R. Burchat, R.E. Shrock, S. Eidelman, R.H. Schindler, A. Gurtu, K. Hikasa, G. Conforto, R.L. Workman, C. Grab, C. Amsler; Review of particle physics; Phys. Rev. D54 (1996) 1-708.
- 119 J.M. López-Gutiérrez, M. García-León, Ch. Schnabel, A. Schmidt, R. Michel, H.-A. Synal, M. Suter; Determination of ^{129}I in atmospheric samples by accelerator mass spectrometry; Appl. Radiat. Isot. 51 (1999) 315-322.
- 120 K. Doerffel; Statistik in der analytischen Chemie, 3. Aufl.; VCH, Weinheim (1984).
- 121 Beiblatt 1 zu DIN 25 482 Teil 1; Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen: Zählende Messung ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses - Erläuterungen und Beispiele; Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (1992).
- 122 ISO/FDIS 11 929, Teil 1; Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements, Part 1: Fundamentals and applications to counting measurements without the influence of sample treatment; International Organization for Standardization, Genf (1999).
- 123 Beiblatt 1 zu DIN 25 482 Teil 6; Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen: Zählende Messungen mit Berücksichtigung des Probenbehandlungs- und Geräteinflusses - Erläuterungen und Beispiele; Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (1998).
- 124 ISO/FDIS 11 929, Teil 2; Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements, Part 2: Fundamentals and applications to counting measurements with the influence of sample treatment; International Organization for Standardization, Genf (1999).

-
- 125 ISO/FDIS 11 929, Teil 7; Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements, Part 7: Fundamentals and general applications; International Organization for Standardization, Genf (1999).
- 126 R. Michel; Quality assurance of nuclear analytical techniques based on Bayesian characteristic limits; J. Radioanal. Chem. 245 (2000) 137-144.
- 127 K. Weise; Bayesian-statistical decision threshold, detection limit and confidence interval in nuclear radiation measurement; Kerntechnik 63 (1998) 214-224.
- 128 DIN 32 645; Chemische Analytik: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze - Ermittlung unter Wiederholbedingungen, Begriffe, Verfahren, Auswertung; Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (1994).
- 129 L.A. Currie; Detection: International update, and some emerging di-lemmas involving calibration, the blank, and multiple detection decisions; Chemom. Intell. Lab. Sys. 37 (1997) 151-181.
- 130 E.T. Jaynes; Prior probabilities; IEEE Trans. Sys. Sci. Cybern. SSC-4 (1968) 227-241.
- 131 F. Kohlrausch; Praktische Physik, Band 3, 24. Auflage; Teubner, Stuttgart (1996).
- 132 O. Mende; Untersuchung stochastischer Verfahren zur Festlegung von Nachweis- und Erkennungsgrenzen bei zählenden Kernstrahlungsmessungen; Diplomarbeit, Hannover (1990).
- 133 S. Szidat, A. Schmidt, J. Handl, D. Jakob, R. Michel, H.-A. Synal, Ch. Schnabel, M. Suter, J.M. Lopez-Gutierrez; RNAA and AMS of iodine-129 in environmental materials: comparison of analytical methods and quality assurance; Kerntechnik 65 (2000) 160-167.
- 134 Datenblatt IAEA-375; Th, U and radionuclides in soil; International Atomic Energy Agency, Wien (1991).
- 135 V. Strachnov, V. Valkovich, P.R. Danesi, J. Larosa, R. Dekner, R. Zeisler; Intercomparison run IAEA-375: determination of radionuclides in soil sample IAEA-375, preliminary report, International Atomic Energy Agency, Wien (1993).

-
- 136 Th. E. Gills; Certificate of analysis, standard reference material 2709, San Joaquin soil; National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg (1993).
- 137 A.A. Marchetti, F. Gu, R. Robl, T. Straume; Determination of total iodine and sample preparation for AMS measurement of ^{129}I in environmental matrices. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B123 (1997) 352-355.
- 138 Th. E. Gills; Certificate of analysis, standard reference material 1648, urban particulate matter; National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg (1998).
- 139 R.R. Greenberg, R.F. Fleming, R. Zeisler; High sensitive neutron activation analysis of environmental and biological standard reference materials; Environ. Int. 10 (1984) 129-134.
- 140 M.L. Roberts, M.W. Caffee, I.D. Proctor; ^{129}I interlaboratory comparison; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B123 (1997) 367-370.
- 141 M.L. Roberts, M.W. Caffee, I.D. Proctor; ^{129}I interlaboratory comparison: phase I and phase II results; Report UCRL-ID-128218, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, USA ; URL: <http://www.llnl.gov/tid/lof/documents/pdf/231887.pdf> (1997).
- 142 M.L. Roberts, M.W. Caffee; ^{129}I interlaboratory comparison: Phase II results; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B172 (2000) 388-394.
- 143 K. Doerffel; Beurteilung von Analysenverfahren und –ergebnissen, 2. Aufl.; Springer, Berlin (1965).
- 144 S. Szidat, A. Schmidt, J. Handl, D. Jakob, R. Michel, H.-A. Synal, M. Suter; Analysis of iodine-129 in environmental materials: quality assurance and applications; J. Radioanal. Chem. 244 (2000) 45-50.
- 145 A. Schmidt, Ch. Schnabel, J. Handl, D. Jakob, R. Michel; Bestimmung von I-129 mit RNAA und AMS - Methodenvergleich und Qualitätskontrolle; 10. Fachgespräch Überwachung der Umweltradioaktivität, 28.-30. April 1998, Hamburg; BMU (1998) 203-208.

-
- 146 A. Schmidt, Ch. Schnabel, J. Handl, D. Jakob, R. Michel, H.-A. Synal, M. Suter, J. Lopez; Untersuchung von ^{129}I in Umweltproben mit AMS und RNAA; in: M. Winter, K. Henrichs, H. Doerfel (Herausgeber); Radioaktivität in Mensch und Umwelt, 30. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz, 28. Sept. – 2. Okt. 1998, Lindau; TÜV-Rheinland Verlag, Köln (1998) 784-789.
- 147 Depositions-Messnetz Niedersachsen, Bericht „Belastung von Wasser und Boden durch Schadstoffe in Luft und Niederschlägen“; Niedersächsisches Landesamt für Ökologie (1993).
- 148 Überwachung der Umweltradioaktivität in Niedersachsen - 1995 und 1996, Gemeinsamer Bericht der niedersächsischen Messstellen für Umweltradioaktivität; Niedersächsisches Landesamt für Ökologie (1997).
- 149 DIN 4049 Teil 3; Hydrologie, Begriffe zur quantitativen Hydrologie; Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (1994).
- 150 L. Sachs; Angewandte Statistik – Statistische Methoden und ihre Anwendungen, 5. Auflage; Springer, Berlin (1978).
- 151 G.A. Dean; The iodine content of some New Zealand drinking waters with a note on the contribution from sea spray to the iodine in rain; N. Z. J. Sci. 6 (1963) 208-214.
- 152 C.N. Neal, J. Smith, J. Walls, P. Billingham, S. Hill, M. Neal; Comments on the hydrochemical regulation of the halogen elements in rainfall, stemflow, throughfall and stream waters at an acidic forested area in Mid-Wales; Sci. Total Environ. 91 (1990) 1-11.
- 153 Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, unveröffentlichte Daten (1999).
- 154 A.H. Johannes, Y.L. Chen, K. Dackson, T. Suleski; Modeling of throughfall chemistry and indirect measurement of dry deposition; Water Air Soil Pollut. 30 (1986) 211-216.
- 155 A. Tiktak, M. Bredemeier, K. van Heerden; The Solling dataset - site characteristics, monitoring data and deposition scenarios; Ecol. Model. 83 (1995) 17-34.

