



## Überwachung der I-131-Aktivität in Kuhmilch

Bearbeiter: U. Gerstmann, Bundesamt für Strahlenschutz

Vorherige Bearbeiter:

U. Gerstmann, Helmholtz - Zentrum München, Institut für Strahlenschutz (bis Juli 2009)

Th. Heinrich, Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft, Radebeul (bis Juli 2009)

R. Otto, Landesmessstelle LUFA - ITL GmbH, Kiel (bis Juli 2009)

### Inhaltsverzeichnis

1	Zweck der Überwachungsmaßnahme.....	1
2	Messgröße, Maßeinheit und zu fordernde Nachweisgrenze.....	1
3	Messverfahren .....	1
3.1	Probenentnahme.....	1
3.2	Probenaufbereitung.....	2
3.3	Messung.....	2
3.4	Unsicherheitsbudget.....	3
3.5	Erkennungsgrenze und Nachweisgrenze .....	4
3.6	Berechnungsbeispiel .....	4
4	Bewertung des Verfahrens.....	5
5	Dokumentation .....	6
6	Bemerkungen.....	6
7	Literatur .....	6

### 1 Zweck der Überwachungsmaßnahme

I-131 ( $T_{1/2} = 8,0$  d) ist eines der im bestimmungsgemäßen Betrieb aus Leichtwasserreaktoren abgeleiteten Radionuklide, denen besondere Bedeutung zukommt, da es nach seiner Ablagerung auf Weideflächen über den Expositionspfad „Weide-Kuh-Milch“ angereichert werden kann. Aufgrund seiner hohen Dosisrelevanz für die Schilddrüse infolge Ingestion (max.  $10^{-6}$  Sv/Bq für Kleinstkinder  $< 1$  Jahr) sind niedrige Grenzwerte für die Organdosis festgelegt. Somit kommen nur empfindliche Messmethoden für die Bestimmung der I-131-Konzentration in Betracht.

Unabhängige Messstellen, nicht aber die Betreiber, haben gemäß den Vorgaben in [1] I-131 in Kuhmilchproben monatlich während der Grünfütterzeit von einer Probenentnahmestelle bei einem Milcherzeugungsbetrieb vorzugsweise im Bereich der ungünstigsten Einwirkungsstelle und einer nahegelegenen Molkerei oder Milchsammelstelle zu bestimmen.

### 2 Messgröße, Maßeinheit und zu fordernde Nachweisgrenze

Als Messgröße ist die I-131-Aktivitätskonzentration in Milch in der Maßeinheit  $\text{Bq L}^{-1}$  zu ermitteln. In der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen wird eine Nachweisgrenze von  $1 \cdot 10^{-2}$   $\text{Bq L}^{-1}$  bei der Überwachung der Umgebung im bestimmungsgemäßen Betrieb eines Kernkraftwerkes gefordert [1].

### 3 Messverfahren

#### 3.1 Probenentnahme

Die Probenentnahme von ca. 10 L frischer Rohmilch erfolgt in kontaminationsfreien Behältern (z. B. 10 L PE-Ballon). Im Zeitraum zwischen Probenentnahme und Analyse muss gewährleistet sein, dass der austauschbare anionische Zustand des I-131 erhalten bleibt. Um eine Umwandlung des Iodids in organisch gebundenes Iod durch enzymatische Vorgänge zu vermeiden, werden pro Liter 0,5 - 2 mL 5 %ige Natriumazidlösung oder



Natriumazid-Tabletten nach Gebrauchsanweisung zugegeben. Zusätzlich sollte die Milch gekühlt transportiert (max. 10 °C) und im Labor unverzüglich verarbeitet werden.

### 3.2 Probenaufbereitung

Eine Homogenisierung der Rohmilch ist zu empfehlen: Die Milchprobe wird auf 50 °C erwärmt, mit einem Dispergiergerät hochtourig min. 15 Minuten homogenisiert und danach sofort auf Raumtemperatur abgekühlt.

Das I-131 einer Probe von 9 L Milch wird mit 50 mL des Anionenaustauschers Dowex 1x8, 20-50 mesh, Cl-Form, p. a., abgetrennt. Dabei wird nur das als Iodid vorliegende I-131 gebunden, dessen Anteil laut [2] bei  $0,97 \pm 0,02$  liegt. 50 mL des Austauschers werden in eine Chromatografie-Säule gefüllt und mit destilliertem Wasser bedeckt. Der Austauscher sollte mindestens einen Tag in destilliertem Wasser vorgequollen sein.

