

**Verfahren zur Bestimmung niedriger
Aktivitätskonzentrationen von Iod-131 in
frischer Milch durch Anreicherung auf einer
Anionenaustauschersäule und anschließende
gammaspectrometrische Messung**

F-I-131-MILCH-01

Bearbeiter:

A. Wiechen

D. Tait

Leitstelle für Boden, Bewuchs, Futtermittel und
Nahrungsmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft

4 Verfahren zur Bestimmung niedriger Aktivitätskonzentrationen von Iod-131 in frischer Milch durch Anreicherung auf einer Anionenaustauschersäule und anschließender gammaspektrometrischer Messung

1 Anwendbarkeit

Das nachstehend beschriebene Verfahren zur Bestimmung von I-131 in Milch ist wegen seiner extremen Empfindlichkeit für die Überwachung der Milch nach der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen, sowie zum Nachweis sehr geringer Mengen an I-131 in der Milch aus dem Fallout von Kernwaffenversuchen geeignet. Das Verfahren sollte nur dann eingesetzt werden, wenn die geforderten Nachweisgrenzen durch direkte gammaspektrometrische Messung der flüssigen Milch nicht erreicht werden können.

Die Anwendbarkeit ist auf Frischmilch beschränkt, die zum Zeitpunkt der Probeentnahme keiner stärkeren bakteriellen Belastung ausgesetzt war und deren pH-Wert dementsprechend noch nicht unter 6,3 abgesunken ist.

2 Probeentnahme

Bei der Probeentnahme empfiehlt es sich, der Milch – insbesondere wenn längere Wege zum Meßlaboratorium zurückzulegen sind und eine Erwärmung der Milch auf über +10°C auf dem Transport zu erwarten ist – geringe Mengen an Natriumazid zur Konservierung zuzusetzen. Durch enzymatische Vorgänge kann sonst das als Iodid vorliegende I-131 an Milchproteine gebunden werden. Damit entzieht es sich teilweise der späteren Abtrennung auf einer Anionenaustauschersäule.

Die Milch sollte in der heißen Jahreszeit vor dem Transport gut gekühlt sein (4°C). Als Transportgefäß eignen sich Behälter aus Polyethylen oder Polypropylen, die man zweckmäßigerweise vor dem Befüllen mit den Milchproben mit 0,5 ml einer 5%igen, wäßrigen NaN_3 -Lösung für jeden Liter Milch beschickt. Es werden Proben von mindestens 6 l Milch gezogen und möglichst schnell zum Meßlaboratorium transportiert und dort nach Möglichkeit sofort weiterverarbeitet. Bei längeren Transportwegen sollten die Milchproben zusätzlich gekühlt werden, indem man einige tiefgekühlte Kühlakkus in die Behälter gibt.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das I-131 aus 5 l Milch wird auf einer Anionenaustauschersäule konzentriert und dann gammaspektrometrisch mit einer NaI(Tl)-Bohrlochsonde oder einem Germaniumdetektor gemessen.

3.2 Probenvorbereitung

Die Milchproben werden auf 50 °C erwärmt und mit einer Laboratoriumshomogenisiermaschine bei 10^7 bis $2 \cdot 10^7$ Pa (100 bis 200 atü) vollhomogenisiert. Nach dem Homogenisierungsprozeß wird die Milch unter Rühren mit fließendem Leitungswasser sofort wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Ist keine Homogenisiermaschine vorhanden, so kann versucht werden, die Milch bei 50 °C mit einem Schnellrührer (Ultraturax) zu homogenisieren. Dabei sollte eine Rührzeit von mindestens 15 Minuten eingehalten werden. Anschließend ist die Milch sofort wieder auf Raumtemperatur abzukühlen.

Als weitere Alternativen kommen Ultraschalldurchflußzellen für die Homogenisierung in Frage.