-
- 156 G. Rosner, H. Hötzl, R. Winkler; Continuous wet-only and dry-only deposition measurements of ^{137}Cs and ^7Be : an indicator of their origin; *Appl. Radiat. Isot.* 47 (1996) 1135-1139.
- 157 R. Fuge; The role of volatility in the distribution of iodine in the secondary environment; *Appl. Geochem.* 5 (1990) 357-360.
- 158 I. Troen, E.L. Petersen; European wind atlas; Commission of the European Communities, veröffentlicht vom Risø National Laboratory, Roskilde, Dänemark (1989).
- 159 D. Martyn; Developments in atmospheric science, Band 18: Climates of the world; Elsevier, Amsterdam (1992).
- 160 H. Bachhuber, K. Bunzl; Background levels of atmospheric deposition to ground and temporal variation of ^{129}I , ^{127}I , ^{137}Cs and ^7Be in a rural area of Germany; *J. Environ. Radioactivity* 16 (1992) 77-89.
- 161 P. Pesava, R. Aksu, S. Toprak, H. Horvath, S. Seidl; Dry deposition of particles to building surfaces and soiling; *Sci. Total Environ.* 235 (1999) 25-35.
- 162 G. Draaijers; The variability of atmospheric deposition to forests - the effects of canopy structure and forest edges; Dissertation, Rijksuniversiteit Utrecht (1993).
- 163 R. Winkler; Seasonal variation of natural and artificial radionuclide concentrations in ground-level air; *Naturwissenschaften* 84 (1997) 535-539.
- 164 M.J.M. Wagner, B. Dittrich-Hannen, H.-A. Synal, U. Schotterer; Increase of ^{129}I in the environment; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 113 (1996) 490-494.
- 165 N. Buraglio; Accelerator mass spectrometry of ^{129}I and its applications in natural water systems; Dissertation, Uppsala University; *Acta Universitatis Upsaliensis, Comprehensive summaries of Uppsala dissertations from the Faculty of Science and Technology* 570 (2000).
- 166 N. Buraglio, A. Aldahan, G. Possnert; ^{129}I in precipitation and runoff in central Sweden and northern Italy; *Tagungsband zur 2nd International Congress of Limnogeology*, 25.-29. Mai 1999, Brest, Frankreich (1999) VI-1 P.6.

- 167 J.M. López-Gutiérrez, M. García-León, R. García-Tenorio; Ch. Schnabel, M. Suter, H.-A. Synal, S. Szidat; $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratios and ^{129}I concentrations in a recent sea sediment core and in rainwater from Seville (Spain) by AMS; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B172 (2000) 574-578.
- 168 E.T. Stringer; Foundations of climatology - An introduction to physical, dynamic, synoptic, and geographical climatology; W.H. Freeman and Company, San Francisco (1972).
- 169 S.P. Nielsen; A box model for North-East Atlantic coastal waters compared with radioactive tracers; J. Mar. Sys. 6 (1995) 545-560.
- 170 S.P. Nielsen, O. Karlberg, M. Øhlenschläger; Modelling the transfer of radionuclides in the Baltic Sea; Balt. Sea Environ. Proc. 61 (1995) 121-148.
- 171 M. Jakubith; Chemische Verfahrenstechnik – Einführung in die Reaktionstechnik und Grundoperationen; VCH, Weinheim (1991).
- 172 A. Zuber; Mathematical models for the interpretation of environmental radioisotopes in groundwater systems; in: P. Fritz, J.C. Fontes; Handbook of environmental isotope geochemistry, Band 2, Teil B: The terrestrial environment; Elsevier, Amsterdam (1986) 1-59.
- 173 M. Falkenmark, B. Allard; Water quality genesis and disturbance of natural freshwaters; in: O. Hutzinger; The handbook of environmental chemistry, Band 5, Teil A: Water pollution; Springer, Berlin (1991).
- 174 R. Schwarze, D. Hebert, K. Opherden; Zur Altersstruktur des Abflusses in kleinen Einzugsgebieten des Erzgebirges; Isotopes Environ. Health Stud. 31 (1995) 15-28.
- 175 A. Vasilyev; Modelling wash-off and leaching of pollutants by spring-time flow; J. Hydrol. 159 (1994) 215-222.
- 176 C.-D. Garbe-Schönberg, M. Zeiler, P. Stoffers; Geochemische Stoffkreisläufe in Binnenseen: Akkumulation versus Remobilisierung von Spurenelementen; in: J. Matschullat, H. J. Tobschall, H.-J. Voigt; Geochemie und Umwelt: Relevante Prozesse in Atmo-, Pedo- und Hydrosphäre; Springer, Berlin (1997).

-
- 177 S.D. Jones, V.W. Truesdale; Dissolved iodine species in a British freshwater system; *Limnol. Oceanogr.* 29 (1984) 1016-1024.
- 178 D.K. Todd; *The water encyclopedia - A compendium of useful information on water resources*; Water Information Center, Port Washington, New York (1970).
- 179 W. Larcher; *Ökologie der Pflanzen auf physiologischer Grundlage*, 4. Aufl.; Uni-Taschenbücher, Band 232; Ulmer, Stuttgart (1984).
- 180 J. Poltz; *Aktuelles von niedersächsischen Flachseen: Großes Meer/Hieve, Steinhuder Meer*; Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Hildesheim (2000).
- 181 M.I. Sheppard, D.H. Thibault; Chemical behaviour of iodine in organic and mineral soils; *Appl. Geochem.* 7 (1992) 265-272.
- 182 N. Buraglio, A. Aldahan, G. Possnert; ^{129}I in fresh water lakes in areas of Chernobyl fallout; Tagungsband zur 2nd International Congress of Limnogeology, 25.-29. Mai 1999, Brest, Frankreich (1999) VI-1 P.7.
- 183 *Deutsches Gewässerkundliches Jahrbuch, Weser- und Emsgebiet, 1995*; Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Hildesheim (1998).
- 184 *Bodenkundlicher Atlas von Niedersachsen, Entwässerungskarte*; Wirtschaftswissenschaftliche Gesellschaft zum Studium Niedersachsens e.V.; Verlag G. Stalling, Oldenburg (1938).
- 185 *Umgebungsüberwachung/Beweissicherung Oberflächenwasser/Grundwasser, Gorleben TBL/PKA, Jahresbericht 1997*; Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Hildesheim (1998).
- 186 *Statistical treatment of data on environmental isotopes in precipitation*, IAEA Technical Report Series No. 331; International Atomic Energy Agency, Wien (1992).
- 187 S.M. Ali, H.M. Beaumont, L.M.C. Dutton, B.J. Handy, M. Hosty, A.F. Parsons, S.P. Nielsen, Y. Sivintsev, V. Lystsov, E.I. Yefimov, T. Sazykina, M. Zheleznyak, V. Maderich, N. Margvelashvili; *Evolution of the radiological situation around the nuclear reactors with spent fuel which have been scuttled in the Kara Sea*; European Commission, report EUR 17634 EN (1997).