9 L Milch und 20 mg inaktives Iod (als NaI) werden in ein Vorratsgefäß gefüllt und das Gefäß oberhalb der Säule positioniert. Das Vorratsgefäß wird über ein Stechhebersystem mit der Säule verbunden. Der Hahn der Chromatographie-Säule wird bis zu einer Durchflussgeschwindigkeit von  $30 \text{ mL min}^{-1}$  geöffnet. Bei frischer Milch reicht diese Regulierung zur Einhaltung einer konstanten Durchlaufgeschwindigkeit aus. Bei Unregelmäßigkeiten oder zu langsamem Durchlauf wird über eine Saugflasche eine Vakuumpumpe angeschlossen.

Nach etwa 5 Stunden ist die Milchprobe über den Anionenaustauscher gelaufen. Vorratsgefäß und Austauscher werden anschließend mit wenig destilliertem Wasser nachgewaschen. Die chemische Ausbeute des Verfahrens beträgt erfahrungsgemäß  $0,98 \pm 0,02$ . Der Austauscher wird in ein Probengefäß überführt, dessen Abmessungen sich nach der Geometrie des Gammaskopfes richten. Als Probengefäß kann z. B. ein luftdicht verschließbares Wägegglas von 8 cm Durchmesser und 3 cm Höhe oder eine entsprechende Kunststoff-Dose mit Deckel verwendet werden. Der Austauscher wird im Probengefäß sorgfältig durchmischt, um eine gleichmäßige Verteilung des I-131 in der Probe zu gewährleisten.

Die chemische Ausbeute  $\eta$  der Anreicherung des I-131 auf dem Anionenaustauscher ist unter denselben Bedingungen wie bei der Durchführung der Analysen zu bestimmen und gelegentlich zu überprüfen. Bei Einhaltung der oben angegebenen Durchlaufgeschwindigkeit können  $98 \% \pm 2 \%$  des anionischen I-131 abgetrennt werden.

### 3.3 Messung

Das Probengefäß mit dem Anionenaustauscher wird auf einem HPGe-Detektor mit einem Vielkanalgammaskopfmesssystem gemessen. Der Nachweis von I-131 erfolgt über den 364,5 keV-Photopeak ( $p_\gamma = 0,812 \pm 0,005$  [5]). Der Detektor ist zur Reduzierung der Untergrundstrahlung mit einer Bleiabschirmung von 10 cm umgeben. Die Messzeit beträgt ca. 20 Stunden bei einem Detektor mit einer relativen Effizienz von 30 %.

Idealerweise erfolgt die Kalibrierung des Messplatzes mit einer I-131-Standardlösung, die in dieselbe Geometrie wie die Austauscherproben gebracht wird.

Die Berechnung der I-131-Aktivitätskonzentration der Milchprobe zum Zeitpunkt der Probenentnahme erfolgt aus der Nettoimpulsrate im Bereich der I-131-Linie der Austauscherprobe nach folgender Beziehung:

$$c = \frac{f(t_A) \cdot f(t_m) \cdot R_n}{p_\gamma \cdot \varepsilon \cdot \eta \cdot k \cdot V} = w \cdot R_n \quad (1)$$



- $c$  = I-131-Aktivitätskonzentration zum Zeitpunkt der Probenentnahme ( $\text{Bq L}^{-1}$ )  
 $f(t_A)$  = Faktor für die Aktivitätsabnahme in der Zeit  $t_A$  zwischen Probenentnahme und Messbeginn  
=  $e^{-\lambda_{I-131} \cdot t_A}$   
 $f(t_m)$  = Faktor für die Aktivitätsabnahme während der Messdauer  $t_m$   
=  $\frac{\lambda_{I-131} \cdot t_m}{1 - e^{-\lambda_{I-131} \cdot t_m}}$   
 $R_n$  = Nettozählrate in  $\text{s}^{-1}$   
 $k$  = Anteil des anionischen I-131  
 $p_\gamma$  = Emissionswahrscheinlichkeit des 364,5-keV-Photons  
 $\varepsilon$  = Detektorwirkungsgrad in  $\text{Bq}^{-1} \text{s}^{-1}$   
 $\eta$  = chemische Ausbeute  
 $V$  = Probenvolumen in L  
 $w$  = erweiterter Kalibrierfaktor

### 3.4 Unsicherheitsbudget

Die folgenden Größen sind bei der Unsicherheitsbetrachtung für die Bestimmung von  $c$  nach Gleichung (1) zu betrachten. Bei den in Klammern angegebenen Werten handelt es sich um Erfahrungs- und Literaturwerte.