3.3 Radiochemische Trennung

Das I-131 einer Probe von 5 l homogenisierter Milch wird auf einer kleinen Menge des Anionenaustauschers Dowex 1×8 (20 bis 50 mesh) p. a. sorbiert. Dazu füllt man in eine Glassäule mit einem inneren Durchmesser von 10 mm 15 ml (Sedimentvolumen, mit entsprechendem Meßzylinder abmessen) des 2 Tage in destilliertem Wasser gequollenen Anionenaustauschers (Austauscher mit Wasser bedecken). Mit Hilfe eines Wasserstrahlpumpenvakuums kann die Milchprobe aus einem Vorratsgefäß über den Austauscher gehebert werden. Die Durchflußgeschwindigkeit stellt man auf einen Wert von ca. 30 ml pro Minute ein, so daß 5 l die beschriebene Säule in 2,5 bis 3 Stunden passieren. Günstiger ist es, die Milch unter Überdruck durch die Säule zu schicken, indem man das Probengefäß oberhalb der Austauschersäule aufstellt. Die Temperatur der Milch sollte ca. 5 °C über der Raumtemperatur liegen, da sich die Säule sonst mit Luftbläschen füllt und dadurch der Kontakt der Milch mit dem Austauscher verhindert wird. Auf keinen Fall darf gekühlte Milch über den Austauscher geschickt werden, die nicht vorher zum Austreiben der Luft ausreichend lange über Raumtemperatur erwärmt wurde.

Anschließend wird die Austauschersäule mit wenig destilliertem Wasser nachgewaschen und das Harz in ein kleines Polyethylenmeßgefäß überführt, das den Abmessungen des Bohrlochs im NaI(Tl)-Detektor entspricht oder für die Messung auf einem Ge-Detektor geeignet ist. Um eine gleichmäßige Verteilung des I-131 im Meßgefäß zu gewährleisten, muß die Harzmenge durch Schütteln gut durchgemischt werden. Die Ausbeute bei dieser Abtrennung des Iodides in der Milch beträgt $93,3 \pm 1,3$ %. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, daß nur etwa 95 % des Iods in der Milch als Iodid vorliegen. Damit ergibt sich eine auf den Gesamtiodgehalt der Milch bezogene Ausbeute von 88,6 %, mit der die Meßergebnisse zu korrigieren sind.

4 Messung der Aktivität

Zur Gamma-Spektrometrie finden sich grundlegende Ausführungen und Hilfen in den Kapiteln IV.1.1 bis IV.1.3 dieser Meßanleitungen.

Die Messung des auf dem Anionenaustauscher angereicherten I-131 erfolgt über seine Linie bei 364,5 keV beispielsweise mittels eines $4,5'' \times 4,5''$ NaI(Tl)-Szintillationsbohrlochdetektors oder auf einem Ge(Li)- oder Reinst-Ge-Detektor (>15 % relative Ansprechwahrscheinlichkeit verglichen mit einem $3'' \times 3''$ NaI(Tl)-Detektor für die 1,33 MeV-Linie des Co-60). Das Gammaspektrometer sollte nach Möglichkeit als Low-level-

Anordnung ausgelegt sein. Zumindest sollte die Bleiabschirmung aus aktivitätsarmem Blei (Bolidenblei) bestehen. Die Meßzeit beträgt 20 Stunden. Bei höheren Aktivitäten kann die Meßzeit dem kleineren Zählfehler entsprechend verkürzt werden. Der Null-effekt der Meßanordnung sollte ebenfalls über 20 Stunden gemessen werden.

Die quantitative Kalibrierung des Detektors kann mit 15 ml einer I-131-Lösung bekannter Aktivität vorgenommen werden (Standard-Lösung der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig).

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Zur Ermittlung der I-131-Nettoimpulszahl der 364,5 keV-Linie werden die Inhalte einer Anzahl von Kanälen um das Maximum aufsummiert, die etwa der doppelten Halbwertsbreite der Linie entsprechen, und dann die entsprechende Impulssumme eines Null-effektspektrums subtrahiert. Die Nettozählrate R_n erhält man durch Division der Nettoimpulse N_n durch die Meßzeit t_m . Diese Nettozählrate muß jedoch wegen der relativ kurzen Halbwertszeit des I-131 bei Meßzeiten von $7,4 \cdot 10^4$ s (20 Stunden) durch den Abklingfaktor $f(t_m)$ auf den Meßbeginn korrigiert werden. Außerdem ist eine Korrektur durch den Abklingfaktor $f(t_A)$ für die Zeit zwischen Probeentnahme und Meßbeginn erforderlich.