-
- 188 S.P. Nielsen, M. Iosjpe, P. Strand; Collective doses to man from dumping of radioactive waste in the Arctic Seas; *Sci. Total Environ.* 202 (1997) 135-146.
- 189 S.P. Nielsen; A sensitivity analysis of a radiological assessment model for Arctic waters; *Radiat. Prot. Dosim.* 75 (1998) 213-218.
- 190 D.R. Schink, P.H. Santschi, O. Corapcioglu, U. Fehn; Prospects for „iodine-129 dating“ of marine organic matter using AMS; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B99* (1995) 524-527.
- 191 P.H. Santschi, S.D. Oktay, J.E. Moran, K. Schwehr; ^{129}I as environmental tracer; Vortrag bei: 5th International Conference on Nuclear and Radiochemistry, 3.–8.9.2000, Pontresina, Schweiz.
- 192 J. Abuid, D.A. Stinson, P.R. Larsen; Serum triiodothyronine and thyroxine in the neonate and the acute increases in these hormones following delivery; *J. Clin. Invest.* 52 (1973) 1195-1199.
- 193 J.M. Fentener van Vlissingen, B. Colenbrander, C.J.G. Wensing; Morphological development of the thyroid gland and serum T4-concentration in the intact and decapitated pig fetus; *J. Develop. Physiol.* 5 (1983) 361-371.
- 194 N. Etling, F. Gehin; Iodprotein and iodoamino acid distribution in pig thyroid tissues at different periods of development; *Biol. Neonate* 31 (1977) 294-300.
- 195 W. Botsch; Untersuchungen zur Strahlenexposition von Einwohnern kontaminierter Ortschaften der nördlichen Ukraine; Dissertation, Universität Hannover (2000).
- 196 Hanford Health Information Network; The releases of radioactive materials from Hanford: 1944-1972; HHIN Publications, Washington State Department of Health, Olympia, USA; URL: www.doh.wa.gov/hanford/publications/history/release.html (1997).
- 197 K.H. Hartge, R. Horn; Die physikalische Untersuchung von Böden, 3. Aufl.; Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1992).

-
- 198 T. Straume, A.A. Marchetti, L.R. Anspaugh, V.T. Khrouch, Yu.I. Gavrilin, S.M. Shinkarev, V.V. Drozdovitch, A.V. Ulanovsky, S.V. Korneev, M.K. Brekeshev, E.S. Leonov, G. Voigt, S.V. Panchenko, V.F. Minenko; The feasibility of using ^{129}I to reconstruct ^{131}I deposition from the Chernobyl reactor accident; Health Phys. 71(1996) 733-740.
- 199 A. Kaul, H. Landferman, M. Thieme; One decade after Chernobyl: summing up the consequences; Health Phys. 71 (1996) 634-640.
- 200 A.P. Ermilov, I.I. Makarenkova, Yu.A. Melekhin; Research of neutron activation measurements of iodine in biological samples applying to the problem of the Chernobyl iodine reconstruction; All-Russian Scientific Research Institute of Physical-Technical and Radio-Technical Measurements, Medeleevo, Russland (1993), in russisch.
- 201 H. Bonka; Supply air filters after the nuclear reactor accident at Chernobyl; in: M.W. First; Proceedings of the 20th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference, Boston, 22.-25.8.1988; NUREG/CP-0098, CONF-880822, Vol.1 (1988).
- 202 H. Bonka, Rheinisch-Westfälische Technische Universität Aachen, persönliche Mitteilung (1998).

Anhang A: Einzeldaten der untersuchten Wasserproben

Kommentare zu den Proben:

^a Daten von Schmidt [3], korrigiert nach Kap. 7.2

^b Mischprobe I+III/1997

^c Probe z.T. gefroren

^d Mischprobe III+IV/1998

^e Behälter übergelaufen

^f Deposition extrapoliert

Ort	Halbjahr	Datum	¹²⁷ I µg kg ⁻¹	¹²⁹ I fg kg ⁻¹	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I 10 ⁻¹⁰
Grundwasser Rhauderfehn Gebiet(I)	1./1997	05.06.97	nb	45 ± 7	nb
	2./1997	-	-	-	-
	1./1998	31.03.98	3,4 ± 0,8	29 ± 3	85 ± 21
	2./1998	07.10.98	5,6 ± 1,1	42 ± 5	73 ± 17
	1./1999	08.04.99	4,0 ± 0,9	64 ± 6	158 ± 38
Woltrup- Wehbergen Gebiet(II)	1./1997	05.06.97	nb	78 ± 8	nb
	2./1997	19.11.97	5,4 ± 1,2	64 ± 9	116 ± 31
	1./1998	31.03.98	3,7 ± 0,8	90 ± 10	241 ± 61
	2./1998	07.10.98	3,1 ± 0,6	97 ± 8	302 ± 67
	1./1999	08.04.99	3,7 ± 0,7	108 ± 8	287 ± 60
Lamspringe Gebiet(III)	1./1997	-	-	-	-
	2./1997	28.10.97	1,8 ± 0,4	4,0 ± 1,5	22 ± 10
	1./1998	08.04.98	14,2 ± 3,4	20,4 ± 4,1	14 ± 4
	2./1998	14.10.98	0,6 ± 0,1	3,8 ± 1,4	59 ± 25
	1./1999	15.04.99	0,7 ± 0,2	3,2 ± 0,5	45 ± 12
Breetze Gebiet(IV)	1./1997 ^a	12.02.97	5,1 ± 1,2	<0,055	<0,11
	2./1997	17.09.97	6,4 ± 1,3	4,1 ± 0,6	6,3 ± 1,5
	1./1998	07.07.98	5,1 ± 1,0	1,0 ± 0,3	2,0 ± 0,7
	2./1998	29.09.98	4,8 ± 1,0	1,1 ± 0,3	2,2 ± 0,8
	1./1999	04.05.99	3,8 ± 0,7	3,9 ± 0,5	10,1 ± 2,3