- $R_n$
- $p_\gamma (\pm 1 \%)$
- $\varepsilon (\pm 5 \%)$
- $k (\pm 2 \%)$
- $\eta (\pm 2 \%)$

Die Unsicherheiten von  $f(t_A)$ ,  $f(t_m)$  und  $V$  können vernachlässigt werden.

Die Standardunsicherheit der Nettozählrate wird aus der Nettozählrate im Peak und der Untergrundzählrate unter dem Peak, bestimmt über zwei Bereiche Rechts und Links vom Peak, wie folgt ermittelt:

$$u(R_n) = \sqrt{\frac{R_n + R_0}{t_m}} \quad (2)$$

$R_0$  = Untergrundzählrate in  $\text{s}^{-1}$ , ermittelt in den Bereichen rechts und links vom Peakbereich

Für die relative Standardabweichung ergibt sich daraus:

$$u_{\text{rel}}(R_n) = \frac{\sqrt{R_n + R_0}}{R_n} \quad (3)$$

Die Unsicherheit des Kalibrierfaktors aufgrund der übrigen oben aufgeführten Parameter ergibt sich nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz zu:

$$\frac{u(w)}{w} = u_{\text{rel}}(w) = \sqrt{\frac{u(k)^2}{k^2} + \frac{u(p_\gamma)^2}{p_\gamma^2} + \frac{u(\varepsilon)^2}{\varepsilon^2} + \frac{u(\eta)^2}{\eta^2}} \quad (4)$$



Die relative Gesamtunsicherheit ergibt sich aus den Standardunsicherheiten der Nettozählrate und der relativen Unsicherheit des Kalibrierfaktors:

$$\frac{u(c)}{c} = \sqrt{u_{\text{rel}}(R_n)^2 + u_{\text{rel}}(w)^2} \quad (5)$$

### 3.5 Erkennungsgrenze und Nachweisgrenze

Die Erkennungs- und Nachweisgrenze wird nach DIN ISO 11929 [3] ermittelt. Unter der Annahme, dass kein Nulleffekt bei der zur Auswertung herangezogenen Energie vorliegt und die Breiten der Bereiche rechts und links vom Peak gleich viele Kanäle haben sowie die Breite des Peakbereichs gleich der Summe der Breiten rechts und links vom Peak sind, ergibt sich die Erkennungsgrenze wie folgt:

$$c^* = k_{1-\alpha} \cdot w \sqrt{\frac{2 \cdot R_0}{t_m}} \quad (6)$$

Die Nachweisgrenze wird dann folgendermaßen berechnet:

$$c^\# = c^* + k_{1-\beta} \cdot w \cdot \sqrt{\frac{c^\#}{w \cdot t_m} + \frac{2 \cdot R_0}{t_m} + \frac{c^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(w)}{w^2}} \quad (7)$$

Alle Details zur Ermittlung des Erkennungs- und Nachweisgrenze sind in [6] zu finden.

Bei einem Probenvolumen von 9 L Milch, einem Detektor mit einer relativen Effizienz von 30 % und einer Messzeit von 20 Stunden wird eine Nachweisgrenze von ca. 0,007 Bq/L erreicht, die durch längere Messzeiten weiter herabgesetzt werden kann.

### 3.6 Berechnungsbeispiel

Probenvolumen	$V = 9 \text{ L}$
Zeitpunkt der Probenahme:	13.11.2008, 12 Uhr
Startzeitpunkt der Messung:	14.11.2008, 12 Uhr
Messdauer	$t_A = 86.400 \text{ s}$
Nettozählrate 364,5-keV-Peak	$t_m = 72.000 \text{ s}$
Detektorwirkungsgrad bei 364,5 keV	$R_n = 0,2 \text{ s}^{-1}$
Untergrundzählrate unter dem Peak	$\varepsilon = 0,061$
Emissionshäufigkeit des 364,5-keV-Photons	$R_0 = 0,00331 \text{ s}^{-1}$
chemische Ausbeute	$p_\gamma = 0,815 \pm 0,008$
Anteil des anionischen I-131	$\eta = 0,98 \pm 0,02$
Quantil Normalverteilung Fehler 1. Art	$k = 0,97 \pm 0,02$
Quantil Normalverteilung Fehler 2. Art	$k_{1-\alpha} = 3,0$
	$k_{1-\beta} = 1,6$
Zerfallskonstante	$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \text{ s}^{-1}$
Halbwertszeit	$T_{1/2} = 8,0252 \text{ Tage}$