Durch Multiplikation der korrigierten Nettozählrate mit dem Kalibrierfaktor φ_A und Division durch das Probenvolumen V sowie die chemische Ausbeute η , erhält man die Aktivitätskonzentration c zum Zeitpunkt der Probeentnahme:

$$c = \frac{f(t_A) \cdot f(t_m) \cdot R_n \cdot \varphi_A}{V \cdot \eta} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

c = I-131-Aktivitätskonzentration der Milch zum Zeitpunkt der Probeentnahme in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$

$$f(t_A) = e^{+\lambda_{\text{I-131}} \cdot t_A}$$

Faktor für das Abklingen in der Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung

$$f(t_m) = \frac{\lambda_{\text{I-131}} \cdot t_m}{1 - e^{-\lambda_{\text{I-131}} \cdot t_m}}$$

Faktor für das Abklingen im Meßzeitintervall t_m

$$\lambda_{\text{I-131}} = \text{Zerfallskonstante des I-131 in } \text{s}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{I-131}} = \ln 2 / t_{\text{I-131}}$$

$$t_{\text{I-131}} = \text{Halbwertszeit des I-131 in s}$$

$$R_n = \text{Nettozählrate in } \text{s}^{-1}$$

$$\varphi_A = \text{aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor in } \text{Bq} \cdot \text{s}$$

$$V = \text{Probenvolumen in l}$$

$$\eta = \text{chemische Ausbeute; Zahl } \leq 1$$

Der statistische Zählfehler s_n der Nettozählrate R_n beträgt:

$$s_n = \sqrt{s_b^2 + s_0^2} \text{ s}^{-1}$$

$$s_b = \sqrt{R_b / t_m} \text{ s}^{-1} \quad s_0 = \sqrt{R_0 / t_0} \text{ s}^{-1}$$

Die Standardabweichung s_c der Aktivitätskonzentration c ist für den Zeitpunkt der Probeentnahme gegeben durch:

$$s_c = \frac{f(t_A) \cdot f(t_m) \cdot s_n \cdot \varphi_A}{V \cdot \eta} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

s_n = Standardabweichung der Nettozählrate R_n in s^{-1}

s_b = Standardabweichung der Bruttozählrate R_b in s^{-1}

s_0 = Standardabweichung der Nulleffektzählrate R_0 in s^{-1}

s_c = Standardabweichung der Aktivitätskonzentration c zum Zeitpunkt der Probeentnahme in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$

Als Ergebnis werden stets die Aktivitätskonzentration c der Probe und die Standardabweichung s_c , beide berechnet auf den Zeitpunkt der Probeentnahme, angegeben ($c \pm s_c$).

5.1 Rechenbeispiel

Die nachfolgenden Rechenbeispiele basieren auf den Meßergebnissen mit einer $4,5'' \times 4,5''$ NaI(Tl)-Szintillationsbohrlochsonde.

$$R_b = 1,25 \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{I-131}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$R_0 = 0,87 \text{ s}^{-1}$$

$$f(t_A) = 1,0902$$

$$R_n = 0,38 \text{ s}^{-1}$$

$$f(t_m) = 1,0345$$

$$t_m = 7 \cdot 10^4 \text{ s}$$

$$\varphi_A = 2,276 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

$$t_0 = 7 \cdot 10^4 \text{ s}$$

$$V = 5 \text{ l}$$

$$t_A = 8,64 \cdot 10^4 \text{ s}$$

$$\eta = 0,886$$

(Bei der chemischen Ausbeute von 88,6 % ist berücksichtigt, daß nur 95 % des Iods in der Milch als Iodid vorliegen und daß sich von diesem Iodid wiederum nur 93,3 % nach dem beschriebenen Verfahren abtrennen lassen.)

$$c = \frac{1,0902 \cdot 1,0345 \cdot 0,38 \cdot 2,276}{5 \cdot 0,886} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c = 2,2 \cdot 10^{-1} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$s_b = \sqrt{R_b/T_m} = \sqrt{1,25/7 \cdot 10^4} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$s_0 = \sqrt{R_0/t_0} = \sqrt{0,87/7 \cdot 10^4} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$s_n = \sqrt{(4,2 \cdot 10^{-3})^2 + (3,5 \cdot 10^{-3})^2} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$s_c = \frac{1,0902 \cdot 1,0345 \cdot 5,5 \cdot 10^{-3} \cdot 2,276}{5 \cdot 0,886} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$s_c = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Der I-131-Gehalt der Milchprobe zum Zeitpunkt der Probeentnahme beträgt also für dieses Beispiel:

$$c \pm s_c = 2,2 \cdot 10^{-1} \pm 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