Ort	Quartal	Datum	^{127}I $\mu\text{g kg}^{-1}$	^{129}I fg kg^{-1}	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 10^{-10}
Oberflächenwasser Großes Meer Gebiet(I)	I/1997 ^a	05.03.97	16 ± 2	250 ± 70	150 ± 60
	II/1997	18.06.97	46 ± 9	1050 ± 230	220 ± 60
	III/1997	16.09.97	41 ± 8	2400 ± 400	570 ± 140
	IV/1997	27.11.97	19 ± 4	1600 ± 120	810 ± 200
	I/1998	26.02.98	16 ± 4	440 ± 50	270 ± 70
	II/1998	27.05.98	27 ± 6	940 ± 100	250 ± 80
	III/1998	14.09.98	17 ± 4	1220 ± 140	690 ± 160
	IV/1998	17.11.98	22 ± 4	830 ± 70	380 ± 80
	I/1999	20.01.99	21 ± 4	590 ± 80	270 ± 60
	II/1999	16.04.99	21 ± 4	950 ± 60	250 ± 90
	III/1999	06.08.99	41 ± 8	3500 ± 200	830 ± 170
	IV/1999	IV/1999	17 ± 3	4000 ± 200	2200 ± 500
	Bokeloh Gebiet(II)	I/1997	18.02.97	6,4 ± 1,2	72 ± 13
II/1997		15.04.97	8,0 ± 1,5	88 ± 12	108 ± 25
III/1997		08.07.97	6,5 ± 1,5	168 ± 16	260 ± 60
IV/1997		15.10.97	7,7 ± 1,5	183 ± 17	230 ± 50
I/1998		06.01.98	3,9 ± 1,5	115 ± 11	290 ± 120
II/1998		II/1998	6,2 ± 1,4	99 ± 12	160 ± 40
III/1998		04.08.98	8,5 ± 1,8	178 ± 21	210 ± 50
IV/1998		24.11.98	9,0 ± 1,7	500 ± 40	550 ± 110
I/1999		09.03.99	5,4 ± 1,1	227 ± 15	420 ± 90
II/1999		04.05.99	5,8 ± 1,2	135 ± 10	230 ± 50
III/1999		10.09.99	6,4 ± 1,3	112 ± 10	170 ± 40
IV/1999		26.10.99	6,2 ± 1,3	124 ± 16	200 ± 50
Leineturm Gebiet(III)		I/1997	04.02.97	6,5 ± 1,2	11 ± 2
	II/1997	-	-	-	-
	III/1997	05.08.97	4,7 ± 0,9	36 ± 6	75 ± 19
	IV/1997	22.10.97	11,4 ± 4,5	60 ± 6	52 ± 21
	I/1998	19.01.98	4,3 ± 1,7	42 ± 4	100 ± 40
	II/1998	23.05.98	6,3 ± 2,5	31 ± 4	48 ± 20
	III/1998	28.07.98	4,8 ± 1,0	28 ± 5	58 ± 16
	IV/1998	27.11.98	5,3 ± 1,1	56 ± 8	104 ± 27
	I/1999 ^b	14.02.99	4,6 ± 0,9	41 ± 3	89 ± 20
	II/1999	22.04.99	4,1 ± 0,9	35 ± 3	83 ± 19
	III/1999 ^b	16.07.99	4,6 ± 0,9	41 ± 3	89 ± 20
	IV/1999	21.10.99	10,8 ± 2,2	53 ± 6	48 ± 11
	Meetschow Gebiet(IV)	I/1997 ^a	12.02.97	6,0 ± 1,6	31 ± 8
II/1997		15.05.97	6,6 ± 1,2	86 ± 11	128 ± 18
III/1997		09.07.97	13,5 ± 2,5	121 ± 10	88 ± 9
IV/1997		17.10.97	8,2 ± 1,5	106 ± 27	130 ± 30
I/1998		06.01.98	4,9 ± 0,9	37 ± 14	70 ± 30
II/1998		15.05.98	6,9 ± 2,7	158 ± 18	230 ± 80
III/1998		01.07.98	8,0 ± 1,7	349 ± 37	430 ± 70
IV/1998		23.11.98	4,4 ± 0,8	128 ± 12	290 ± 30
I/1999		03.03.99	14,8 ± 3,1	67 ± 5	44 ± 6
II/1999		08.06.99	19,0 ± 3,9	138 ± 11	72 ± 9
III/1999		03.09.99	12,3 ± 2,5	167 ± 13	134 ± 17
IV/1999		-	-	-	-

Ort	Quartal	h_N	^{127}I	^{129}I	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	^{127}I -Deposition	^{129}I -Deposition
Niederschlag		mm	$\mu\text{g kg}^{-1}$	fg kg^{-1}	10^{-10}	mg m^{-2}	mBq m^{-2}
Norderney	I/1997	111	$4,9 \pm 0,9$	3000 ± 400	6000 ± 1300	$0,54 \pm 0,12$	$2,2 \pm 0,4$
	II/1997	130	$3,5 \pm 0,8$	3400 ± 500	9500 ± 2600	$0,46 \pm 0,12$	$2,9 \pm 0,5$
	III/1997	133	$2,6 \pm 0,6$	2300 ± 150	8700 ± 2100	$0,35 \pm 0,09$	$2,0 \pm 0,3$
Gebiet(I)	IV/1997	173	$3,8 \pm 0,9$	2800 ± 200	7200 ± 1800	$0,66 \pm 0,18$	$3,1 \pm 0,4$
	I/1998 ^c	168	$4,0 \pm 0,9$	4170 ± 270	10200 ± 2400	$0,67 \pm 0,17$	$4,6 \pm 0,6$
Freiland-niederschlag	II/1998	207	$3,8 \pm 0,8$	3120 ± 290	8100 ± 1900	$0,78 \pm 0,20$	$4,2 \pm 0,6$
	III/1998	290	$2,4 \pm 0,5$	1800 ± 500	7400 ± 2800	$0,69 \pm 0,17$	$3,4 \pm 1,1$
	IV/1998	323	$1,5 \pm 0,4$	1650 ± 180	10700 ± 2800	$0,49 \pm 0,13$	$3,5 \pm 0,5$
	I/1999	160	$2,9 \pm 0,6$	2062 ± 110	7100 ± 1500	$0,46 \pm 0,11$	$2,1 \pm 0,3$
	II/1999	119	$3,0 \pm 0,6$	2670 ± 170	8800 ± 1800	$0,36 \pm 0,08$	$2,1 \pm 0,3$
Buer-Ostenwalde	I/1997	159	$2,0 \pm 0,4$	1240 ± 170	6000 ± 1400	$0,33 \pm 0,07$	$1,28 \pm 0,23$
	II/1997	215	$1,7 \pm 0,4$	1500 ± 120	8700 ± 2200	$0,37 \pm 0,10$	$2,10 \pm 0,29$
	III/1997 ^d	198	$1,1 \pm 0,3$	690 ± 60	6100 ± 1600	$0,22 \pm 0,06$	$0,89 \pm 0,13$
Gebiet(II)	IV/1997 ^d	236	$1,1 \pm 0,3$	690 ± 60	6100 ± 1600	$0,26 \pm 0,07$	$1,07 \pm 0,15$
	I/1998	133	$2,0 \pm 0,5$	1190 ± 120	5800 ± 1500	$0,27 \pm 0,07$	$1,03 \pm 0,16$
Freiland-niederschlag	II/1998	258	$1,3 \pm 0,3$	770 ± 60	6100 ± 1600	$0,32 \pm 0,09$	$1,29 \pm 0,18$
	III/1998	271	$1,1 \pm 0,3$	1220 ± 130	10900 ± 3000	$0,30 \pm 0,08$	$2,15 \pm 0,33$
	IV/1998	372	$2,0 \pm 0,4$	880 ± 120	4400 ± 1000	$0,73 \pm 0,16$	$1,24 \pm 0,22$
	I/1999	175	$1,4 \pm 0,3$	800 ± 50	5700 ± 1300	$0,24 \pm 0,06$	$0,91 \pm 0,12$
	II/1999	230	$1,1 \pm 0,2$	510 ± 30	4400 ± 900	$0,26 \pm 0,06$	$0,77 \pm 0,10$
Seesen	I/1997	202	-	-	-	-	-
	II/1997	174	$1,7 \pm 3,0$	470 ± 60	2800 ± 700	$0,29 \pm 0,06$	$0,54 \pm 0,09$
	III/1997	253	$0,3 \pm 0,1$	230 ± 40	9400 ± 3900	$0,06 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,07$
Gebiet(III)	IV/1997	239	$1,1 \pm 0,3$	660 ± 50	6200 ± 1800	$0,25 \pm 0,07$	$1,03 \pm 0,14$
	I/1998	127	$1,6 \pm 0,4$	1440 ± 140	9100 ± 2500	$0,20 \pm 0,06$	$1,19 \pm 0,18$
Freiland-niederschlag	II/1998	208	$3,0 \pm 0,7$	950 ± 240	3200 ± 1100	$0,62 \pm 0,17$	$1,29 \pm 0,36$
	III/1998	253	$2,3 \pm 0,4$	1290 ± 100	5500 ± 1100	$0,58 \pm 0,13$	$2,13 \pm 0,29$
	IV/1998 ^e	364	$1,5 \pm 0,3$	670 ± 50	4400 ± 900	$0,55 \pm 0,12$	$1,59 \pm 0,22$
	I/1999 ^e	188	$1,8 \pm 0,4$	270 ± 20	1460 ± 300	$0,34 \pm 0,08$	$0,33 \pm 0,04$
	II/1999	147	$1,0 \pm 0,2$	640 ± 50	6100 ± 1500	$0,15 \pm 0,04$	$0,62 \pm 0,09$