$$\lambda = \frac{\ln 2}{8,0252 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60} \text{s}^{-1} = 9,997 \cdot 10^{-7} \text{s}^{-1}$$

$$f(t_A) = \exp(9,997 \cdot 10^{-7} \cdot 262800) = 1,0902$$

$$f(t_m) = \frac{9,997 \cdot 10^{-7} \cdot 72000}{1 - \exp(-9,997 \cdot 10^{-7} \cdot 72000)} = 1,0364$$

$$c = \frac{1,0902 \cdot 1,0364 \cdot 0,2}{0,815 \cdot 0,061 \cdot 0,98 \cdot 0,97 \cdot 9} \text{Bq} \cdot \text{L}^{-1} = 0,5154 \text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$u_{\text{rel}}(R_n) = \frac{\sqrt{0,2 + 2 \cdot 0,00331}}{72000} = 0,00847$$

$$u_{\text{rel}}(w) = \sqrt{\frac{0,02^2}{0,97^2} + \frac{0,008^2}{0,815^2} + \frac{0,00305^2}{0,061^2} + \frac{0,02^2}{0,98^2}} = 0,05836$$

$$\frac{u(c)}{c} = \sqrt{0,00847^2 + 0,05836^2} = 0,059$$

$$u(c) = 0,05900 \cdot 0,5154 \text{Bq} \cdot \text{L}^{-1} = 0,0304 \text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}$$

Das Analysenergebnis laute somit:  $c_{\text{I-131}} = (0,52 \pm 0,03) \text{Bq L}^{-1}$ .

Die Erkennungsgrenze  $c^*$  und Nachweisgrenze  $c^\#$  betragen:

$$c^* = 3 \cdot \frac{1,0902 \cdot 1,0364}{0,815 \cdot 0,061 \cdot 0,98 \cdot 0,97 \cdot 9} \sqrt{\frac{2 \cdot 0,00331}{72000}} \text{Bq} \cdot \text{L}^{-1} = 0,0024 \text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$w = \frac{1,0902 \cdot 1,0364}{0,815 \cdot 0,061 \cdot 0,98 \cdot 0,97 \cdot 9} = 2,6565$$

$$c^\# = 0,0024 + 1,645 \cdot 2,6565 \cdot \sqrt{\frac{c^\#}{2,6565 \cdot 72000} + \frac{2 \cdot 0,00331}{72000} + \frac{c^{\#2} \cdot 0,05836^2}{2,6565^2}} = 0,0039 \text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}$$

#### 4 Bewertung des Verfahrens

Die Analyse der Milchmenge von 9 L ist nach ca. fünf Stunden abgeschlossen. Die Dauer des Verfahrens wird hauptsächlich durch die Zeit bestimmt, in der die Milch über die Säule läuft (ständige Beobachtung nicht erforderlich). Die Messung erfolgt zweckmäßigerweise über Nacht.

Die Kosten infolge Austauscherverbrauchs sind sehr gering, ansonsten fallen nach einmaliger Anschaffung der Geräte keine zusätzlichen Kosten an.

Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien:

- Anionenaustauscher Dowex 1x8, 20-50 mesh, Cl - Form, p. a.
- Natriumazid, p. a. (oder Natriumazid-Tabletten für die Milchanalytik))
- Natriumiodid p. a.
- I-131-Aktivitätsnormal oder Mischnuklid-Lösung



Verzeichnis der erforderlichen Geräte zur Analyse:

- Dispergiergerät ( z. B. Ultra Turrax )
- Chromatografie-Säule aus Glas, z. B. Innendurchmesser 2 cm, Länge 20 cm mit PTFE-Hahn, oben NS Hülse und Einstiche über dem Hahn zum Auflegen eines Glaswollebausches
- 10-L-Vorratsgefäß aus Kunststoff (z. B. PE-Ballon)
- Stechheber mit Schlauch und einem Übergangsstück von NS Kern auf Olive
- 5-L-Saugflasche und Vakuumpumpe
- Wägegläser oder Dosen mit Deckel zur Aufnahme des Austauschers

Geräte zur Messung:

- Gammaskopie-Messplatz mit HPGe-Detektor ( $\geq 30$  % rel. Effizienz)
- 10-cm-Bleiabschirmung, Software für Messung und Auswertung

## 5 Dokumentation

In einem laborinternen Analysenprotokoll sollten z. B. neben den unter Pkt. 3.3 bis 3.5 angegebenen Größen (Messwert, Unsicherheit des Messwerts, Erkennungs- und Nachweisgrenze) zusätzlich folgende Daten aufgenommen werden:

- Milchlieferant,
- Melkzeit und -datum,
- Analysenbeginn,
- Analysenende,
- Austauschermenge,
- mittlere Durchlaufgeschwindigkeit,
- Messbeginn und -ende,
- Bemerkungen und Bearbeiter.

## 6 Bemerkungen

Die Methode hat sich bei der Umgebungsüberwachung nach der REI [1] in den vergangenen Jahren bewährt und wird auch in der allgemeinen Umweltüberwachung nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz angewandt [4].

## 7 Literatur

- [1] "Richtlinie zur Emissions- und Immissions-Überwachung kerntechnischer Anlagen", Anhang A, Tabelle A.2, Gemeinsames Ministerialblatt vom 23. März 2006 Nr. 14 - 17, S. 253 ff.
- [2] E. W. Bretthauer, A. K. Müllen, A. A. Moghissi, "Milk transfer comparisons of different chemical forms of radioiodine", Health Physics, 22 (März 1972) 257 - 260
- [3] DIN ISO 11929 Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Vertrauensbereichs) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen“ (ISO 18589-6:2009), Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin, 2010
- [4] Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), "Verfahren zur Bestimmung niedriger Aktivitätskonzentrationen von Iod-131 in frischer Kuhmilch durch Anreicherung auf einer Anionenaustauschersäule und anschließender gammaskopie-messung" (F-I-131-MILCH-01), Stand 01.09.1992, verfügbar über [www.bmu.de/42042](http://www.bmu.de/42042), Einsichtnahme: 05.10.2016



- [5] DDEP: Recommend data by Decay Data Evaluation Project. Hg. v. Labor National Henri Becquerel. Online verfügbar unter [http://www.nucleide.org/DDEP\\_WG/DDEPdata.htm](http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm), zuletzt geprüft am 26.08.2014.
- [6] Loseblattsammlung FS-78-15-AKU, Blatt 5.5 „Beispiele zur Berechnung von Erkennungs- und Nachweisgrenze gemäß DIN ISO 11929“  
[http://www.fs-ev.org/fileadmin/user\\_upload/04\\_Arbeitsgruppen/13\\_Umweltueberwachung/02\\_Dokumente/Loseblattsammlung/Loseblattsammlung/LB5\\_5.pdf](http://www.fs-ev.org/fileadmin/user_upload/04_Arbeitsgruppen/13_Umweltueberwachung/02_Dokumente/Loseblattsammlung/Loseblattsammlung/LB5_5.pdf)

Weitere Literaturhinweise:

- [7] A. L. Boni, "Rapid determination of iodine-131 in milk", The Analyst 88 (1963) 64
- [8] R. J. Johnson, T. C. Reavy, "Evaluation of ion exchange cartridges for field sampling of iodine-131 in milk", Nature 208 (1965) 750 - 752
- [9] B. H. Weiss et al., "Detailed measurements of I-131 in air, Vegetation and milk around three operating reactor sites", Symposium on Environmental Surveillance around Nuclear Installations, Warschau, Nov. 1973. IAEA/SM 180/44
- [10] H. Riedel, J. Schwibach, I. Winkelmann, "Untersuchungen über den Nachweis von I-131 in frischer Kuhmilch", Institut für Strahlenhygiene des Bundesgesundheitsamtes, Bericht STH-12/74, November 1974
- [11] R. Haubelt, J. Burkhardt, "Untersuchungen zum Expositionspfad Luft - Gras - Kuh - Milch für I-131 in der Abluft des Kernkraftwerks Würgassen während der Weidezeit 1980". Studie des Instituts für Strahlenhygiene des Bundesgesundheitsamtes, Bericht ISH-28/83, Dezember 1983
- [12] P. Parekh, A. Bari, P. Harris, "Rapid radiochemical analysis of <sup>131</sup>I in environmental samples using a well-type Ge-detector", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 256 (2003) 225 - 230

---

Bitte beachten Sie den Hinweis im Losen Blatt 1.3 „Erläuterungen zur Loseblattsammlung“.