5.2 Fehlerbetrachtung

Im obigen Beispiel wurde nur der Zählfehler der Aktivitätsmessungen betrachtet, nicht aber beispielsweise der Fehler der chemischen Ausbeute. Der Gesamtfehler des Verfahrens (ohne Probeentnahmefehler) ist erfahrungsgemäß stark von der I-131-Aktivität der Milchprobe abhängig. 11 mBq · l⁻¹ zugesetzter I-131-Aktivität wurden bei einer Meßzeit von 20 Stunden mit einem Fehler von maximal ± 20 % wiedergefunden. Bei 740 mBq · l⁻¹ betrug der maximale Fehler bei gleicher Meßzeit nur noch ± 2 %.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die für den vorliegenden Fall anwendbare Formel für die Nachweisgrenze G ist im Kapitel IV.5, Unterkapitel 2.1.2, Gleichung 2.4, dieser Meßanleitungen angegeben. Wegen der kurzen Halbwertszeit des I-131 müssen zur Berechnung der Nachweisgrenze auf den Zeitpunkt der Probeentnahme die Abklingfaktoren f(t_A) und f(t_m) (siehe 5) angebracht werden. Durch Division durch das eingesetzte Probenvolumen V und durch die chemische Ausbeute η wird die Nachweisgrenze auf das Volumen bezogen:

$$g_a(t_A) = \frac{f(t_A) \cdot f(t_m) \cdot G}{v \cdot \eta} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$g_a(t_A)$ = Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration bezogen auf den Zeitpunkt der Probeentnahme in Bq · l⁻¹

G = Nachweisgrenze der Aktivität A in Bq

6.1 Rechenbeispiel

$R_0 = 0,87 \text{ s}^{-1}$	$V = 51$
$t_0 = 7 \cdot 10^4 \text{ s}$	$\eta = 0,886$
$t_m = 7 \cdot 10^4 \text{ s}$	$\lambda_{\text{I-131}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
$t_A = 8,64 \cdot 10^{-7} \text{ s}$	$f(t_A) = 1,0902$
$\varphi_A = 2,276 \text{ Bq} \cdot \text{s}$	$f(t_m) = 1,0354$
$k_{1-\alpha} = 3$	$t_{\text{I131}} = 693014 \text{ s}$
$k_{1-\beta} = 1,645$	

$$G = 2,276 \cdot [4,645 \cdot 0,87 \cdot (1/7 \cdot 10^4 + 1/7 \cdot 10^4) + 0,25 \cdot 4,645^2 \cdot (1/7 \cdot 10^4 + 1/7 \cdot 10^4)] \text{ Bq}$$

$$G = 0,053 \text{ Bq}$$

$$g(t_A) = \frac{1,0902 \cdot 1,0354 \cdot 0,053}{5 \cdot 0,886} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$g(t_A) = 13,5 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Nachweisgrenze der Methode bezogen auf den Zeitpunkt der Probeentnahme beträgt also etwa 14 mBq I-131 pro Liter Milch bei Verwendung einer Probe von 51 und einer Meßzeit von ca. 20 Stunden. Sie kann durch Reduzierung des Nulleffektes der Meßanordnung (Aufstellungsort, stärkere Bleiabschirmung, Blei mit sehr niedrigem Nulleffekt) noch etwas gesenkt werden.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

- Natriumazid, p. a. zur Konservierung der Milch
- Anionenaustauscher Dowex 1 × 8 (20 bis 50 mesh), p. a.

7.2 Geräte

- Laborhomogenisiermaschine, Schnellrührer (Ultraturax) oder Ultraschalldurchflußzelle
- Säule für Austauscher aus Glas (Innendurchmesser 10 mm, Länge ca. 300 mm), Saugflasche
- 5l Vorratsgefäß für die Milchprobe
- Meßfläschchen passend zum Bohrlochdetektor aus Polyethylen (z. B. Kartell TS 734) oder für den Ge-Detektor
- Gammaskpektrometer mit 4,5" × 4,5" NaI(Tl)-Szintillationsbohrlochdetektor oder Germaniumdetektor [Ge(Li)- oder Reinst-Ge-Detektor] einschließlich entsprechender Hochspannungsversorgung, Vorverstärker, Hauptverstärker, Analog-Digital-Konverter und Vielkanalspeichereinheit