Ort Niederschlag	Quartal	h_N mm	^{127}I $\mu\text{g kg}^{-1}$	^{129}I fg kg^{-1}	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 10^{-10}	^{127}I -Deposition mg m^{-2}	^{129}I -Deposition mBq m^{-2}
Siemen	I/1997 ^a	91	<0,6	420 ± 120	>7000	<0,05	0,25 ± 0,08
	II/1997	203	2,0 ± 0,4	450 ± 60	2200 ± 500	0,41 ± 0,09	0,60 ± 0,11
	III/1997	137	1,4 ± 0,5	290 ± 30	2000 ± 700	0,19 ± 0,07	0,26 ± 0,04
Gebiet(IV)	IV/1997	128	1,2 ± 0,5	790 ± 60	6400 ± 2400	0,16 ± 0,06	0,66 ± 0,08
	I/1998 ^f	148	-	-	-	0,20 ± 0,06	0,49 ± 0,15
Freiland- niederschlag	II/1998	238	1,1 ± 0,3	320 ± 40	2800 ± 800	0,27 ± 0,08	0,49 ± 0,08
	III/1998	193	2,0 ± 0,4	850 ± 60	4200 ± 800	0,38 ± 0,08	1,07 ± 0,15
	IV/1998 ^f	231	1,5 ± 0,3	1220 ± 90	7900 ± 1600	0,35 ± 0,08	1,84 ± 0,25
	I/1999	193	1,6 ± 0,4	600 ± 40	3800 ± 900	0,30 ± 0,08	0,76 ± 0,10
	II/1999	231	1,0 ± 0,3	500 ± 30	4700 ± 1200	0,24 ± 0,07	0,76 ± 0,10
Buer- Ostenwalde	I/1997	124	10,2 ± 2,2	5200 ± 600	5000 ± 1200	1,26 ± 0,30	4,2 ± 0,7
	II/1997	130	7,5 ± 1,8	4300 ± 300	5700 ± 1400	0,98 ± 0,26	3,7 ± 0,5
	III/1997 ^d	97	7,1 ± 1,7	3360 ± 220	4700 ± 1200	0,69 ± 0,19	2,1 ± 0,3
Gebiet(II)	IV/1997 ^d	131	7,1 ± 1,7	3360 ± 220	4700 ± 1200	0,93 ± 0,25	2,9 ± 0,4
	I/1998	77	8,7 ± 1,9	4300 ± 400	4800 ± 1200	0,67 ± 0,16	2,1 ± 0,3
Bestandes- niederschlag	II/1998	199	6,1 ± 1,3	3400 ± 300	5500 ± 1300	1,21 ± 0,30	4,4 ± 0,6
	III/1998	160	9,4 ± 1,7	6700 ± 500	6900 ± 1400	1,51 ± 0,32	6,9 ± 0,9
	IV/1998	260	5,1 ± 0,9	2730 ± 190	5300 ± 1000	1,32 ± 0,28	4,6 ± 0,6
	I/1999	121	5,0 ± 1,0	2450 ± 170	4800 ± 1000	0,60 ± 0,14	1,9 ± 0,3
	II/1999	116	5,3 ± 1,1	2700 ± 400	4900 ± 1300	0,61 ± 0,15	2,0 ± 0,4
Seesen	I/1997	249	5,4 ± 1,1	1980 ± 240	3600 ± 900	1,35 ± 0,32	3,2 ± 0,5
	II/1997	180	6,4 ± 1,2	2300 ± 500	3500 ± 1000	1,15 ± 0,25	2,7 ± 0,6
	III/1997	227	4,6 ± 2,8	1630 ± 140	3500 ± 2100	1,05 ± 0,65	2,4 ± 0,3
Gebiet(III)	IV/1997	248	4,9 ± 1,5	1710 ± 130	3400 ± 1100	1,22 ± 0,41	2,8 ± 0,4
	I/1998	167	4,2 ± 0,9	2740 ± 260	6500 ± 1500	0,70 ± 0,17	3,0 ± 0,4
Bestandes- niederschlag	II/1998	178	5,7 ± 1,2	2380 ± 220	4100 ± 1000	1,02 ± 0,25	2,8 ± 0,4
	III/1998	248	5,8 ± 1,1	4010 ± 280	6800 ± 1300	1,44 ± 0,31	6,5 ± 0,9
	IV/1998 ^e	464	5,6 ± 1,0	2080 ± 150	3700 ± 700	2,58 ± 0,55	6,3 ± 0,8
	I/1999 ^e	281	3,2 ± 0,6	1490 ± 90	4600 ± 1000	0,90 ± 0,21	2,7 ± 0,3
	II/1999	118	5,8 ± 1,3	2340 ± 160	4000 ± 900	0,68 ± 0,17	1,8 ± 0,2

Anhang B: Korrigierte ^{129}I -Gehalte und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse

Nach Kapitel 7.2 korrigierte intrinsische ^{129}I -Gehalte und $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse von veröffentlichten Daten aus Schmidt und Schmidt et al. [3, 53, 145, 146].

<i>Probe</i>	^{129}I [$\mu\text{Bq kg}^{-1}$]	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 10^{-10}
Boden Lewkow II, 3-5 cm, [3] Anh. D	180 ± 20	113 ± 19
Boden Moskau VI, 0-1 cm, [3] Anh. E	696 ± 40	361 ± 53
Boden Moskau VI, 1-2 cm, [3] Anh. E	803 ± 47	484 ± 100
Boden Moskau VI, 2-3 cm, [3] Anh. E	790 ± 44	425 ± 50
Boden Moskau VI, 3-5 cm, [3] Anh. E	593 ± 34	373 ± 50
Boden Moskau VI, 5-10 cm, [3] Anh. E	378 ± 22	203 ± 18
Boden Moskau VI, 10-15 cm, [3] Anh. E	130 ± 17	80 ± 12
Boden Moskau VI, 15-20 cm, [3] Anh. E	90 ± 4	59 ± 6
Boden Moskau VI, 20-25 cm, [3] Anh. E	35 ± 2	19 ± 2
Boden Moskau VI, 25-40 cm, [3] Anh. E	9 ± 1	11,8 ± 1,1
Boden Moskau VII, 0-1 cm, [3] Anh. E	203 ± 12	218 ± 19
Boden Moskau VII, 1-2 cm, [3] Anh. E	562 ± 32	282 ± 32
Boden Moskau VII, 2-3 cm, [3] Anh. E	407 ± 24	256 ± 25
Boden Moskau VII, 3-5 cm, [3] Anh. E	394 ± 23	169 ± 10
Boden Moskau VII, 5-10 cm, [3] Anh. E	191 ± 12	160 ± 20
Boden Moskau VII, 10-15 cm, [3] Anh. E	80 ± 5	80 ± 7
Boden Moskau VII, 15-20 cm, [3] Anh. E	38 ± 2	69 ± 8
Boden Moskau VII, 20-25 cm, [3] Anh. E	36 ± 2	64 ± 6
Boden Moskau VII, 25-40 cm, [3] Anh. E	17 ± 1	35 ± 3

<i>Probe</i>	^{129}I [$\mu\text{Bq kg}^{-1}$]	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 10^{-10}
Boden Nemirowka II, 3-5 cm, [3] Anh. D, E	1550 ± 100	388 ± 31
Boden Nemirowka II, 5-10 cm, [3] Anh. D, E	712 ± 48	185 ± 16
Boden Nemirowka II, 10-15 cm, [3] Anh. E	256 ± 12	61 ± 6
Boden Nemirowka II, 15-20 cm, [3] Anh. E	72 ± 4	14,4 ± 1,7
Boden Nemirowka II I, 20-25 cm, [3] Anh. E	22,3 ± 1,1	5,9 ± 0,7
Boden Nemirowka II I, 25-40 cm, [3] Anh. E	9,0 ± 0,5	3,0 ± 0,3
Boden Nosdrischtsche II, 0-1 cm, [3] Anh. E	1020 ± 60	–
Boden Nosdrischtsche II, 1-2 cm, [3] Anh. E	1140 ± 70	2810 ± 440
Boden Nosdrischtsche II, 2-3 cm, [3] Anh. E	1240 ± 90	4440 ± 980
Boden Nosdrischtsche II I, 3-5 cm, [3] Anh. E	1450 ± 100	4645 ± 470
Boden Nosdrischtsche II, 5-10 cm, [3] Anh. E	2850 ± 190	5960 ± 590
Boden Nosdrischtsche II, 10-15 cm, [3] Anh. E	6140 ± 410	15400 ± 1700
Boden Nosdrischtsche II, 15-20 cm, [3] Anh. E	6110 ± 420	14800 ± 1400
Boden Nosdrischtsche II, 20-25 cm, [3] Anh. E	314 ± 20	641 ± 101
Boden Nosdrischtsche II, 25-40 cm, [3] Anh. E	73 ± 5	220 ± 42
Pferdeschilddrüse (Mai 1947): A, [3] Anh. G	(27400)	12,3 ± 1,5
Pferdeschilddrüse (Mai 1947): B, [3] Anh. G	(34300)	15,4 ± 1,8
Sediment Trenntsee, 100-2632, [3] Anh. G	17,9 ± 1,6	3,5 ± 0,4
Sediment Trenntsee, 100-2631, [3] Anh. G	10,0 ± 1,0	3,7 ± 0,4
Sediment Hämelsee, Hä7 80-10 cm, [3] Anh. G	3,2 ± 0,4	3,0 ± 0,6
Torf Totes Moor, [3] Anh. G	26 ± 4	7,5 ± 1,7
Wasserproben, [3] Anh. B	siehe Anh. A, diese Arbeit	
Daten zu RM IAEA soil-375, [3, 53]	Siehe Tab. 25, Kap. 7.1	
Daten zu SRM 2709, [3, 53]	Siehe Tab. 26, Kap. 7.1	

Anhang C: Korrigierte ^{129}I -Depositionsdichten

Nach Kapitel 7.2 korrigierte ^{129}I -Depositionsdichten von veröffentlichten Daten aus Schmidt und Schmidt et al. [3, 53, 145, 146].

<i>Probe</i>	^{129}I [mBq m ⁻²]
Boden Moskau VI, [3, 53]	64 ± 5
Boden Moskau VII, [3, 53]	37 ± 3
Boden Nemirowka II, [3, 53]	186 ± 14
Boden Nosdrischtsche II, [3, 53]	1390 ± 100

Anhang D: Abkürzungen

Abb.	Abbildung
AMS	Beschleunigermassenspektrometrie (<i>accelerator mass spectrometry</i>)
BCR	Community Bureau of Reference (Commission of the European Communities)
BN	Bestandsniederschlag
BNFL	British Nuclear Fuel
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
EN	Europäische Norm
ETH	Eidgenössische Technische Hochschule
FN	Freilandniederschlag
FSA	Food Standards Agency
IAEA	International Atomic Energy Agency
IC	Ionenchromatographie
ICP-MS	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (<i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
ICRP	International Commission on Radiological Protection
ID	Isotopenverdünnung (isotope dilution)
IMIS	Integriertes Mess- und Informationssystem
IS	Interner Standard
ISO	International Organization for Standardization
Kap.	Kapitel
LAI	Blattflächenindex (<i>leaf area index</i>)
LLNL	Lawrence Livermore National Laboratory
MH	Messhaus
MTHW	Mittleres Tidehochwasser

n.d.	nicht definiert
NBS	National Bureau of Standards (heutiger Name: NIST)
NIST	National Institute of Standards & Technology
NLÖ	Niedersächsisches Landesamt für Ökologie
NN	Normalnull
NV	Normalverteilung
PE	Polyethylen
pHBN	para-Hydroxybenzonnitril
PSI	Paul-Scherrer-Institut
QS	Qualitätssicherung
RM	Referenzmaterial
RNAA	Radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse
RV	Rechteckverteilung
SEPA	Scottish Environment Protection Agency
SRM	Standard-Referenzmaterial
Tab.	Tabelle
TOF	Flugzeit (<i>time of flight</i>)
ZSR	Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie

Anhang E: Formelzeichen

a_E	Regressionsfaktor als Achsenabschnitt aus der Bestimmung der Empfindlichkeit in Abhängigkeit von der Matrixkonzentration [kg kg^{-1}]
A	Aktivität [Bq]
A_0	Anfangsaktivität [Bq]
A_E	Einzugsgebiet [km^2]
A_S	spezifische Aktivität [Bq g^{-1}]
b_D	Regressionsfaktor für die Driftkorrektur
b_E	Regressionsfaktor als Steigung aus der Bestimmung der Empfindlichkeit in Abhängigkeit von der Matrixkonzentration [$\text{kg L kg}^{-1} \text{mmol}^{-1}$]
bl	Index: Blank
c	Index: Zyklus (<i>cycle</i>) für AMS oder Kanal (<i>channel</i>) für ICP-MS
C	Parameter der Normalverteilung
c_{ma}	Konzentration der Matrix [mmol L^{-1}]
$corr$	Index: korrigierter Wert
d_F	Flussdichte [km km^{-2}]
e	Elementarladung [$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ A s}$]
E	Energie [J, eV]
f	Korrektionsfaktor für AMS
f	Anzahl der Freiheitsgrade
$f(\xi)$	Modell-Prior
$f(\xi/x;y)$	Wahrscheinlichkeit für den wahren Wert ξ beim Vorliegen der Messwerte x unter der Randbedingung y
$f(\xi/x;y)$	Wahrscheinlichkeit für den wahren Wert ξ beim Vorliegen der Messwerte x unter der Randbedingung y
$f_0(\xi/x;y)$	Daten-Prior

f_A	Verdünnungsfaktor der Probe für ICP-MS
$F(\alpha, f_1, f_2)$	Quantil der F-Verteilung in Abhängigkeit von der Anzahl der Freiheitsgrade f_1 und f_2 sowie der Irrtumswahrscheinlichkeit α
$G(X)$	Modell der Auswertung
h_I	Infiltrationstiefe [m]
h_N	Niederschlagshöhe [mm]
$H(t)$	Verweilzeitsummenkurve
I_{127}	Hochenergieionenstrom der Masse 127 [nA]
I_{127L}	Niederenergieionenstrom der Masse 127 [nA]
$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{intr}$	Intrinsisches Isotopenverhältnis
$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{me}$	Gemessenes Isotopenverhältnis
$(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_{STD,nom}$	Nominales Isotopenverhältnis des Standards
k	Erweiterungsfaktor
k_{ij}	Transferrate von Box i nach j [a^{-1}]
k_p	Tabellierte Quantile der standardisierten Normalverteilung zur Wahrscheinlichkeit p
l_F	Flusslänge [km]
m	Masse [kg]
m	Anzahl, Gesamtzahl
$m_{127,ges}$	Gesamtmasse an ^{127}I [kg]
$m_{127,intr}$	Masse an ^{127}I in der Probe [kg]
$m_{127,tr}$	Masse an ^{127}I im Träger [kg]
m_{129}	Masse an ^{129}I [kg]
m_{bez}	Masse bezogen auf den Zeitpunkt der Trägerzugabe [kg]
m_{einw}	Eingewogene Masse [kg]
$m_{lös}$	Masse der Lösung nach der chemischen Aufarbeitung [kg]

M	Molmasse [g mol^{-1}]
M_{127}	Molmasse ^{127}I [$126,90 \text{ g mol}^{-1}$]
M_{129}	Molmasse ^{129}I [$128,90 \text{ g mol}^{-1}$]
n	Anzahl, Gesamtzahl
N	Bruttozählrate [s^{-1}]
N	Anzahl von Ereignissen
$N(x, u(x))$	Normalverteilung
p	Wahrscheinlichkeit
pr	Index: Probe
$pr1, bl1$	Index: Probe und Blank bei der AMS-Messung ohne Trägerzugabe
$pr2, bl2$	Index: Probe und Blank bei der AMS-Messung mit Trägerzugabe
$P(A/B)$	Bedingte Wahrscheinlichkeit für A beim Vorliegen von B
q	Ladungszustand
q	Laufzahl innerhalb der ICP-MS-Messung
q	Komplementäre Wahrscheinlichkeit zu p
Q_i	Zusätzlicher Eintrag in Box i [Bq a^{-1}]
r	Korrelationskoeffizient
r	Index: Durchgang (<i>run</i>)
r_{exp}	Im Experiment bestimmter Korrelationskoeffizient
r_{krit}	Kritischer Korrelationskoeffizient für die Signifikanzprüfung
R_{ij}	Austauschrate von Box i nach j [$\text{m}^3 \text{ a}^{-1}$]
R_n	Nettozählrate [s^{-1}]
$s(\bar{x}_i)$	Standardabweichung des Mittelwertes
$s(x_i)$	Standardabweichung des Einzelwertes vom Mittelwert
s_L	Standardabweichung des Leerwertsignals

S	Reduziertes χ^2 aus allen Messungen
S_{corr}	Reduziertes χ^2 für alle Messungen mit $\chi^2 < 5$
STD	Index: Standard
t	Messzeit [s]
$t_{f,\alpha}$	Quantil der t-Verteilung in Abhängigkeit von der Anzahl der Freiheitsgrade f und der Irrtumswahrscheinlichkeit α
$T_{1/2}$	Halbwertszeit [s, a]
$u(x)$	Standardmessunsicherheit
$\tilde{u}(\xi)$	Standardmessunsicherheit der Erkennungsgröße X als Funktion des wahren Werts ξ der Messgröße X
$u_c(x)$	Kombinierte Standardmessunsicherheit
u_p	Unsicherheit aus der Poissonverteilung der Impulszählung
$u_{rel,add}$	zusätzlicher Unsicherheitsterm für ICP-MS-Messungen, bedingt durch Geräteinstabilitäten
u_s	Unsicherheit aus der Standardabweichung von Mehrfachmessungen
$U(x)$	Erweiterte Standardmessunsicherheit
v	Geschwindigkeit [m s^{-1}]
V_i	Wasservolumen in Box i [m^3]
$w_{127,intr}$	^{127}I -Gehalt in der Probe [kg kg^{-1}]
$w_{127,tr}$	^{127}I -Gehalt im Träger [kg kg^{-1}]
$w_{129,intr}$	^{129}I -Gehalt in der Probe [kg kg^{-1}]
x	Messwert, Schätzer für den wahren Wert
$\overline{x_{ij}}$	Gesamtmittelwert aller Einzelmessungen (Varianzanalyse)
$\overline{x_i}$	Mittelwert einer Messung (Varianzanalyse)
\bar{x}_i	Mittelwert

x^*	Erkennungsgrenze nach DIN 25 482
x_{BG}	Bestimmungsgrenze nach DIN 32 645
x_{EG}	Erfassungsgrenze nach DIN 32 645
x_{NG}	Nachweisgrenze nach DIN 32 645
X_k	Messgröße, Eingangsgröße
\bar{y}_L	Mittelwert des Leerwertsignals nach DIN 32645
y_k	Kritischer Wert der Messgröße nach DIN 32 645
y_k	Schätzer für den wahren Wert der Ergebnisgröße
Y_k	Ergebnisgröße
z	Bester Schätzer des wahren Wertes
Z	Ordnungszahl, Protonenzahl
α	Irrtumswahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art
$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \zeta, \theta, \iota$	Mathematische Rechterme
$\kappa, \lambda, \mu, \nu, \omicron, \pi, \rho$	
β	Irrtumswahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art
$1-\gamma$	Wahrscheinlichkeit zum Vertrauensbereich
η_{ausb}	Ausbeute der chemischen Probenaufbereitung
$\eta_{lös}$	Anteil der für die Messung eingesetzte an der Gesamtlösung
η_{verd}	Anteil der Probe an der Einwaage
$\Phi(z)$	Verteilungsfunktion der standardisierten Normalverteilung
η_k	Wahrer Wert der Ergebnisgröße
τ	Verweilzeit [a]
ξ	Wahrer Wert
ξ^*	Nachweisgrenze nach DIN 25 482
ξ_l	Untere Grenze des Vertrauensbereiches (<i>lower</i>)
ξ_u	Obere Grenze des Vertrauensbereiches (<i>upper</i>)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Prof. Michel*. Er gab mir das Forschungsthema und war stets interessiert die neuesten Daten zu erhalten. Trotz seiner knapp bemessenen Zeit fand er immer eine Möglichkeit zu tiefgreifenden Diskussionen. Er vermittelte mir geduldig die Grundlagen der Radioökologie und der Bayes-Statistik.

Danken möchte ich auch *Prof. Wünsch*, der meine Arbeit von analytisch-chemischer Seite betreute und die ICP-MS-Messungen ermöglichte.

Allen Mitgliedern des Zentrums für Strahlenschutz und Radioökologie, die mich während meiner dreijährigen Zeit in großen und kleinen Dingen unterstützt haben, sei gedankt. Besonders herauszuheben sind dabei die Diskussionen und Hilfen der „¹²⁹I-Gruppe“, bestehend aus *Dieter Jakob, Herrn Handl, Annette Schmidt, Thomas Ernst* und *Monika Gorny*. *Wolfgang Botsch* führte für mich die γ -spektrometrischen Messungen durch und besorgte die Meerwasserprobe von Vejers Strand. An das insgesamt tolle Klima sowohl am Kleinen Felde als auch in Herrenhausen erinnere ich mich gern zurück.

Für den Einsatz bei Durchführung und Auswertung der AMS-Messungen danke ich *Hans-Arno Synal, Martin Suter, Christoph Schnabel, Jose López-Gutiérrez, Irka Hajdas, Thomas Ernst, Nora Steiner, Peter Kägi, Jürg Thut* und allen, die sich für meine Proben Nächte um die Ohren geschlagen haben.

Dirk Wollenweber, Tom Majewski und *Silke Straßburg* haben mich bei den ICP-MS-Messungen betreut und so manches Mal den von mir in den Reinraum und ins Gerät eingeschleppten Schmutz beseitigt, wofür ich mich bedanken möchte.

Ich danke *Nadia Buraglio* für die Kontrollmessungen an der AMS-Anlage in Uppsala und *Xiaolin Hou* für die intensiven Diskussionen.

Dr. Städe, Dr. Reens, Herrn Döring, Herrn Knapp, Frau Harms und Frau Jankowski vom Niedersächsischen Landesamt für Ökologie haben mir die Wasserproben und weitergehendes Datenmaterial zur Verfügung gestellt. Pränukleare Schilddrüsenproben erhielt ich von *Dr. Ade* und *Herrn Willborn*, Museum für Naturkunde, Berlin, sowie von *Prof. van Middelsworth*, University of Tennessee, Memphis. Archivierte Bodenproben stellten *Dr. Beyme*, Institut für Bodenkunde der Universität Hannover, und *Prof. Fokin*, Timiryazev Agricultural Academy, Moskau, bereit. Von *Prof. Bonka*, RWTH Aachen, bekam ich in der Folgezeit des Tschernobyl-Unfalls gesammelte Aerosolproben. *Familie Ebeling* aus Wathlingen spendete mir freundlicherweise frische Kuhmilch. Ihnen allen sei herzlich gedankt.

Bei *Heinz Gäggeler* möchte ich mich dafür bedanken, dass er mir den Freiraum gab diese Arbeit zu Ende zu bringen.

Für die aufwendige Durchsicht der Dissertation bin ich *Dieter Jakob, Christoph Schnabel, Hans-Arno Synal* und *Herrn Michel* zu tiefstem Dank verpflichtet. Verbliebene Mängel bitte ich diesen Personen nicht anzurechnen!

Ich danke *Antje, Marina* und *Malte* von ganzem Herzen für das Ertragen meiner körperlichen und geistigen Abwesenheit, sowie *meinen Eltern, Hedi, Ursel, Günter* und *Erna* für die finanzielle und seelische Unterstützung.

Publikationen

- J.-P. Weller, M. Wolf, S. Szidat; *Enhanced Selectivity in the Determination of Δ^9 -Tetrahydrocannabinol and Two Major Metabolites in Serum Using Ion-Trap-GC-MS-MS*. J. Anal. Toxicol. (2000) 359-364.
- S. Szidat, A. Schmidt, J. Handl, D. Jakob, R. Michel, H.-A. Synal, M. Suter; *Analysis of iodine-129 in environmental materials: Quality assurance and applications*. J. Radioanal. Nucl. Chem. (2000) 45-50.
- S. Szidat, A. Schmidt, J. Handl, D. Jakob, R. Michel, H.-A. Synal, Ch. Schnabel, M. Suter, J.M. Lopez-Gutierrez; *RNAA and AMS of Iodine-129 in environmental materials - comparison of analytical methods and quality assurance*. Kerntechnik 65 (2000) 160-167.
- S. Szidat, A. Schmidt, J. Handl, D. Jakob, W. Botsch, R. Michel, H.-A. Synal, Ch. Schnabel, M. Suter, J.M. López-Gutiérrez, W. Städe; *Iodine-129: sample preparation, quality control and analyses of pre-nuclear materials and of natural waters from Lower Saxony, Germany*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B172 (2000) 699-710.
- J.M. López-Gutiérrez, M. García-León, Ch. Schnabel, M. Suter, H.-A. Synal, S. Szidat; *Wet and dry deposition of ^{129}I in Seville (Spain) measured by Accelerator Mass Spectrometry*. J. Environ. Radioactivity (2000) im Druck.
- J.M. López-Gutiérrez, M. García-León, R. García-Tenorio, Ch. Schnabel, M. Suter, H.-A. Synal, S. Szidat; *$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ Ratios and ^{129}I Concentrations in a Recent Sea Sediment Core and in Rainwater from Seville (Spain) by AMS*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B172 (2000) 574-578.
- J.M. López-Gutiérrez, M. García-León, Ch. Schnabel, S. Szidat, M. Suter, H.-A. Synal; *^{129}I as a Tracer of Marine Air Masses Movements*. J. Environ. Radioactivity, eingereicht (2000).

Beiträge in Berichten und Tagungsbänden

- S. Szidat, A. Schmidt, J. Handl, D. Jakob, R. Michel, H.-A. Synal, M. Suter, J.M. Lopez; *Grundlagen der Analytik und Radioökologie des I-129*. Kolloquium Radioökologische Strahlenschutzforschung, Oberschleißheim, 3.-4. Mai 1999, BfS-ISH-187/99 (1999) 49-53.
- S. Szidat, R. Michel, J. Handl, D. Jakob, H.-A. Synal, M. Suter; *Status and Trends of Iodine-129 Abundances in the European Environment*. 10th International Congress of the International Radiation Protection Association, Hiroshima, 14.-19. Mai 2000, CD (2000) P-4a-229.
- S. Szidat, R. Michel, J. Handl, D. Jakob, H.-A. Synal, M. Suter; *AMS Measurements of Iodine-129 in European Environmental Materials*. Paul Scherrer Institut, Scientific Report 1999, Vol. 1, Particles and Matter, Villigen, Switzerland (2000) 194.
- R. Michel, S. Szidat, T. Ernst, J. Handl, D. Jakob, H.-A. Synal, C. Schnabel; *Status and trends of iodine-129 abundances in the European environment*. 5th International Conference on Nuclear and Radiochemistry; Pontresina, Switzerland, 3.-8. September 2000; Extended Abstracts, Vol. 2, 534-537.
- C. Schnabel, J.M. Lopez-Gutierrez, S. Szidat, J. Beer, and H.-A. Synal; *¹²⁹I in rain water near Zurich*. 5th International Conference on Nuclear and Radiochemistry; Pontresina, Switzerland, 3.-8. September 2000; Extended Abstracts, Vol. 2, 585-588.

Lebenslauf

Name: Sönke Szidat
Geboren: 27. Oktober 1970 in Hildesheim
Familienstand: verheiratet, zwei Kinder

Werdegang:

1977 – 1990 Schulausbildung
Erlangung der Hochschulreife am Gymnasium Uetze

1990 – 1992 Wehrdienst
Ausbildung zum Reserveoffizier

1992 – 1997 Studium der Chemie an der Universität Hannover
Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. Wunsch, Analytische Chemie
Thema: Cannabinoide; Bestimmung in Serum mit GC-MS/MS

1997 – 2000 Promotion bei Prof. R. Michel, Zentrum für Strahlenschutz und
Radioökologie, Universität Hannover
Thema: Iod-129 – Probenvorbereitung, Qualitätssicherung
und Analyse von Umweltmaterialien

Seit 2000 Post-Doc-Aufenthalt bei Prof. H. Gäggeler, Labor für Radio-
und Umweltchemie, Universität Bern
Thema: ^{14}C -Analytik in Aerosol- und Eisproben

Abschlüsse und Auszeichnungen:

Mai 1990 Abitur, Gymnasium Uetze

Oktober 1994 Vordiplom in Chemie, Universität Hannover

Mai 1997 Diplom in Chemie, Universität Hannover

Mai 1998 Verleihung des Wolfgang-Paul-Studienpreises durch die
Deutsche Gesellschaft für Massenspektrometrie

November 2000 Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften