

# Simultane Quantifizierung von $^{127}\text{I}$ - und $^{129}\text{I}$ -Spezies in Umweltproben mittels IC-ICP-MS und AMS

Von der Fakultät für Mathematik und Physik  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

**M.Sc. Alex Hölzer**

geboren am 18.03.1986 in Nowosibirsk

2018

Referent: Prof. Dr. Clemens Walther  
Fakultät für Mathematik und Physik  
Institut für Radioökologie und Strahlenschutz  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Korreferent: Prof Dr. Georg Steinhauser  
Fakultät für Mathematik und Physik  
Institut für Radioökologie und Strahlenschutz  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Tag der Promotion: 13.03.2018

# Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst habe und die benutzten Hilfsmittel sowie eventuell zu Hilfsleistungen hinzugezogenen Institutionen vollständig angegeben habe. Ferner versichere ich, dass die Dissertation nicht bereits als Diplomarbeit oder andere Prüfungsleistung verwendet worden ist.

Hannover, Januar 2018

---

Alex Hölzer

## Danksagung

Ein ganz herzlicher Dank geht an Prof. Dr. Clemens Walther für die Möglichkeit meine Dissertation am IRS anzufertigen, für die Betreuung und für die Übernahme des Referats dieser Arbeit.

Ein großes Dankeschön geht an Prof. Dr. Georg Steinhauser für die Übernahme des Korreferats.

Ein großer Dank geht an Monika Gorny für die praktische Unterstützung und Hilfe bei der Probenvorbereitung für die AMS Messungen.

Herzlichen Dank an Christof Vockenhuber von der ETH Zürich für die Durchführung der AMS Messungen.

Ebenfalls bedanke ich mich herzlich bei Dr. Beate Riebe für die Hilfe bei der Literaturrecherche und die Unterstützung beim Layout der Dissertation.

Vielen Dank an Gabriele Erb-Bunnenberg und Hilal Alemdar für die Hilfe und gute Zusammenarbeit im Labor.

Vielen Dank an alle Mitarbeiter des Instituts für Radioökologie und Strahlenschutz für die Hilfsbereitschaft, die Unterstützung und für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ein großer Dank geht an meine Mutter Anna, an meine Schwiegermutter Gabi, an meinen Bruder Max, sowie an meine Onkel und Tanten für die moralische Unterstützung.

Außerdem danke ich meiner Frau Ramona für ihre moralische Unterstützung und den Rückhalt während meiner Promotion.

Zum Abschluss gilt ein großer Dank an die Siebold Sasse Stiftung für die Finanzierung meiner Promotion.

## Kurzzusammenfassung

**Schlagwörter:**  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  Verhältnisse,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{129}\text{IO}_3^-$ ,  $^{129}\text{I}^-$  in Meerwasser, La Hague, AMS, IC-ICP-MS

Anthropogener Eintrag von  $^{129}\text{I}$  hat das natürliche  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  Verhältnis um viele Größenordnungen erhöht. Heute sind die Hauptquellen des  $^{129}\text{I}$  die Wiederaufbereitungsanlagen in La Hague und Sellafield. Etwa 90% des  $^{129}\text{I}$  wird in den Ozean freigesetzt, während die Emission in die Atmosphäre bei 10% liegt. Diese kontinuierliche Freisetzung erhöhte in Europa das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  von  $10^{-12}$  im pränuklearen Zeitalter auf Werte von  $10^{-7}$  oder höher. Jedoch zeigen einige Ergebnisse, dass ein Ungleichgewicht in den chemischen Spezies von  $^{129}\text{I}$  im Vergleich zu den  $^{127}\text{I}$  Spezies existiert. Die Ziele dieser Arbeit sind die Speziation von freigesetztem  $^{129}\text{I}$  zu verstehen und chemische Reaktionen und kinetischen Aspekte der Iodchemie im Meerwasser zu modellieren.

Neben der Bestimmung der Gesamtgehalte an  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  in Wasserproben aus La Hague mittels ICP-MS und AMS, erfolgte unter Differenzierung in Iodat, Iodid und organische Iodverbindungen eine Speziation im Spurenbereich.  $^{127}\text{IO}_3^-$ ,  $^{127}\text{I}^-$ ,  $^{129}\text{IO}_3^-$  und  $^{129}\text{I}^-$  wurden mittels einer Kopplung aus IC und ICP-MS in Kombination mit AMS quantifiziert. Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  von  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  wurden beim Gesamtiod und bei den  $\text{IO}_3^-$ -Fraktionen gemessen, während die  $\text{I}^-$ -Fraktionen Werte von  $10^{-7}$  bis  $10^{-6}$  zeigten.

Zur Simulation des Verhaltens von radioaktivem  $^{129}\text{I}$  wurden Batch Experimente durchgeführt. Ein erster Versuch mit  $^{125}\text{I}^-$  diente der Bestimmung der unterschiedlichen Iodchemie in Meerwasser und deionisiertem Wasser. Ein zweites Experiment wurde mit  $^{125}\text{IO}_3^-$  und  $^{125}\text{I}^-$  in synthetischem Meerwasser durchgeführt, um das Verhalten der beiden Spezies zu vergleichen. Die Batch Experimente zeigten ein Gleichgewicht zwischen  $^{125}\text{IO}_3^-$  und  $^{125}\text{I}^-$ . Messungen mit einem NaI-Detektor ergaben, dass mit  $^{125}\text{IO}_3^-$  versetzte Lösungen 10 - 20 % an  $^{125}\text{I}^-$  enthielten, während mit  $^{125}\text{I}^-$  versetzte Lösungen hingegen einen Gehalt an  $^{125}\text{IO}_3^-$  von 10 - 20 % aufwiesen.

## Abstract

**Keywords:**  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratio,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{129}\text{IO}_3^-$ ,  $^{129}\text{I}^-$  in seawater, La Hague, AMS, IC-ICP-MS

Anthropogenic  $^{129}\text{I}$  release increased the  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratio by several orders of magnitude. Today the main sources for  $^{129}\text{I}$  are the reprocessing plants in La Hague and Sellafield, while 90% of  $^{129}\text{I}$  is released into the ocean. Today, this continuous release has increased the  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  isotopic ratios from some  $10^{-12}$  in the pre-nuclear age to  $10^{-7}$  or higher in wide parts of Europe. Findings indicate disequilibria of the chemical species containing  $^{129}\text{I}$  compared to those containing  $^{127}\text{I}$ . The present work aims at understanding chemical speciation of the released  $^{129}\text{I}$  and chemical reactions and kinetic aspects of iodine chemistry in sea water are modelled.

In addition to total  $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  in water samples from the vicinity of La Hague by ICP-MS and AMS, chemical speciation was investigated at trace level, differentiating iodide, iodate and organo-iodine species.  $^{127}\text{IO}_3^-$ ,  $^{127}\text{I}^-$ ,  $^{129}\text{IO}_3^-$  and  $^{129}\text{I}^-$  were quantified by a coupled system of IC and ICP-MS in combination with AMS.  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratios of  $10^{-6}$  up to  $10^{-5}$  were found for total iodine and  $\text{IO}_3^-$ , while  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratios of  $10^{-7}$  up to  $10^{-6}$  were measured for the  $\text{I}^-$  fraction.

In addition, laboratory batch experiments were performed to simulate the behavior of radioactive  $^{129}\text{I}$ . Different iodine chemistry in seawater compared to deionized water was studied in a first experiment using  $^{125}\text{I}^-$ . A second experiment was performed with  $^{125}\text{IO}_3^-$  and  $^{125}\text{I}^-$  in synthetic seawater to compare behavior of the two species. An equilibrium was obtained between  $^{125}\text{IO}_3^-$  and  $^{125}\text{I}^-$ .  $^{125}\text{IO}_3^-$  spiked solutions contained 10 - 20 % of  $^{125}\text{I}^-$  and  $^{125}\text{I}^-$  spiked solutions contained 10 - 20 %  $^{125}\text{IO}_3^-$  as measured by  $^{125}\text{I}$  gamma ray spectrometry.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	12
2	Theorie.....	19
2.1	Chemie des Iods.....	19
2.2	Iod in der Umwelt.....	21
3	Analysemethoden .....	26
3.1	Induktiv gekoppelte Plasma - Massenspektrometrie ICP-MS .....	26
3.1.1	Beschreibung des Instruments.....	26
3.1.2	Zerstäuber.....	27
3.1.3	Sprühkammer.....	28
3.1.4	Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) .....	28
3.1.5	Quadrupol .....	30
3.1.6	Detektion.....	31
3.1.7	Vor- und Nachteile der ICP-MS.....	31
3.2	Ionenchromatographie.....	33
3.2.1	Allgemein Beschreibung.....	33
3.2.2	Trennmechanismus.....	34
3.2.3	Aufbau des Gerätes .....	36
3.3	Gammaspektrometrie .....	38
3.3.1	Szintillationsdetektor .....	38
3.3.2	Verwendeter NaI-Detektor.....	39
3.3.3	Auswertung der Spektren.....	42
3.4	Beschleunigermassenspektrometrie AMS .....	42
3.4.1	Aufbau.....	42
3.4.2	Ionisation.....	43

3.4.3	Niederenergie-Massenspektrometer .....	44
3.4.4	Beschleuniger .....	45
3.4.5	Hochenergie-Massenspektrometer .....	46
3.4.6	Detektion .....	46
4	Entwicklung der Methode IC-ICP-MS .....	47
4.1	Ziel .....	47
4.2	IC Trennung .....	48
4.3	Kopplung der IC an die ICP-MS .....	49
4.3.1	Aufbau .....	49
4.3.2	Funktionsweise .....	49
4.3.3	Messung und Auswertung .....	50
4.4	IC-ICP-MS Methode .....	50
4.5	IC-ICP-MS Testmessungen .....	52
4.5.1	Standardlösungen in deionisiertem Wasser .....	52
4.5.2	Einfluss von Fremdionen auf die Messsignale .....	53
4.5.3	Kalibration .....	54
5	Analyse der Umweltproben .....	57
5.1	Probennahme in Frankreich .....	57
5.2	Probennahme in Dänemark 2014 .....	60
5.3	ICP-MS Messungen .....	61
5.3.1	Probenvorbereitung .....	61
5.3.2	Parameter der ICP-MS Messungen .....	62
5.3.3	Quantifizierung der Proben .....	62
5.4	IC-ICP-MS Messungen .....	63
5.4.1	Kalibration .....	63

5.4.2	Probenvorbereitung für IC-ICP-MS .....	64
5.4.3	Messungen mittels IC-ICP-MS .....	64
5.5	Gamma-Spektrometrie.....	64
5.5.1	Probenmessung mittels Gammaskpektrometrie .....	65
5.5.2	Auswertung .....	65
5.6	Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) Messungen .....	65
5.6.1	Probenvorbereitung Gesamt-Iod .....	65
5.6.2	Iodat- und Iodid-Proben.....	67
6	Batch Experimente.....	68
6.1	Batch Experiment mit unterschiedlichen Lösungen .....	68
6.1.1	Aufbau des ersten Batch Experiments .....	68
6.1.2	Lösungen in den Bechergläsern.....	72
6.1.3	Probennahme.....	74
6.1.4	Probenmessungen .....	74
6.1.5	Ergebnisse des ersten Batch Experiments.....	74
6.2	Batch Experiment mit unterschiedlichen Iodspezies .....	78
6.2.1	Aufbau des zweiten Batch Experiments .....	79
6.2.2	Lösungen in den Bechergläsern.....	79
6.2.3	Probennahme und Trennung .....	82
6.2.4	Probenmessungen des zweiten Batch Experiments .....	83
6.2.5	Ergebnisse des zweiten Batch Experiments .....	83
7	Ergebnisse .....	89
7.1	Gesamtgehalt an I-127 in den Proben La Hague 2016 und DK 2014 ....	89
7.2	Gesamtgehalt an I-129 in den Proben La Hague 2016 und DK 2014 ....	90
7.3	IC-ICP-MS Messungen der Proben La Hague 2016 und DK 2014 .....	94

7.3.1	Iodat- und Iodid-Gehalte des I-127 in den Proben La Hague 2016 und DK 2014 .....	94
7.3.2	Iodat- und Iodid-Gehalte des I-129 in den Proben La Hague 2016 und DK 2014 .....	95
7.3.3	Iodat/Iodid-Verhältnisse der Iodisotope .....	98
7.4	Batch Experiment mit unterschiedlichen Lösungen.....	100
7.5	Batch Experiment mit unterschiedlichen Spezies.....	101
8	Diskussion .....	103
8.1	Kopplung zwischen IC und ICP-MS als Speziationsmethode für radioaktives Iod.....	103
8.1.1	IC-ICP-MS .....	103
8.1.2	AMS.....	104
8.1.3	Nal-Detektor .....	104
8.2	Ergebnisse .....	105
8.2.1	Gesamtgehalt an I-127 und I-129.....	105
8.2.2	Gehalte an I-127 und I-129 in den Iodat- und Iodidfraktionen.....	105
8.2.3	Batch Experimente .....	110
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	112
10	Anhang .....	116
10.1	Vergleich der Messwerte der Gläser 1, 2 und 5, 6 aus dem zweiten Batch Experiment .....	116
10.1.1	Vergleich der Gläser 1 und 2 des zweiten Batch Experiments .....	116
10.1.2	Vergleich der Gläser 5 und 6 des zweiten Batch Experiments .....	117
10.2	Messwerte der IC-ICP-MS Messungen.....	118
10.3	Messwerte der ICP-MS Messungen .....	120

10.4	Messwerte der Batch Experimente.....	122
10.5	Abbildungsverzeichnis.....	125
10.6	Tabellenverzeichnis.....	131
10.7	Abkürzungsverzeichnis.....	134
10.8	Verwendete Chemikalien.....	139
11	Literaturverzeichnis.....	141
12	Lebenslauf.....	156
13	Publikationsliste.....	157
14	Poster.....	157

# 1 Einleitung

Seit Beginn des nuklearen Zeitalters, in dem die Kernspaltung zur Energieversorgung aber auch in Waffen eingesetzt wurde, wurden kontinuierlich Radionuklide in die Umwelt freigesetzt. Ein wichtiges, langlebiges Spaltprodukt ist das langlebigste Iod-Isotop  $^{129}\text{I}$  mit einer Halbwertszeit von 15,7 Millionen Jahren. Iod ist ein sehr mobiles Element und kann in vielfältigen Oxidationsstufen in der Umwelt gefunden werden. Es ist daher wichtig, den Eintrag von radioaktivem Iod zu überwachen. Am Anfang waren die Hauptquellen atmosphärische Kernwaffenexplosionen und Unfälle in Kernreaktoren, während heute die Wiederaufbereitungsanlagen z. B. La Hague und Sellafield die größten Emittenten für  $^{129}\text{I}$  sind [1, 2, 3, 4]. Durch geeignete Filtereinlagen beträgt die gasförmige Emission des  $^{129}\text{I}$  ca. 10 %, während 90 % des  $^{129}\text{I}$  in flüssiger Form emittiert werden [5, 6].

Um Veränderungen in der Umwelt festzustellen, wird das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  betrachtet. Da  $^{129}\text{I}$  auch natürlich durch Wechselwirkung von Xenon mit hochenergetischer kosmischer Strahlung oder durch spontane Spaltung von schweren Nukliden gebildet wird, können dadurch anthropogene Einträge besser erkannt werden [4]. Für das natürliche prä-nukleare  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  Isotopenverhältnis wurde z.B. von Moran et. al. und von Fehn et. al. [7, 8] in marinen Sedimenten oder von Fabryka-Martin et. al. [9] in Solen Isotopenverhältnisse von  $1,5 \cdot 10^{-12}$  gemessen.

Bedingt durch anthropogene Einflüsse können heutzutage in Europa Isotopenverhältnisse von  $10^{-7}$  und darüber gemessen werden. Von 1945 bis 1980 wurden durch oberirdischen Kernwaffentests zwischen 43 und 150 kg  $^{129}\text{I}$  freigesetzt und global verteilt. Das Intervall der Freisetzung ist so groß, da die genauen Sprengkräfte der Kernwaffenexplosionen nicht bekannt sind. Dadurch erhöhte sich

das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  bis in die 1980er Jahre auf Werte von ca.  $10^{-10}$  [6, 10, 11, 12]. Im Vergleich dazu haben Unfälle wie Tschernobyl und Fukushima lediglich 2 bis 6 kg bzw. 1 kg an  $^{129}\text{I}$  freigesetzt. Meerwasserproben am Kernkraft Daiichi wurden mittels AMS quantifiziert und zeigten im Mittel  $^{129}\text{I}$  Konzentrationen von  $15,9 \cdot 10^7$  at/kg [13, 14, 15].

Die heutigen Isotopenverhältnisse in der Nordsee liegen im Bereich zwischen  $10^{-9}$  und  $10^{-6}$ . Die Quelle für das  $^{129}\text{I}$  in der Nordsee ist die Wiederaufbereitungsanlage von La Hague [16, 5, 17].

Am IRS wurden einige Arbeiten zu Isotopenverhältnissen des gesamten Iodgehaltes durchgeführt. Bodenproben aus Chile zeigen Werte zwischen  $10^{-10}$  und  $10^{-12}$ . In Niederschlägen in Norddeutschland sind Werte in der Größenordnung von  $10^{-7}$  zu finden. Werte für das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  zwischen  $10^{-9}$  und  $10^{-8}$  sind in Oberflächenwasserproben des Großen Meeres, in Bokeloh und in Meetschow gemessen worden. Oberflächenwasser des Fuhrberger Feldes zeigen Verhältnisse zwischen  $0,12 \cdot 10^{-8}$  und  $10,1 \cdot 10^{-8}$ . In der Deutschen Bucht genommene Wasserproben weisen Isotopenverhältnisse zwischen  $5,3 \cdot 10^{-8}$  und  $1,6 \cdot 10^{-6}$  auf [18, 19, 20, 21, 5, 22].

Flächendeckende Wasser- und Bodenproben in Deutschland wurden mittels ICP-MS und AMS untersucht und zeigen in Norddeutschland die höchsten Konzentrationswerte, die in Richtung Süden und Osten tendenziell abnehmen. In Bodenproben zeigt sich eine positive Korrelation des  $^{129}\text{I}$  Gehaltes zum Gehalt an organischer Substanz, während das  $^{127}\text{I}$  nur eine schwache Korrelation aufweist. Ähnliche Ergebnisse zeigen sich bei Sedimentproben der Savannah River Site. Dort kann ebenfalls eine Korrelation zwischen  $^{129}\text{I}$  Konzentration und dem Gehalt an organischen Kohlenstoff festgestellt werden. [23, 24].

Ferner wurden  $^{129}\text{I}$  Gehalte in Nord- und Ostsee mittels ICP-MS und AMS bestimmt und mit Wasserproben aus erheblich größerer Entfernung zu den Wiederaufbereitungsanlagen La Hague und Sellafield verglichen. Die Ergebnisse zeigen eine positive Korrelation zwischen der Nähe zu Wiederaufbereitungsanlagen und den  $^{129}\text{I}$  Gehalten der Wasserproben [5].

Neben dem Gesamtgehalt an  $^{129}\text{I}$ , ist, aufgrund der vielfältigen Chemie des Iods, die Speziation von großem Interesse. Hou et. al. entwickelten 1999 eine Methode zur Speziation. Dabei wurden Iodat und organische Iodverbindungen mittels einer Säule aus Ionenaustauscherharz vom Iodid, das auf der Säule adsorbiert wurde, abgetrennt. Die Bestimmung der  $^{129}\text{I}$  Gehalte erfolgte mittels Neutronenaktivierungsanalyse (NAA). Diese Methode wurde unter anderem auf Meerwasserproben aus Dänemark angewendet. Die Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dieser Proben liegen bei Werten in der Größenordnung von  $10^{-7}$  [25, 26].

Ferner wird sequenzielle Extraktion zur Speziation von  $^{129}\text{I}$  und anderen Elementen verwendet. Vor allem kann diese Methode bei Boden- oder Sedimentproben eingesetzt werden. Damit ist es möglich, die Bindungsform und die Verteilung des  $^{129}\text{I}$  in den Bodenproben, in Kombination mit AMS Messungen, zu bestimmen. Dabei zeigt sich, dass der Hauptanteil des  $^{129}\text{I}$  und des  $^{127}\text{I}$  organisch gebunden im Boden vorliegt [27].

Neben Boden- und Wasserproben sind auch Aerosole auf Gehalte von  $^{127}\text{I}$  und  $^{129}\text{I}$ , sowie auf ihre Spezies untersucht worden. In Aerosolproben aus Risö in Dänemark liegt Iod ausschließlich als Iodid vor, wobei die Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  bei Werten zwischen  $1,8 \cdot 10^{-7}$  und  $8,7 \cdot 10^{-7}$  liegen [28].

Ein Ansatz zur Speziation von  $^{127}\text{I}$  in Wasserproben ist die Verwendung einer Kopplung von induktiv gekoppelter Plasma - Massenspektrometrie (ICP-MS) und

Ionenchromatographie (IC). Damit ist eine simultane Quantifizierung von  $^{127}\text{IO}_3^-$  und  $^{127}\text{I}^-$  durchführbar. Zur Bestimmung der  $^{129}\text{I}$  Gehalte in den Fraktionen ist jedoch die Messung der  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  Verhältnisse mittels AMS notwendig. Chen et al. und Yoshida et al. haben mittels einer solchen Kopplung Meerwasserproben vom Süden Australiens bzw. Flusswasser aus dem Kuji River analysiert. Das Meerwasser im Süden Australiens enthielt zwischen 25,5 und 29,3  $\mu\text{g/L}$  Iodat und zwischen 27,7 und 31,6  $\mu\text{g/L}$  Iodid, während im Kuji River Iodkonzentrationen zwischen 1,1 und 2,33  $\mu\text{g/L}$  im Iodat und zwischen 0,91 und 1,6  $\mu\text{g/L}$  im Iodid gemessen wurden [29, 30, 31, 32, 33].

Eine weitere Möglichkeit Iodspezies zu quantifizieren, ist eine Kopplung zwischen einer Gaschromatographie (GC) und eines ICP-MS. Dazu wird Iodid aus Wasserproben zum 4-iodo-N,N-dimethylanelin derivatisiert und anschließend gemessen. Zur Bestimmung des Iodats wird die Probe mittels Disulfit reduziert, derivatisiert und mittels Kopplung GC-ICP-MS gemessen. Die Differenzen der Messungen mit vorheriger Reduktion und ohne Reduktion entsprechen dem Iodatgehalt der Proben [34]. Diese Methode wurde auf Grundwasserproben der Hanford Site in den USA angewendet. Das Iod war mit 45 - 84 % vorwiegend als Iodat präsent. Organisch gebundenes Iod und Iodid waren geringer konzentriert [35].

Zur Quantifizierung von  $^{129}\text{I}$  aus Umweltproben wird die Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) eingesetzt. Dazu wird das Iod, nach Zugabe von Woodward-Iod, aus den Proben entfernt und als Silberiodid ( $\text{AgI}$ ) gefällt, um anschließend die  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  Verhältnisse zu messen und über die  $^{127}\text{I}$  Konzentrationen die Gehalte an  $^{129}\text{I}$  zu berechnen [36, 37, 38, 39].

Es gibt viele Veröffentlichungen, die sich mit den Isotopenverhältnissen  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  im Ärmelkanal und in der Nordsee befassen und zusätzlich die Isotopenverhältnisse in verschiedenen Iodspezies betrachten [40, 17, 41]. Daneben existieren Untersuchungen der Isotopenverhältnisse in Oberflächenwasser aus Ostsee, Kattegat und Skagerrak. Die Werte der  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  Verhältnisse in den Spezies Iodat und Iodid liegen zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-7}$  [42]. Dabei zeigt sich ein Ungleichgewicht in den Spezies des  $^{129}\text{I}$  im Vergleich zum  $^{127}\text{I}$  auch nach langen Verweilzeiten im Meer. Die Messungen zeigen, dass während  $^{127}\text{IO}_3^-/^{127}\text{I}^-$ -Verhältnisse größer als eins sind, die  $^{129}\text{IO}_3^-/^{129}\text{I}^-$ -Verhältnisse in der offenen Nordsee Werte von gleich eins oder kleiner aufweisen. An den Küsten der Nordsee sind die Verhältnisse der Spezies für beide Iod-Isotope ähnlich. Auch im Ärmelkanal liegen die Verhältnisse beider Isotope in einem vergleichbaren Bereich. Daraus wird auf eine Reduktion des emittierten  $^{129}\text{IO}_3^-$  auf dem Weg in die Nordsee geschlossen. Ein weiterer Schluss ist, dass der Einfluss auf den Gehalt an  $^{129}\text{I}$  im Ärmelkanal und in der Nordsee durch die Wiederaufbereitungsanlage in Sellafield vernachlässigbar ist. Die Quelle dieses  $^{129}\text{I}$  ist die Anlage von La Hague in Frankreich. Die Proben dieser Untersuchungen stammen aus dem Zentrum des Ärmelkanals und von vielen verschiedenen Stellen in der Nordsee, sowie von den Küsten Deutschlands und Dänemarks. Jedoch wurden bisher keine Proben an der Küste direkt bei La Hague untersucht. Es ist weder bekannt, an genau welcher Stelle, noch zu welchem Zeitpunkt im Jahr, in welchen Intervallen und in welcher Form  $^{129}\text{I}$  in den Nordatlantik freigesetzt wird.

Wasserproben aus dem atlantischen Ozean wurden von He et. al. [43] untersucht. Die Entnahmestellen liegen zwischen der Insel Madeira und der Keltischen See. Die Konzentrationen des  $^{127}\text{I}$ ,  $^{127}\text{IO}_3^-$  und  $^{127}\text{I}^-$  auf offenem Meer zeigen konstante Werte. Eine Korrelation zwischen dem Gesamtgehalt an  $^{127}\text{I}$  und des  $^{127}\text{IO}_3^-$  deutet

auf eine vergleichbare Verteilung hin. Das  $^{129}\text{I}$  zeigt auf offenem Meer ebenfalls konstante Konzentrationen. Die  $^{129}\text{IO}_3^-/^{129}\text{I}^-$ -Verhältnisse sind im Durchschnitt kleiner als die  $^{127}\text{IO}_3^-/^{127}\text{I}^-$ -Verhältnisse der Proben, wobei sie teilweise miteinander übereinstimmen. Als Erklärung für die Variationen der Verhältnisse werden lokale Änderungen der chemischen und biologischen Eigenschaften des Meerwassers und das Aufsteigen von älteren Wassermassen zur Oberfläche während des Winters genannt.

Wasserproben aus der Antarktis zeigen die niedrigsten  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  Verhältnisse und geringsten  $^{129}\text{I}$  Konzentrationen im Vergleich zu anderen Ozeanen. Die  $^{129}\text{I}$  Konzentrationen liegen dabei 3 - 5 Größenordnungen niedriger als in der Arktis. Sogar Wasserproben aus dem Indischen Ozean enthalten 2 - 8 Mal mehr  $^{129}\text{I}$  als das Wasser der Antarktis [44].

An der Savannah River Site wurde Grundwasser auf  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  untersucht. Dabei zeigt sich keine Korrelation zwischen den Gehalten von  $^{129}\text{I}$  und  $^{137}\text{Cs}$ . Außerdem ist die Verteilung der Iodisotope  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  im Grundwasser dieses Gebietes vergleichbar. Die Konzentrationsabnahmen der Spezies Iodat, Iodid und organisch gebundenem Iod beider Isotope liegen zwischen 0,1 und 0,14 % pro Meter. Die Abnahmen der Konzentrationen beider Isotope werden mit Sorption an Sedimenten, Verdünnung und Spezieswechsel der Iodverbindungen begründet [45].

In dieser Arbeit wurden verschiedene Ziele angestrebt. Zum einen sollten die Gesamtgehalte an  $^{127}\text{I}$  und  $^{129}\text{I}$  mittels induktiv gekoppelter Plasma - Massenspektrometrie (ICP-MS) und Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) in Umweltproben quantifiziert werden. Von den aus der Umgebung der Wiederaufbereitungsanlage La Hague entnommenen Proben war zu erwarten, dass die  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen

im Vergleich zu Proben der Nordsee, des Ärmelkanals und in Deutschland höher liegen. Auch sollte in dieser Arbeit eine Methode zur simultanen Quantifizierung von  $^{127}\text{I}$ -Spezies entwickelt und auf Umweltproben angewendet werden. Dazu wurden die Methoden Ionenchromatographie (IC) und induktiv gekoppelte Plasma - Massenspektrometrie (ICP-MS) miteinander gekoppelt. Diese Kopplung (IC-ICP-MS) wurde auf die oberflächlich vor der Küste von La Hague entnommenen Meerwasserproben angewendet.

Ferner wurde die Ionenchromatographie (IC) präparativ zur Trennung von  $\text{IO}_3^-$  und  $\text{I}^-$  in den Proben genutzt, um in diesen Fraktionen mittels AMS das Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  zu bestimmen.

Eine weitere Untersuchung dieser Arbeit beschäftigte sich damit, Komplexierung und Redoxchemie von radioaktivem Iod in Meerwasser im Labor nachzuvollziehen und zu verstehen. Dazu wurden zwei Experimente durchgeführt. Das erste diente dem Vergleich des Verhaltens von  $^{125}\text{I}^-$  in Meerwasser und deionisiertem Wasser. Das zweite Laborexperiment verglich das Verhalten von zwei radioaktiven Iodspezies  $^{125}\text{IO}_3^-$  und  $^{125}\text{I}^-$  in synthetischem Meerwasser miteinander.

Weiterhin erfolgte die Zugabe von organischen Liganden. Im Gegensatz zu anderen Publikationen wie von Bowley et. al. [46], die die Wechselwirkung von Iodat und Iodid mit Huminsäuren untersuchten, wurden in diesem Experiment drei definierte organische Verbindungen (Toluol, Benzoat und Glucose) eingesetzt. Ein möglicher Einfluss der Liganden auf die Stabilität der Iodspezies in synthetischem Meerwasser sollte untersucht werden.

## 2 Theorie

### 2.1 Chemie des Iods

Iod wurde im Jahre 1811 durch Bernard Courtois bei der Untersuchung von Seetangasche entdeckt. Durch Kontakt mit konzentrierter Schwefelsäure entstand dabei ein violetter Dampf, der zu einem schwarzvioletten Feststoff kristallisierte. In der folgenden Tabelle 1 sind die Eigenschaften des Iods zusammengefasst [47].

Tabelle 1: Eigenschaften des Iods [47].

Eigenschaft	
Farbe der kondensierten Phase	schwarz, glänzend
Farbe der Gasphase	violett
Schmelztemperatur	114 °C
Siedetemperatur	184 °C
I/I-Bindungsenthalpie	151 kJ · mol <sup>-1</sup>
I/I-Bindungslänge	266 pm
van-der-Waals-Radius von I	≈ 200 pm
Ionenradius von I <sup>-</sup> bei KZ 6	206 pm
Ionisierungsenthalpie von I <sub>(g)</sub>	1015 kJ · mol <sup>-1</sup>
Elektronenaffinität von I <sub>(g)</sub>	-301 kJ · mol <sup>-1</sup>
Elektronegativität nach Pauling	2,7
$E^0 \left( \frac{1}{2} \text{I}_2 / \text{I}^- \right)$	0,62 V
Häufigkeit in der Erdkruste	4,6 · 10 <sup>-5</sup> %
Elektronenkonfiguration	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>
häufigste Oxidationsstufen	-I, V, VII

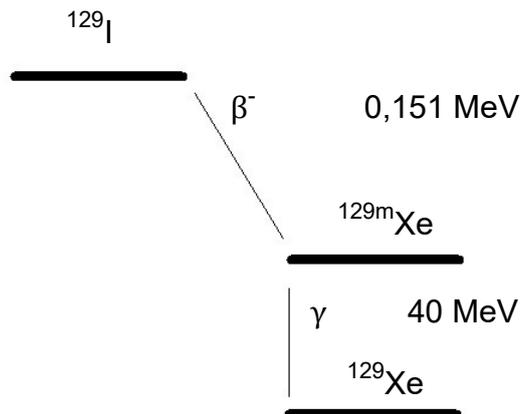
Aufgrund seiner vielen Oxidationsstufen von -I bis +VII ist die Chemie des Iods in wässrigen Lösungen sehr komplex. Die Oxidationsstufen -I, 0, +I, +III, +V und +VII

sind thermodynamisch stabil. Dagegen ist die Oxidationsstufe +IV in Ioddioxid ( $\text{IO}_2$ ) thermodynamisch instabil.

Der natürliche Iodgehalt in Ozeanen und Seen liegt zwischen  $45$  und  $60 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , wobei Iod im Meerwasser vornehmlich als Iodid, Iodat oder als organisch gebundenes Iod zu finden ist. In aeroben, marinen Gewässern ist Iodat die thermodynamisch stabile Form, während Iodid in anaerobem Meerwasser die Hauptspezies darstellt. Obwohl Iodat in Meerwasser die thermodynamisch favorisierte Form des Iods ist, ist die direkte Oxidation des Iodids zu Iodat kinetisch gehemmt [48]. Iod besitzt 42 Isotope und Isomere mit Massenzahlen von 108 bis 141. Bei Iod handelt es sich um ein Reinelement, da nur ein stabiles Iodisotop existiert. Neben dem stabilen Isotop  $^{127}\text{I}$ , ist  $^{129}\text{I}$  das einzige langlebige Isotop. Das  $^{129}\text{I}$  kommt natürlich vor, wobei der Hauptanteil, wie oben beschrieben, anthropogenen Ursprungs ist [49, 50].

Daneben sind 37 radioaktive Iodisotope bekannt. Die Iodisotope  $^{131}\text{I}$  und  $^{129}\text{I}$  werden anthropogen freigesetzt.  $^{131}\text{I}$  besitzt eine Halbwertszeit von acht Tagen. Es ist ein Spaltprodukt von  $^{235}\text{U}$  und ist bei Unfällen von Kernkraftwerken eines der dosisrelevanten Nuklide. Es zerfällt unter Aussendung von  $\beta^-$ - und  $\gamma$ -Strahlung zu  $^{131}\text{Xe}$ .

$^{129}\text{I}$  ist ein reiner  $\beta^-$ -Strahler mit einer Endpunktsenergie von  $0,151 \text{ MeV}$ . Es zerfällt mit einer Halbwertszeit von  $15,7 \text{ Mio. Jahren}$  zu  $^{129\text{m}}\text{Xe}$ , das durch Aussendung eines  $\gamma$ -Quants mit einer Halbwertszeit von  $8,9 \text{ Tagen}$  seinen Grundzustand erreicht. In der folgenden Abbildung 1 ist das Zerfallsschema des  $^{129}\text{I}$  dargestellt.



**Abbildung 1: Zerfallsschema des I-129 [51].**

In der Natur ist die Bildung von  $^{129}\text{I}$  auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen möglich. Zum einen durch Spallation des Xenons, also seiner Wechselwirkung mit energiereichen Teilchen aus der kosmischen Strahlung, zum anderen durch Spontanspaltung von Actiniden, vor allem  $^{238}\text{U}$  [6].

## 2.2 Iod in der Umwelt

In der Umwelt ist Iod nahezu ubiquitär. Aufgrund der chemischen Eigenschaften kann Iod ständig die Kompartimente wechseln. Es besitzt eine hohe Affinität zu organischen Verbindungen, wobei die Sorptions- und Reaktionsmechanismen reversibel bleiben. Dabei haben Mikroorganismen einen indirekten Einfluss auf die Transformation von Iodid in organische Verbindungen [23, 52, 53, 54]. Der natürliche Iodkreislauf ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

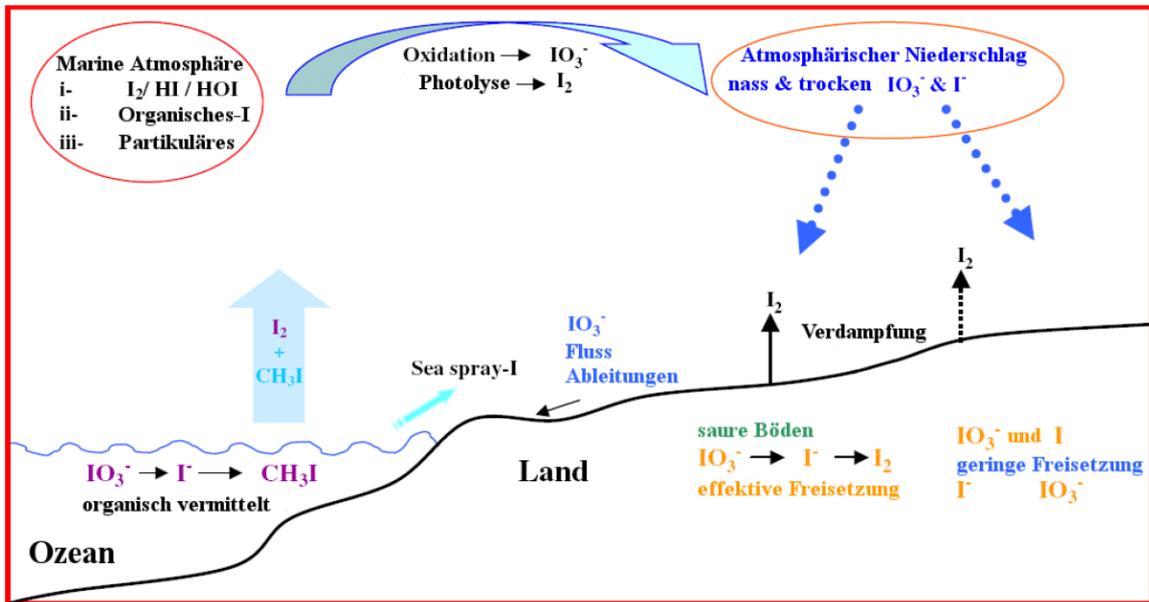


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Iodkreislaufs [23].

Die Speziation des Iods in der Umwelt hängt von verschiedenen Faktoren ab. Zum Beispiel haben Eh- und pH-Wert aber auch Mikroorganismen und Algen einen Einfluss darauf. An Reaktionen in der Umwelt ist Iod vor allem als Iodid ( $\text{I}^-$ ), molekulares Iod ( $\text{I}_2$ ) und Iodat ( $\text{IO}_3^-$ ) beteiligt [53, 55]. In Abbildung 3 ist ein Eh-pH-Diagramm von Iod gezeigt, das den Einfluss verdeutlicht. Dabei repräsentiert die schraffierte Fläche in der Abbildung den normalen Eh- und pH-Bereich in der Umwelt.



geben sich Folgereaktionen, wie die Bildung von  $\text{IO}_{(g)}$ , die mit  $\text{CH}_3\text{I}$  korreliert. Durchschnittlich verweilen gasförmiges anorganisches Iod zehn Tage, partikuläres Iod vierzehn Tage und gasförmiges organisches Iod achtzehn Tage in der Atmosphäre [60, 61, 23, 62, 63, 64, 53, 65, 66, 67]. In Meerwasser spielen für den Iodkreislauf Algen eine große Rolle. Versuche mit Mikroalgen haben gezeigt, dass diese bis zu 350 mg/kg an Iod aufnehmen können. Diese Aufnahmefähigkeit ist vergleichbar mit den Kapazitäten von Makroalgen. Makroalgen können bei oxidativem Stress Iod in Form von Iodid an das umgebende Wasser abgeben. Abhängig von der Algenspezies werden unterschiedliche flüchtige organische Iodverbindungen freigesetzt. [68, 52, 69]. Weitere Iodspeicher in den Meeren sind Schalentiere, wie Schrimps, und Seegräser, die zwischen 100 und 200 mg/kg Iod enthalten können [70, 71] .

Sowohl in Niederschlag, wie Regen und Schnee, als auch durch trockene Deposition in Form von Aerosolpartikeln wird das Iod aus der Atmosphäre entfernt. Nach Whitehead liegen Iod-Konzentrationen im Regen zwischen 1,5 und 2,5  $\mu\text{g/L}$ . Das Iod liegt dabei vorwiegend als Iodid und Iodat vor [62]. Nach Hou et. al. ist die dominierende Spezies in Regenwasser Iodat [72].

Mittlere Iodgehalte in Böden werden von Whitehead mit 5 mg/kg angegeben [62]. Nach Hou liegen die mittleren Iodkonzentrationen für alle Bodenschichten in einem Bereich von 1 - 3 mg/kg [39]. In dem Eh-pH-Diagramm in Abbildung 3 ist zu erkennen, dass die dominierende Spezies in Böden das Iodid ist. Nur in sehr alkalischen und trockenen Böden ist Iodat dominierend [62]. Messungen in Böden mit gereinigter Huminsäure von Bowley et. al. haben ergeben, dass Iodat in organische Iodverbindungen umgesetzt wird, während Iodid keine nennenswerte Transformation in organische Verbindungen aufweist. Es wurde daraus ge-

schlossen, dass nur in ungereinigter Huminsäure durch die enthaltenen Metalloxide und Enzyme eine Oxidierung des Iodids und somit auch die Bindung an organische Moleküle ermöglicht wird [46]. Daneben haben sich Xu et. al. mit der Interaktion von  $^{129}\text{I}$  und organischer Materie beschäftigt und gezeigt, dass sowohl Huminsäuren als auch Fulvosäuren Iod binden, wobei Fulvosäuren, trotz geringerer Aromatizität, eine größere Affinität zum Iod zeigen. Bei den Huminsäuren zeigt sich eine positive Korrelation zwischen gebundenem Iod und der Aromatizität. Ein erhöhtes Isotopenverhältnis  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  des organisch gebundenen Iods zeigt ein nicht völliges Gleichgewicht zwischen den beiden Isotopen, sodass  $^{129}\text{I}$  bevorzugt gebunden wird [73].

In das Flusswasser gelangt Iod durch oberflächlichen Ablauf, oberflächennahes Grundwasser und Einleitungen von Abwasser. Die natürliche Konzentration von Iod in Flüssen liegt bei  $3\ \mu\text{g/L}$ . Durch anthropogene Einflüsse in Stadtnähe liegen die Konzentrationen jedoch deutlich höher in Bereichen von  $15 - 20\ \mu\text{g/L}$  [62]. Nach Gilfedder ist die dominierende Spezies organisch gebundenes Iod vor Iodat und Iodid [74].

### **3 Analysemethoden**

In dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden für Analysen eingesetzt. Daher werden im Folgenden die induktiv gekoppelte Plasma - Massenspektrometrie (ICP-MS), die Ionenchromatographie (IC), die Kopplung zwischen IC und ICP-MS, die Gamma-Spektrometrie mit einem Natriumiodid-Detektor (NaI-Detektor) und die Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) beschrieben.

#### **3.1 Induktiv gekoppelte Plasma - Massenspektrometrie ICP-MS**

##### **3.1.1 Beschreibung des Instruments**

Bei dem verwendeten induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometer handelt es sich um ein iCAP Q der Firma Thermo Fisher. Die Massenselektion erfolgt mittels Quadrupol. Das Gerät verfügt über einen automatischen Probengeber Cetac ASX-520. Der automatische Probengeber saugt die wässrige Probe über eine peristaltische Pumpe an und leitet die Probenlösung in den Zerstäuber. Dort wird sie mittels eines Argongasstroms in der Sprühkammer zerstäubt. Es bilden sich feine Tröpfchen in der Sprühkammer, wobei nur die feinsten in die Plasmafackel geleitet werden. Im Plasma findet Atomisierung und Ionisierung statt. Die Atome und Ionen bewegen sich anschließend durch das Interface in den Vorvakuumbereich. Mit Hilfe der Ionenoptik werden die Ionen dann um 90° abgelenkt und in den Massenanalysator im Hochvakuumbereich geleitet. Alle übrigen nicht geladenen Bestandteile werden dadurch herausgefiltert. In Abbildung 4 ist eine schematische Darstellung der Bauteile und ihrer Positionen in dem ICP-MS gezeigt.

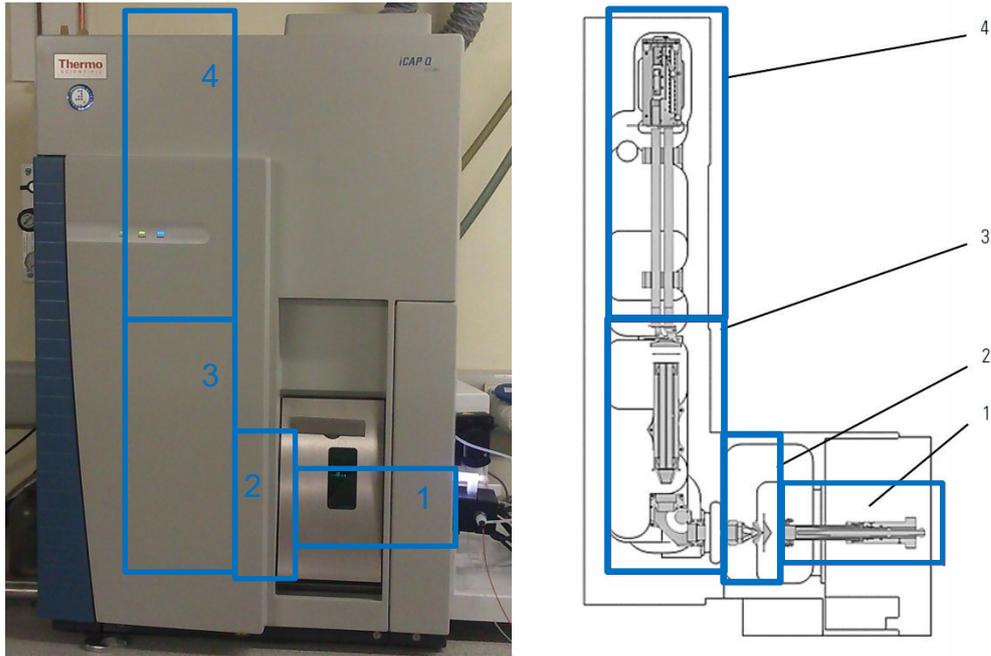


Abbildung 4: Abbildung des iCAP Q ICP-MS und schematische Darstellung der inneren Elemente und ihrer Position im Instrument. Plasmafackel (1), Interface (2), Ionenoptik (3), Massenanalysator (4) [75].

### 3.1.2 Zerstäuber

Beim Zerstäuber handelt es sich um einen konzentrischen Zerstäuber aus Teflon. Die Probenlösung wird in axialer Richtung in den Zerstäuber geleitet. Das Argon kommt senkrecht zur Probenlösung in den Zerstäuber hinein. In Abbildung 5 ist eine schematische Darstellung des Zerstäubers dargestellt.

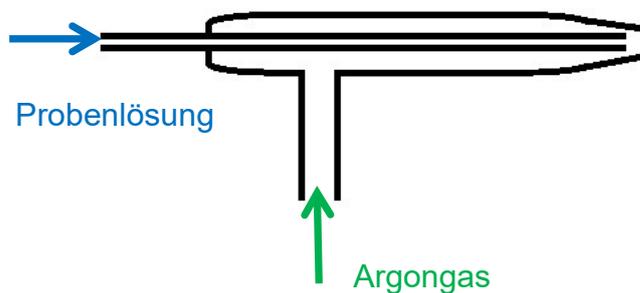


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Konzentrischen Zerstäubers aus Teflon. Blauer Pfeil: Probenlösung, Grüner Pfeil: Argongas [76].

Der Zerstäuber erzeugt aus der Probenlösung einen feinen Nebel, der in die Sprühkammer gelangt.

### 3.1.3 Sprühkammer

Bei der Sprühkammer aus Quarz handelt es sich um eine Zyklon-Sprühkammer mit einem Innenrohr. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 6 gezeigt.

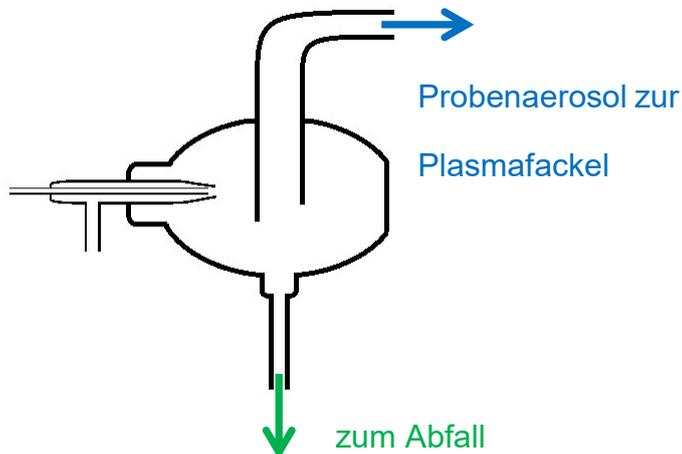


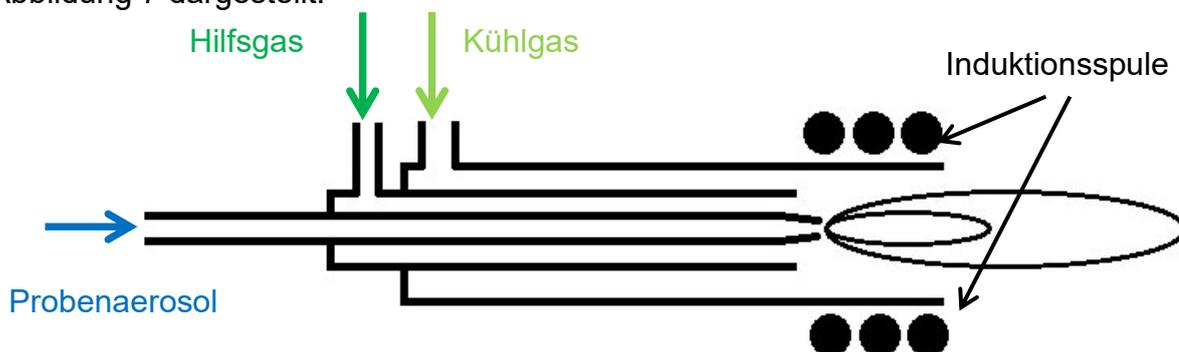
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Zyklon-Sprühkammer mit Innenrohr und dem Zerstäuber. Blauer Pfeil: zur Plasmafackel, grüner Pfeil: zum Abfall.

In der Sprühkammer werden die Nebeltröpfchen selektiert. Große Tropfen setzen sich an den Glaswandungen ab, laufen an diesen herunter und werden in den Abfallbehälter abgeführt. Die feinsten und kleinsten Tröpfchen gelangen als Aerosol-Argon-Gemisch weiter durch das Innenrohr in die Plasmafackel.

### 3.1.4 Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP)

Die Ionisationsquelle eines ICP-MS ist ein Plasma. Ein Plasma ist gasförmige Materie, deren physikalische und chemische Eigenschaften im Wesentlichen durch geladene Teilchen, freie Ionen und freie Elektronen bestimmt werden. Beim ICP wird das Plasma in einem Gas durch Energiezufuhr mit Hilfe eines Hochfrequenzschwingkreises erzeugt. Hierbei wird häufig Argon eingesetzt. Das ICP besteht aus einem Hochfrequenzgenerator, einer Induktionsspule, einer Plasmafackel und einer Gasversorgungseinheit, die eine präzise Kontrolle der

Gasflüsse ermöglicht. Der schematische Aufbau einer Plasmafackel ist in Abbildung 7 dargestellt.



**Abbildung 7: Schematische Darstellung der Plasmafackel. Blauer Pfeil: Proben-aerosol, dunkelgrüner Pfeil: Hilfsgas, hellgrüner Pfeil: Kühlgas, • Induktionsspule [76].**

Eine Plasmafackel besteht aus drei konzentrischen Quarzröhren. Argon strömt beim Betrieb durch alle drei Rohre. Im innersten Rohr dient das Argon der Probenzufuhr und transportiert das Aerosol der Probenlösung in das Plasma. Es strömt mit Geschwindigkeiten zwischen 0,5 - 1 L/min. Das mittlere Quarzrohr leitet das Hilfsgas, das mit 0 - 1,5 L/min strömt, während das dritte Rohr den Hauptteil des Plasmagases, das Kühlgas, mit Flüssen von 10 - 18 L/min leitet. Der Ausgang der Plasmafackel ist mit einer wassergekühlten Induktionsspule umgeben, die durch einen Hochfrequenzgenerator gespeist wird. Die initiale Ionisierung des Argongases erfolgt durch einen Funken einer Teslaspule. Die dadurch erzeugten Ionen und Elektronen treten dann mit dem fluktuierenden Magnetfeld der Induktionsspule in Wechselwirkung. Die Ionen und Elektronen werden dadurch auf ringförmige Bahnen innerhalb der Induktionsspule gezwungen. Der Widerstand, den das Plasma der Bewegung der Ladungsträger entgegensetzt, sorgt für die Ohm'sche Aufheizung des Plasmas. Dadurch erreicht das Plasma Temperaturen von bis zu 10000 K. Das Kühlgas sorgt für eine Isolierung des äußersten Quarzrohres vor diesen Temperaturen [76].

Die Bestandteile der Probenlösung werden im Plasma atomisiert und ionisiert. Es können aber auch Oxide entstehen, die neutral sind. Alle Bestandteile gelangen durch das Interface, das den Normaldruckbereich von dem Hochvakuum trennt. Die Ionen werden um 90° abgelenkt und gelangen in den Quadrupol, während neutrale Teilchen weiter geradeaus fliegen und damit herausgefiltert werden [76].

### 3.1.5 Quadrupol

Die Selektion nach dem Masse-zu-Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) wird mit einem Quadrupol realisiert. In Abbildung 8 ist eine schematische Darstellung eines Quadrupols gezeigt.

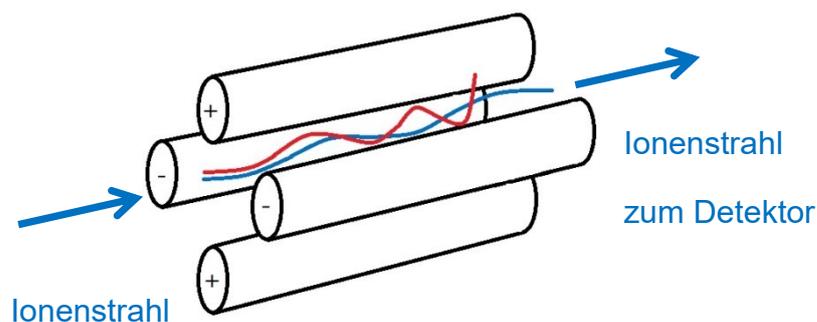


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Quadrupols mit Ionenflugbahnen. ■: instabile Ionenbahn, ■: stabile Ionenbahn [76].

Ein Quadrupol besteht aus vier parallelen Metallstäben von denen die gegenüberliegenden die gleiche Polung aufweisen. Es liegt eine Spannung zwischen den Polen an. Die Polungen werden mit einer Frequenz gewechselt. Die Spannung und die Frequenz müssen entsprechend dem  $m/z$ -Verhältnis der zu transmittierenden Ionen eingestellt werden, damit diese auf einer stabilen Bahn den Quadrupol passieren können. Alle übrigen Ionen, die ein abweichendes  $m/z$ -

Verhältnis aufweisen, prallen an die Stäbe und werden durch Neutralisation aus dem Ionenstrahl entfernt [76].

### 3.1.6 Detektion

Die Detektion der Ionen erfolgt mittels eines Sekundärionenvervielfachers (SEV). Es ist ein sehr nachweisempfindlicher Detektor. Die Funktionsweise ähnelt optischen Photomultipliern. Ein erstes Ion, das auf die Konversionsplatte des SEV trifft generiert dadurch zwei bis drei Elektronen, die in einer folgenden diskreten Dynodenkaskade eine Elektronenlawine erzeugen. Erzielbare effektive Verstärkungen liegen im Bereich zwischen  $10^5$  und  $10^8$ . Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 9 gezeigt [77].

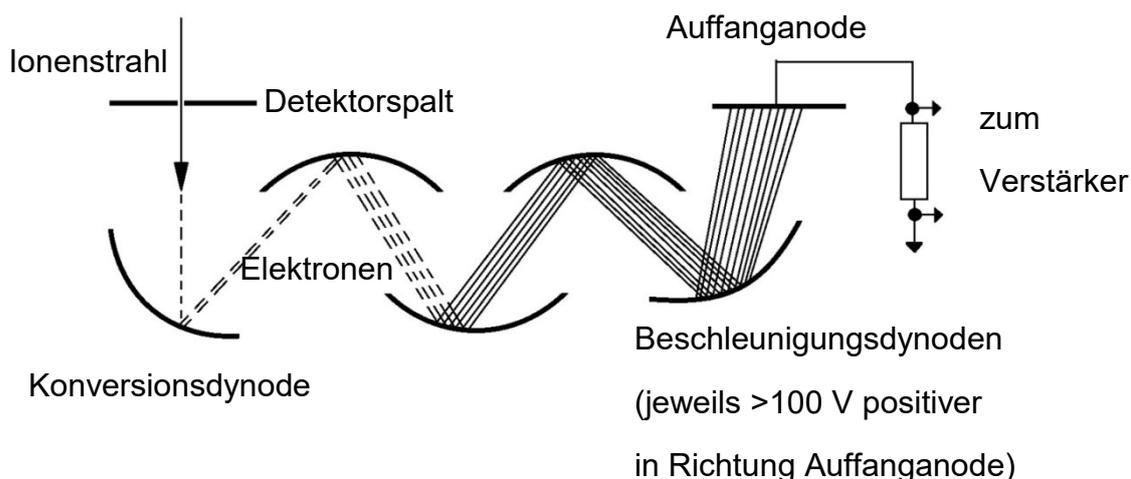


Abbildung 9: Schematische Darstellung eines SEV [77].

### 3.1.7 Vor- und Nachteile der ICP-MS

Die ICP-MS ist eine am Institut etablierte Analysemethode und wird routinemäßig für die Quantifizierung des Gesamtjodgehaltes in Umweltproben eingesetzt. Die Vorteile der ICP-MS liegen bei niedrigen Nachweisgrenzen für stabiles Iod bei geringen Probenvolumina. Die Methode ist isotopenspezifisch und erlaubt die selektive Quantifizierung ausgewählter Isotope aus Wasserproben mit geringem

Aufwand bei der Probenvorbereitung. Durch das Plasma erfolgt eine harte Ionisation der Analyte, sodass auch chemische Verbindungen atomisiert und ionisiert werden.

Da im Plasma alle Verbindungen aufgebrochen, atomisiert und ionisiert werden, können keine Spezies unterschieden werden. Auch sind die Nachweisgrenzen des Quadrupol-Massenspektrometers limitiert. Eine Messung des Isotops  $^{129}\text{I}$  ist z.B. nicht möglich. Gründe dafür sind zum einen die geringe Konzentration und zum anderen die störende Isobare  $^{129}\text{Xe}$ . Das Quadrupol Massenspektrometer kann nur Isotope unterscheiden, die eine Differenz in der Massenzahl von mindestens 1 vorweisen können. Zum Beispiel kann es die Isotope  $^{238}\text{Pu}$  und  $^{238}\text{U}$  ebenfalls nicht voneinander unterscheiden.

Die Ionisationseffizienz ist abhängig von dem Salzgehalt der zu untersuchenden Probe. Daher ist bei einer externen Kalibration darauf zu achten, die Matrix an die Proben anzupassen. Eine andere Möglichkeit ist die Benutzung eines internen Standards, der in diesem Fall das  $^{129}\text{Xe}$  war.

Hohe Salzgehalte können bei unzureichender Probenspülzeit zu höheren Messunsicherheiten führen, sodass auch hier ggf. Anpassungen notwendig werden könnten.

Die Matrixeinflüsse konnten mittels Verdünnung und der Verwendung des  $^{129}\text{Xe}$ -Signals als internen Standard minimiert werden. Die Quantifizierung der Proben erfolgte mittels externer Kalibration. Das Isotopenverhältnis  $^{127}\text{I}/^{129}\text{Xe}$  diente der Auswertung der Messungen mittels Excel-sheet. Damit konnte der Einfluss der Matrix berücksichtigt werden.

Ein weiterer Einfluss auf die Messwerte ist die Signaldrift des Gerätes. Diese variiert während der Messungen. Um diese Drift zu berücksichtigen, erfolgt nach je fünf Proben die Messung des 2 µg/kg Iodid-Standards. Die verwendete Methode dient als Routinemessungen zur Bestimmung von Gesamtiodgehalten in Umweltproben.

## **3.2 Ionenchromatographie**

### **3.2.1 Allgemein Beschreibung**

Unter dem Begriff Chromatographie sind physikalisch-chemische Trennmethode zusammengefasst, bei denen die Stofftrennungen auf unterschiedlichen Verteilungen zwischen einer stationären und einer mobilen Phase beruhen. Dabei findet zwischen den beiden Phasen ein kontinuierlicher Stoffaustausch statt. Entsprechend dem Aggregatzustand der mobilen Phase werden Gas- und Flüssigkeits-Chromatographie unterschieden. Die IC gehört zur Flüssigkeits-Chromatographie.

Als Ionenchromatographie werden heute alle schnellen flüssigkeitschromatographischen Systeme bezeichnet, die zur Trennung von anorganischen und organischen Stoffen dienen, die in Wasser zu Kationen und Anionen dissoziieren.

Die Technik der Ionenchromatographie wurde erstmals 1975 beschrieben. Das System bestand aus einer Ionenaustauschersäule, einer Suppressorsäule und einem Leitfähigkeitsdetektor. Die Suppressorsäule neutralisiert den Eluenten und eliminiert weitgehend die Untergrundleitfähigkeit der mobilen Phase.

Das Trennprinzip der IC beruht auf der Verteilung der Analytionen zwischen der mobilen und der stationären Phase. Abhängig von den unterschiedlichen Eigenschaften der Ionen variieren ihre Wechselwirkungen mit der stationären Phase. Je

stärker die Wechselwirkung, desto stärker werden Ionen von der stationären Phase zurückgehalten. Damit weisen die Analyten unterschiedliche Migrationszeiten auf und können somit getrennt voneinander detektiert werden [78].

### **3.2.2 Trennmechanismus**

Je nach Fragestellung und Analyseproblem können in der IC verschiedene Trennmechanismen zum Einsatz kommen. Im Allgemeinen gibt es drei Möglichkeiten der Ionentrennung:

1. Ionenaustausch (IC)
2. Ionenausschluss (IEC)
3. Ionenpaarbildung (IPC)

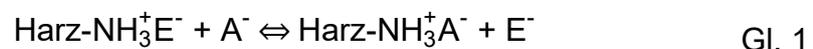
Im Gegensatz zur IC-Methode kommen die Methoden IEC und IPC seltener zum Einsatz und werden im Weiteren nur kurz erläutert.

In der IEC werden vollständig sulfonierte Kationenaustauscher als Trennmateriale verwendet. Bei Verwendung von Wasser oder stark verdünnten Säuren liegen die Sulfonsäuregruppen hydratisiert vor. Die Hydrathülle wird durch eine partiell negativ geladene Membran (Donnan-Membran) begrenzt. Nur undissoziierte Stoffe können diese Membran passieren, wobei anorganische Anionen ausgeschlossen werden. Die IEC dient vor allem der Trennung von schwachen organischen und anorganischen Säuren in Abhängigkeit ihrer  $pK_S$ -Werte [78, 79].

In der IPC werden unpolare stationäre Phasen verwendet, die auch in der Reversed-Phase-Flüssigchromatographie ihren Einsatz finden. Um Wechselwirkungen zwischen Analytionen und stationärer Phase zu erreichen werden dem Eluenten Ionenpaarreagenzien zugegeben. Diese Reagenzien sind oft kationische

oder anionische Tenside, die sich mit den Analytionen zu einem Ionenpaar verbinden und damit die Ladung neutralisieren. Die Trennung erfolgt anschließend über hydrophobe Wechselwirkung zwischen dem hydrophoben Rest des Ionenpaares und der stationären Phase [78, 79].

Die am häufigsten verwendete Methode ist die IC. Das Trennprinzip beruht auf dem Austausch von Ionen gleichen Vorzeichens zwischen Lösung und der Oberfläche der stationären Phase. Kationen können mit negativ geladenen Sulfonat- oder Carbonatgruppen interagieren, während Anionen meist durch quartäre Aminogruppen gebunden werden. Elutionen und Analytionen konkurrieren dabei um die Bindungsplätze an der Oberfläche und verdrängen sich abwechselnd gegenseitig von diesen. Die Ionen an einem Bindungsplatz der stationären Phase werden kontinuierlich ausgetauscht. Es stellt sich ein Austauschgleichgewicht des Analytions zwischen mobiler und stationärer Phase ein.



$$K_{A,E} = \frac{c(\text{Harz-NH}_3^+\text{A}^-) \cdot c(\text{E}^-)}{c(\text{Harz-NH}_3^+\text{E}^-) \cdot c(\text{A}^-)} = \frac{c(\text{A}^-,s) \cdot c(\text{E}^-,M)}{c(\text{E}^-,s) \cdot c(\text{A}^-,M)} \quad \text{Gl. 2}$$

Mit  $\text{A}^-$  = Analyt-Ion,  $\text{E}^-$  = Elution,  $c$  = Konzentration,  $K_{A,E}$  = Selektivitätskoeffizient,  $s$  = stationäre Phase,  $M$  = mobile Phase.

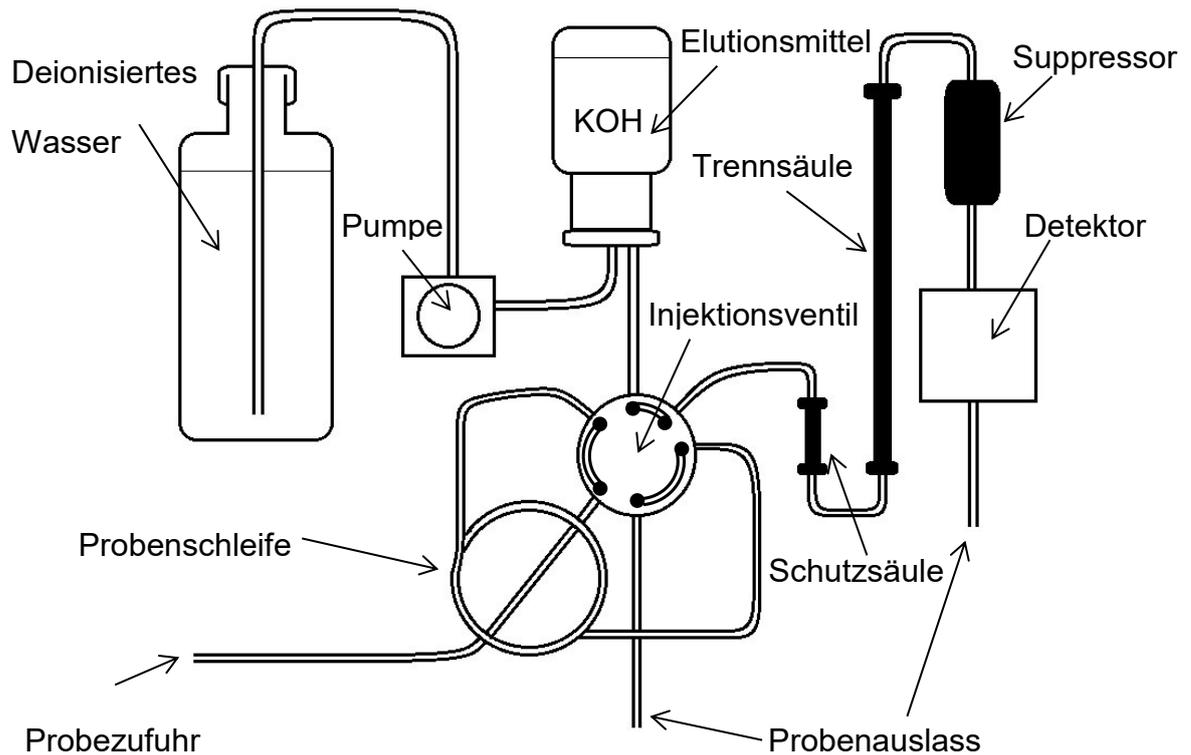
Die Selektivitätskonstante  $K_{A,E}$  beschreibt die Affinität des Analyt-Ions zur stationären Phase. Damit können Ionen nur getrennt werden, wenn sich ihre Affinitäten unterscheiden. Die Affinität zu einem Austauscherplatz der stationären Phase hängt dabei von dem Verhältnis der Ladung zum hydrodynamischen Radius des Ions ab. Je höher die Ladung bzw. kleiner der Radius des solvatisierten Ions, desto höher ist die Retention. Das Trennvermögen kann durch geeignete Wahl des

Säulenmaterials, des Eluenten und anderer Bedingungen bestimmt und optimiert werden [78, 79].

### **3.2.3 Aufbau des Gerätes**

Das verwendete ICS-2000 System der Firma Dionex besteht aus einem automatischen Probengeber für Probenvolumina von bis zu fünf Millilitern, einem Wasser-Reservoir für deionisiertes Wasser, einem Gradientengenerator inklusive eines Behälters für das Elutionsmittel KOH, einer Pumpe, einer 100 µL Probenschleife für die Injektion der Probe, einer Schutzsäule (RFIC IonPac AG20 2 x 50 mm Guard) und einer Anionentrennsäule (DIONEX RFIC IonPac AS20 2 x 250 mm), einem Suppressor für die Reduktion der Grundleitfähigkeit, einem Leitfähigkeitsdetektor und einem Computer mit der „Chromeleon“ Software zur Auswertung und Steuerung der Messungen.

Der am häufigsten eingesetzte Detektor ist der Leitfähigkeitsdetektor. Dabei dient der Suppressor dazu, die Eigenleitfähigkeit des Eluenten herabzusetzen und die Leitfähigkeit des Analyten zu erhöhen, sodass eine Verbesserung der Empfindlichkeit erreicht wird [80]. Verbindungsschläuche und Säule sind aus inertem Material. Das Injektionsvolumen liegt normalerweise zwischen 10 und 50 µL, aber es sind auch höhere Volumina bis in den Milliliter-Bereich möglich [79]. In Abbildung 10 ist der schematische Aufbau des verwendeten ICS-2000 Systems dargestellt.



**Abbildung 10: Schematischer Aufbau des ICS-2000 Systems [81].**

Die Probeninjektion auf die chromatographische Säule wird durch ein Sechswegventil (Injektionsventil) ermöglicht. Durch das Umschalten zwischen Füll- und Injektionsstellung kann ein definiertes Volumen einer Probe auf die Säule überführt werden. Das Probenvolumen wird durch die Probenschleife bestimmt. In Abbildung 11 ist ein Injektionsventil schematisch dargestellt.

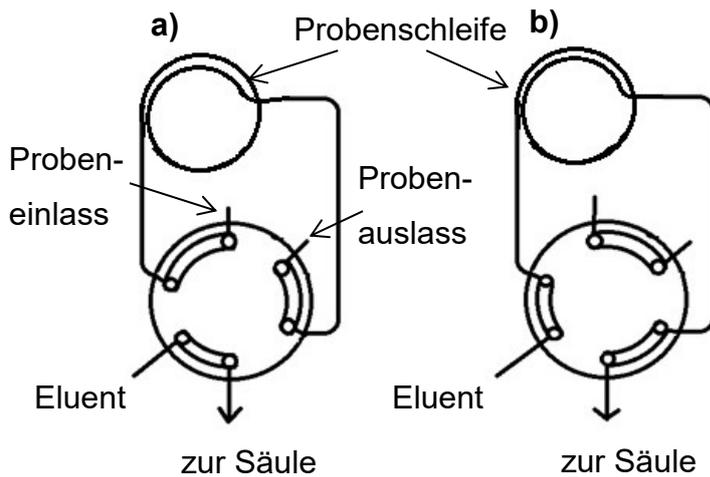


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Injektionsventils mit Probenschleife. a) Füllstellung, b) Injektionsstellung [77].

### 3.3 Gammaspektrometrie

Die Gammaspektrometrie wurde in dieser Arbeit eingesetzt, um  $^{125}\text{I}$  bei den beiden Batch Experimenten zu detektieren. Das Isotop  $^{125}\text{I}$  besitzt eine Halbwertszeit von 60 Tagen und eine Gammaenergie von 35 keV. Die Gammalinie liegt damit im Bereich niederenergetischer Röntgenstrahlung. Der verwendete Detektor ist ein NaI-Detektor. Daher wird hier kurz auf die Theorie eingegangen.

#### 3.3.1 Szintillationsdetektor

Szintillationsdetektoren bestehen meist aus durchsichtigen NaI-Kristallen, die mit ca. 0,2 % Thalliumiodid dotiert sind. Die Kristalle werden vorwiegend in zylindrischer Form eingesetzt. Eine der beiden flachen Oberflächen ist auf die Kathode eines Photomultipliers gerichtet. Beim Durchqueren des NaI-Kristalls geben die  $\gamma$ -Photonen ihre Energie an den Szintillator ab, der diese in Fluoreszenzlicht umwandelt. Jedes  $\gamma$ -Quant erzeugt mehrere Tausend Photonen mit einer Wellenlänge von etwa 400 nm innerhalb von 0,25  $\mu\text{s}$ . Daraus ergibt sich die Totzeit des Detektors. Anschließend folgt die Übertragung der Lichtblitze aus dem Szintillatorkristall auf die Photokathode eines Photomultipliers. Dort werden die Lichtblitze in elektrische Impulse umgewandelt, verstärkt und gezählt. Charakteristisch für

einen Szintillator ist, dass die Anzahl der Photonen in einem Lichtblitz proportional zur Energie der einfallenden Strahlung ist. In der folgenden Abbildung 12 ist der schematische Aufbau eines NaI-Detektors dargestellt.

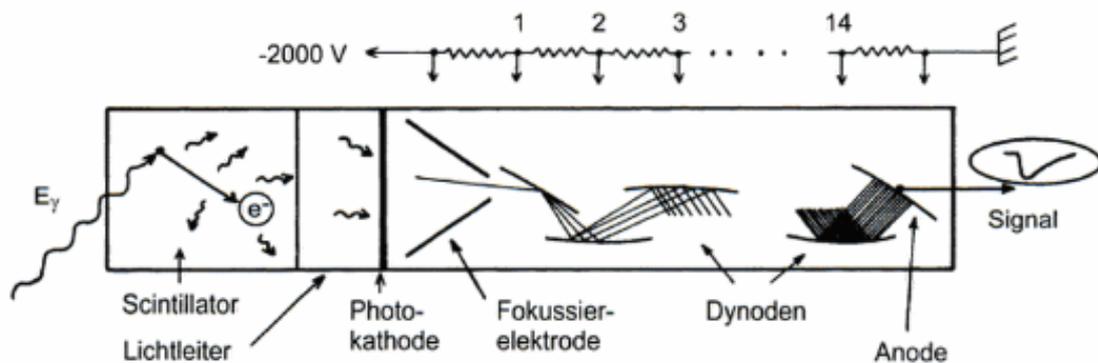


Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines NaI-Detektors [82].

### 3.3.2 Verwendeter NaI-Detektor

In dieser Arbeit wurde ein NaI-Detektor eingesetzt. Der Detektor verfügte über einen eigenkonstruierten, automatischen Probenwechsler für bis zu 40 Petrischalen. Der Probenwechsler schiebt die Petrischalen mit den Proben zur Messung nacheinander durch einen Spalt in die Ummantelung aus Blei. Nach abgeschlossener Messung wird die Petrischale vom Probenwechsler wieder aus der Bleiabschirmung gezogen und fällt in einen Sammelkorb. In Abbildung 13 ist der verwendete Detektor mit dem Probenwechsler gezeigt.



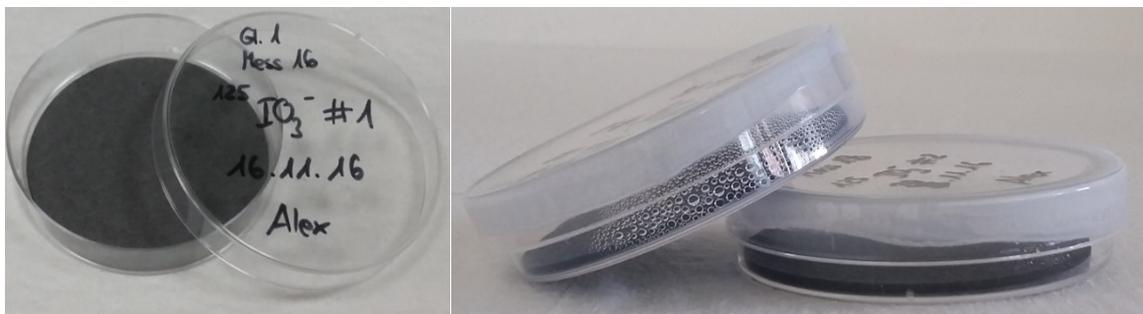
automatischer Probenwechsler  
für Petrischalen

NaI-Detektor mit  
Bleiabschirmung

Korb zum Auffangen der  
gemessenen Petrischalen

**Abbildung 13: NaI-Detektor mit automatischem Probengeber für Petrischalen. Eigenkonstruktion von Dipl. Biol. Rüdiger Sachse.**

Die Petrischalen aus Kunststoff wurden mit ihren Deckeln verklebt und im Probenwechsler des Detektors aufgestapelt. In Abbildung 14 und Abbildung 15 sind offene und verklebte Petrischalen und der mit Petrischalen beladene Probenwechsler gezeigt.

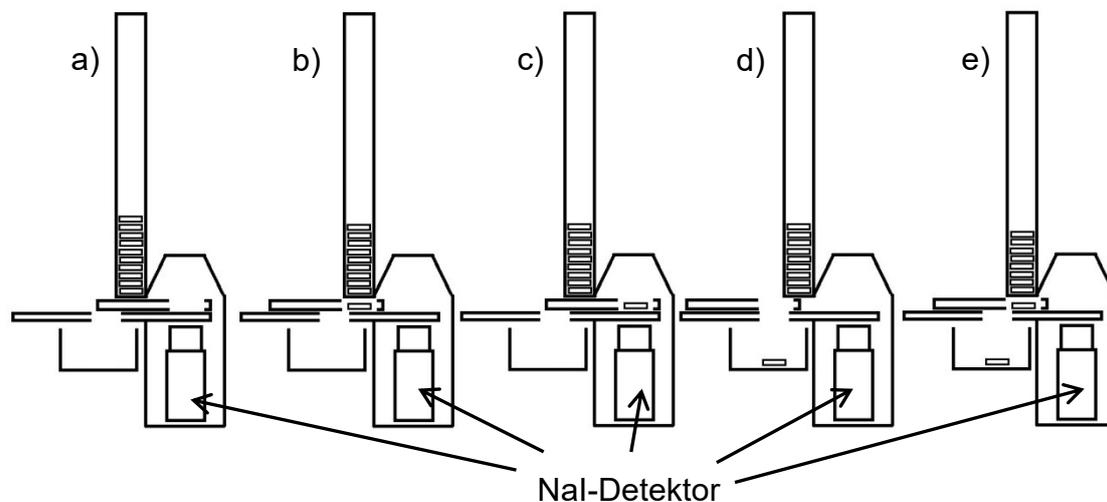


**Abbildung 14: Offene und verklebte Petrischalen aus Kunststoff mit zwei eingelegten Aktivkohlefiltern.**



**Abbildung 15: Petrischalen im automatischen Probengeber des NaI-Detektors eigenkonstruiert von Dipl. Biol. Rüdiger Sachse.**

Das Funktionsprinzip des automatischen Probenwechslers ist in Abbildung 16 dargestellt.



**Abbildung 16: Funktionsweise des NaI-Detektors. a) Startposition, b) Aufnehmen einer Petrischale, c) Petrischale über den Detektor geschoben zur Messposition, d) gemessene Petrischale herausgezogen bis sie in den Korb fällt, e) Aufnehmen der nächsten Petrischale.**

Aus der Startposition a) bewegt sich eine mobile Platte mit der Öffnung bis auf die Höhe der Petrischalen. An dieser Position b) fällt der Turm der Petrischalen in die Öffnung der mobilen Platte. Anschließend schiebt die Platte die aufgenommene Petrischale über den Detektor an die Position c). An dieser Position wird die Mes-

sung durchgeführt. Nach abgeschlossener Messung bewegt die mobile Platte die Petrischale bis zur Öffnung der unteren immobilen Platte, (siehe d), sodass die gemessene Petrischale in den Auffangkorb fallen kann. Anschließend wird in e) die nächste Petrischale aufgenommen und der Ablauf wiederholt sich von b) bis e), bis alle Proben gemessen wurden.

### **3.3.3 Auswertung der Spektren**

Gemessene Impulse und die daraus berechneten Zählraten werden durch eine Software automatisch in einem Textdokument gespeichert und können in Excel importiert werden. Zur Auswertung wurden die Nettozählraten der Gammalinie bei 35 keV verwendet.

## **3.4 Beschleunigermassenspektrometrie AMS**

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der eingesetzten AMS-Methode. Die Messungen wurden an der ETH Zürich durchgeführt, sodass sich die folgenden Abschnitte mit dem dortigen System „Tandy“ beschäftigen.

### **3.4.1 Aufbau**

In Abbildung 17 ist der schematische Aufbau des Beschleunigermassenspektrometers dargestellt. Dieser besteht aus einer Ionenquelle, Spalten (Slits) für die Führung des Ionenstrahls, einem Stripper zum Abstreifen von Valenzelektronen, einem 0,6 MV NEC Pelletron, einem elektrostatischen Analysator und einem Gasionisationsdetektor [83].

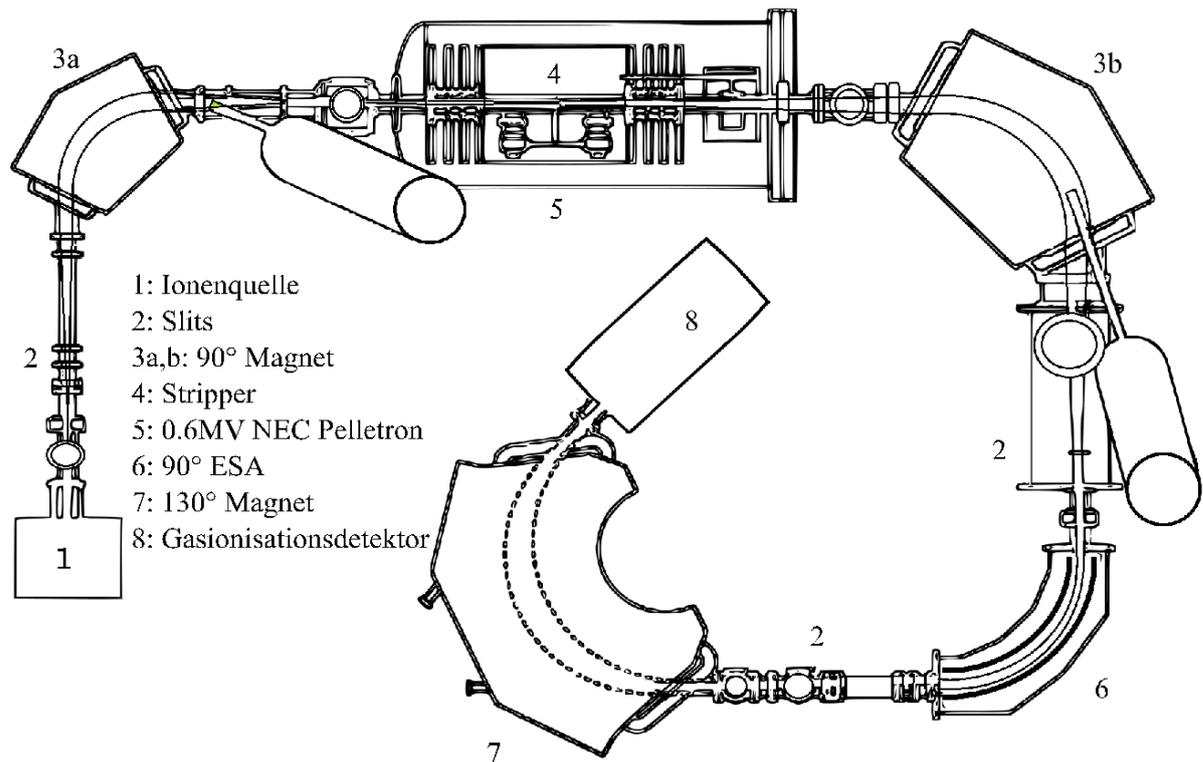


Abbildung 17: Schematischer Aufbau der AMS "Tandy" [83].

### 3.4.2 Ionisation

Die Ionisation erfolgt mittels einer Cäsium-Sputter-Ionenquelle. Zunächst wird Cäsiumdampf erzeugt und in die Sputter-Ionenquelle geleitet. Ein Teil des Cäsiums ionisiert durch den heißen Ionisator, während sich der andere Teil an einer gekühlten Kathode absetzt, in der sich die Targets mit den Proben befinden. Das Rad mit den Targets ist in Abbildung 18 dargestellt.



Abbildung 18: Probenrad der Ionenquelle der AMS [23].

Die Cäsium-Ionen werden zur Kathode beschleunigt, sodass sie auf die Targets mit den Proben auftreffen und dabei Teilchen aus den Proben herausschlagen. Diese herausgeschlagenen Teilchen sind, abhängig vom Element, negativ, neutral oder positiv geladen. Neutrale und positiv geladene Teilchen können beim Durchqueren der abgesetzten Cäsiumschicht an der Kathode Elektronen aufnehmen und werden dadurch negativ geladen. Hier erfolgt auch die Abtrennung aller Elemente, die keine negativen Ionen bilden. Beim  $^{129}\text{I}$  ist ein solches Element z. B.  $^{129}\text{Xe}$  [23].

### 3.4.3 Niederenergie-Massenspektrometer

Nach der Ionisation folgt eine erste Separation der negativen Ionen. Die Ionen werden in einem Magnetfeld nach ihrem  $m/z$ -Verhältnis getrennt. Auf die Ionen wirkt im Magnetfeld  $B$  die Lorentzkraft ( $F_L$ ):

$$\vec{F}_L = \vec{B} \times \vec{v} \cdot z \quad \text{Gl. 3}$$

mit der Geschwindigkeit  $v$  und der Ladung  $z$  eines Ions. Daneben wirkt auch die Zentripetalkraft ( $F_Z$ ):

$$F_Z = m \cdot v^2 / r \quad \text{Gl. 4}$$

auf die Ionen. Dabei ist  $m$  die Masse des Teilchens und  $r$  der Ablenkradius. Zentrifugal- und Zentripetalkraft stehen im Gleichgewicht zueinander. Die kinetische Energie eines Ions ist proportional zur angelegten Spannung ( $U$ ):

$$1/2 \cdot m \cdot v^2 = z \cdot U \quad \text{Gl. 5}$$

Die Zentrifugal- und Zentripetalkraft können gleichgesetzt und anschließend in die Gleichung 5 eingesetzt werden, sodass sich für die Ablenkung der Ionen im Magnetfeld ergibt:

$$m / z = (B^2 \cdot r^2) / (2 \cdot U)$$

Gl. 6

Aus Gleichung 6 ist ersichtlich, dass sich Ionen durch die Variation des Magnetfeldes oder der angelegten Spannung separieren lassen. Bei der „Tandy“-AMS werden die Ionen bei der Separation um 90° abgelenkt. Abwechselnd werden  $m/z$ -Verhältnisse von 129 und 127 getrennt. Der  $^{127}\text{I}$ -Strahl wird pulsweise in einen Faraday-Becher geleitet, um die Transmission durch den Beschleuniger zu erhalten [77].

#### 3.4.4 Beschleuniger

Beim „Tandy“-AMS handelt es sich um einen Tandem-Beschleuniger. Der Ladungstransport geschieht mittels Pelletron-Band-Generator. Beim Pelletron handelt es sich um eine Kette aus Metallkugeln. Um das Terminal positiv zu laden, werden durch Influenz erzeugte positive Ladungen von der Erde zum Terminal transportiert. Um eine möglichst hohe Spannung im Terminal zu erzeugen, werden im Gegenzug negative Ladungen aus dem Terminal zur Erde transportiert. Eine weitere Maßnahme zur Erhöhung der maximalen Spannung im Terminal ist die Platzierung des Hochspannungsgenerators und des Beschleunigerrohres in einem Drucktank mit Schutzgasatmosphäre. Beim „Tandy“ beträgt die maximale Hochspannung 0,6 MV. Die Beschleunigung mittels Hochspannung wird zweimal genutzt. Bei der ersten Beschleunigung sind es die negativ geladenen Ionen, die zu der positiv geladenen Terminalelektrode beschleunigt werden. Die Ionen passieren dort einen *stripper*. Bei einem *stripper* handelt es sich um ein Gas, wie Helium oder Argon, oder eine dünne Folie. Bei der Kollision der Ionen im *stripper* werden die Valenzelektronen abgestreift und aus den zuvor negativ geladenen entstehen positiv geladene Ionen und Molekülionen werden zerstört. Für eine optimale Funktion des *strippers* muss die Dichte des Gases ausreichend hoch

sein. Bei Iodmessungen wird der Ladungszustand 2+ separiert. Um Interferenzen mit Molekülionen auszuschließen, wird eine Heliumgasdichte von 0,2 g/cm<sup>2</sup> zur Fragmentation verwendet [84]. Nach dem *stripper* werden die positiven Ionen zur Erde beschleunigt und anschließend im Hochenergie-Massenspektrometer weiter analysiert [85].

### **3.4.5 Hochenergie-Massenspektrometer**

Es handelt sich um ein doppeltfokussierendes Massenspektrometer mit einem magnetischen und einem elektrostatischen Analysator (ESA). Die Ionen passieren erst den magnetischen Analysator, der analog zum Niederenergie-Massenspektrometer die Ionen nach ihrem  $m/z$ -Verhältnis trennt. Anschließend gelangen die Ionen in den ESA, der eine Fokussierung gemäß der kinetischen Energie durchführt. Der ESA besteht aus zwei gebogenen Metallplatten. An jeder Platte ist ein Gleichstrompotential angelegt. Damit können nur Ionen bestimmter kinetischer Energie den ESA durch den Spalt verlassen [76].

### **3.4.6 Detektion**

Die Detektion wird mit einer Gasionisationskammer realisiert. Abbildung 19 zeigt eine schematische Darstellung des Gasionisationsdetektors.

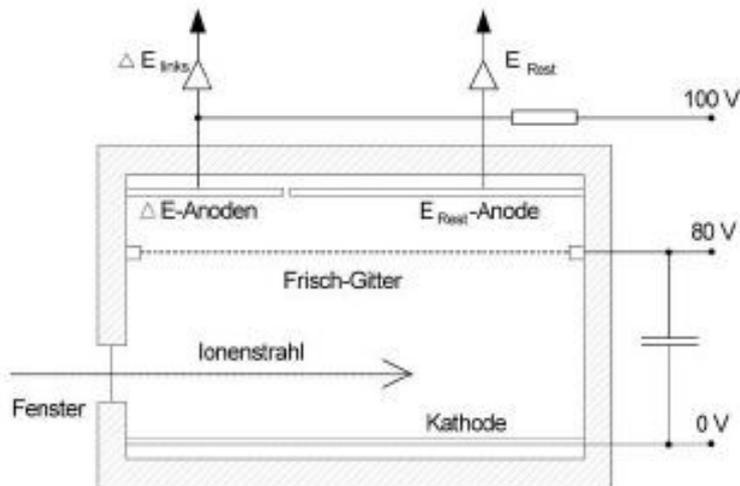


Abbildung 19: Schematische Darstellung des Gasionisationsdetektors [23].

Beim Detektor handelt es sich um einen  $\Delta E$ - $E_{\text{Rest}}$  Detektor. Es wird gleichzeitig der Energieverlust  $\Delta E$  im ersten Teil und die Restenergie  $E_{\text{Rest}}$  im zweiten Teil gemessen. Jedes Element weist unterschiedliche Wechselwirkung mit Materie auf, sodass durch die Restenergiemessung Isobaren unterschieden werden können. Die Ionen gelangen durch ein dünnes Fenster aus Siliziumnitrid in eine gasgefüllte Kammer. Als Messgas kommt Isobutan zum Einsatz [77, 86].

## 4 Entwicklung der Methode IC-ICP-MS

### 4.1 Ziel

Das Ziel der Arbeit ist eine Methode zu entwickeln, um vor allem die Hauptspezies des Iods in Wasser ( $\text{IO}_3^-$  und  $\text{I}^-$ ) simultan quantifizieren zu können. Sowohl eine Ionenchromatographie (ICS-2000), als auch ein Massenspektrometer (iCAP Q) werden zu diesem Zweck verwendet. Dabei dient das ICP-MS als Detektor, während die IC zur Trennung der Spezies verwendet wird.

## 4.2 IC Trennung

Die Separation von  $\text{IO}_3^-$  und  $\text{I}^-$  wurde mittels ICS-2000 von Dionex realisiert. Die Trennung erfolgte mittels Anionentrennsäule. Die Spezies eluierten mit einem Gradienten des Elutionsmittels KOH. Während Iodat bei einer KOH-Konzentration von 1 mmol/L eluierte, musste die Konzentration zur Elution von Iodid auf 50 mmol/L gesteigert werden. Der Gradientenverlauf ist in Tabelle 2 dargestellt. Vor jeder Trennung war eine Equilibationszeit von zehn Minuten vorgezogen, um die Trennparameter wie KOH-Startkonzentration und Temperatur der Säule einzustellen und somit identische Bedingungen zu gewährleisten.

Tabelle 2: KOH Gradient für die IC-Trennung.

Zeit in min	c(KOH) in mmol/L
-10 - 0 (Equilibration)	1
0 - 8	1
8 - 13,5	1 - 50
13,5 - 14,5	50

Für Standardlösungen mit  $\text{IO}_3^-$  und  $\text{I}^-$  wäre der Leitfähigkeitsdetektor der IC ausreichend, um eine Quantifizierung durchzuführen, da beide Peaks vollständig getrennt eluiert wurden. Bei Umweltproben sind Interferenzen durch andere Anionen vorzufinden. Vor allem im Meerwasser finden sich verschiedene gelöste Anionen, wie das Chlorid, in hohen Konzentrationen. Dabei kommt es in dem Chromatogramm des Leitfähigkeitsdetektors zu Überlappungen und Überlagerung von Peaks, da Ionen teilweise koeluiieren und somit nicht voneinander getrennt werden können. Aus diesem Grund wurde im nächsten Schritt das ICP-MS als Detektor zugeschaltet. Durch die Massenselektion werden nur Signale des Iods detektiert und damit alle koeluiierenden Ionen ausgeblendet.

## 4.3 Kopplung der IC an die ICP-MS

### 4.3.1 Aufbau

Bei der Kopplung kommen die ICS-2000 und das iCAP Q zum Einsatz. Beide Geräte wurden weiter oben beschrieben (3.1 S.26 und 3.2 S.33). In Abbildung 20 ist eine schematische Darstellung des Aufbaus gezeigt. Die ICS-2000 ist über ein Interface mit dem ICP-MS verbunden. Die Ionen der Probelösung werden zunächst beim Passieren der Säule getrennt und gelangen anschließend zeitlich versetzt in den Zerstäuber des ICP-MS. Beim Interface handelt es sich um eine Schlauchverbindung, die den Ausgang des Leitfähigkeitsdetektors der Ionenchromatographie mit dem Zerstäuber des Massenspektrometers verbindet.

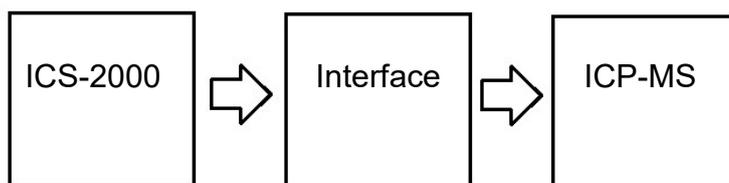


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Kopplung IC-ICP-MS.

### 4.3.2 Funktionsweise

Vor Beginn einer Messung wird die Pumpe der ICS-2000 entlüftet. Dadurch ist gewährleistet, dass keine Luftblasen im System vorhanden sind, die während des Betriebs für Druckschwankungen sorgen können. Für ein stabiles Signal und optimale Trennbedingungen hat sich ein Starten der Geräte ca. eine Stunde vor einer Messung als notwendig erwiesen. Die Messungen erfordern ein manuelles Starten an beiden Geräten. Zuerst die Messung an der Ionenchromatographie und ca. zwei Minuten danach an dem Massenspektrometer. Vor jeder Trennung gibt es eine Equilibationszeit von zehn Minuten. Der automatische Probengeber der Ionenchromatographie füllt 60 Sekunden lang die 100 µL Probenschleife mit der Probenlösung. Nach dem Füllvorgang startet die Injektion der Probe auf die Säule

und damit der Trennvorgang. Der Trennvorgang verläuft mit einem KOH Gradienten (siehe Tabelle 2 S.48). Iodat eluiert vor dem Iodid. Das Massenspektrometer läuft im zeitaufgelösten Modus „t-Quant“. Für jede Trennung wird ein Chromatogramm aufgenommen. Die Dauer eines Chromatogramms muss für das Massenspektrometer in der Messmethode der Steuerungssoftware „Qtegra“ eingegeben werden. Die Dauer entspricht einer Trennung der Ionenchromatographie inklusive der Equilibrationszeit von zehn Minuten. Jede Probenmessung dauert entsprechend 24,5 Minuten.

#### **4.3.3 Messung und Auswertung**

Die Auswertung erfolgt mittels der Software „Qtegra“. Diese kann in dem gemessenen Chromatogramm automatisch Peaks erkennen und den Ionen zuordnen. Dazu müssen die Ionen inklusive Retentionszeit eingegeben werden. Bei der Peakauswertung muss gegebenenfalls die Basisbreite variiert werden, um Peakflächen vollständig zu erhalten.

#### **4.4 IC-ICP-MS Methode**

Zu Beginn werden die ICS-2000 und das iCAP Q ICP-MS gekoppelt. Vom Ausgang des Leitfähigkeitsdetektors an der Ionenchromatographie führt eine Verbindung direkt zum Zerstäuber des Massenspektrometers. Damit wird das IC-System um einen Detektor erweitert. Um den Suppressor durch den die Lösung aus dem Detektor zum Abfallbehälter durchläuft nicht trocken laufen zu lassen, pumpt der automatische Probengeber des Massenspektrometers deionisiertes Wasser hindurch. In Abbildung 21 ist der Fluss der Lösung der Kopplung dargestellt.

Zu Beginn einer Messung wird zuerst die Pumpe der Ionenchromatographie ange stellt. Sobald die Lösung der Ionenchromatographie die Sprühkammer erreicht, kann das Massenspektrometer eingeschaltet werden. Wenn beide Geräte laufen,

kann mittels der Software „Instrument Control“ das Echtzeitsignal des Iods gemessen und angezeigt werden. Es hat sich gezeigt, dass das Untergrundsignal des Iods nach ca. einer Stunde einen konstanten Wert annimmt. Daher empfiehlt es sich, ca. eine Stunde das System in Betrieb zu halten, bevor eine Messung begonnen werden kann.

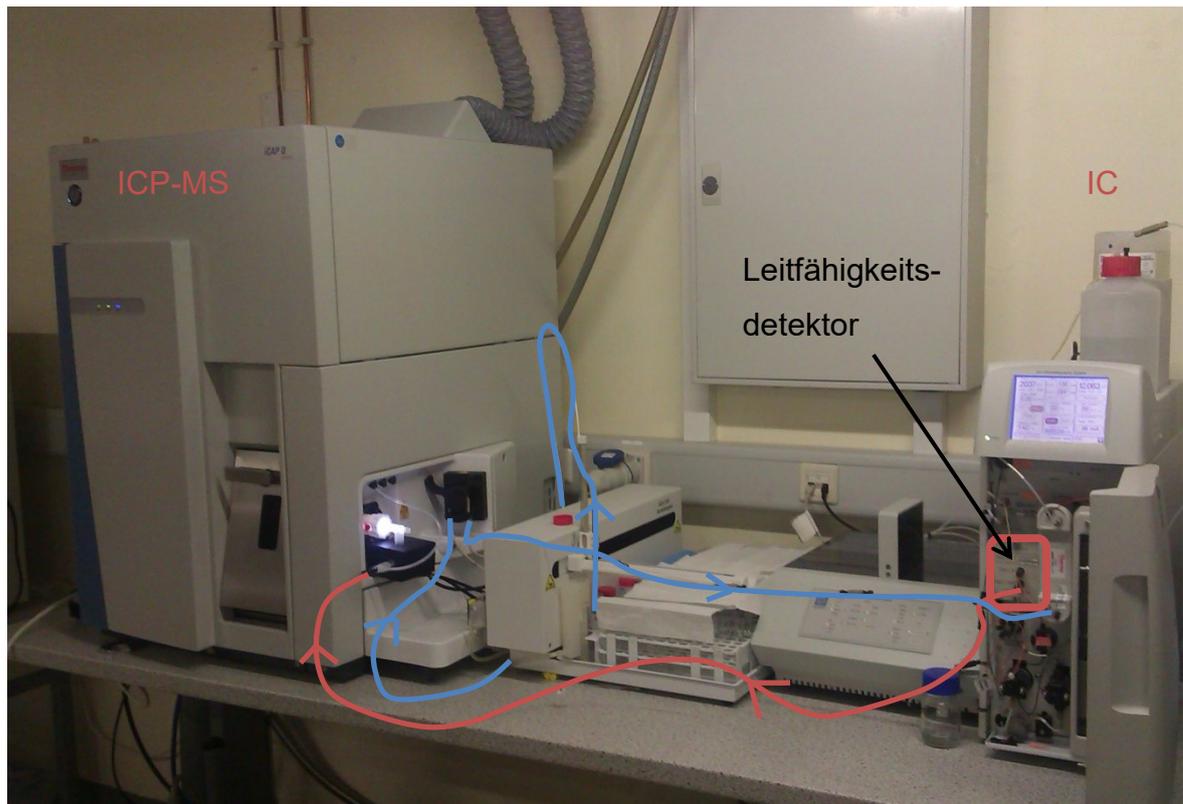


Abbildung 21: IC-ICP-MS Kopplung mit Fluss der Probenlösung (■) und dem Fluss des Milli-Q Wassers (■).

Nachdem die Kopplung zwischen Ionenchromatographie und Massenspektrometer praktisch realisiert war, konnten erste Messungen durchgeführt werden. Zu Testzwecken wurden  $\text{IO}_3^-$ - und  $\text{I}^-$ -Standards mit Iod Konzentrationen  $[\text{I}] = 10 \mu\text{g}/\text{kg}$  angesetzt und erste Messungen durchgeführt.

## 4.5 IC-ICP-MS Testmessungen

### 4.5.1 Standardlösungen in deionisiertem Wasser

In Abbildung 22 ist das Chromatogramm einer Lösung mit je  $[I] = 10 \mu\text{g}/\text{kg}$  in Form von  $\text{IO}_3^-$  und  $\text{I}^-$  dargestellt.

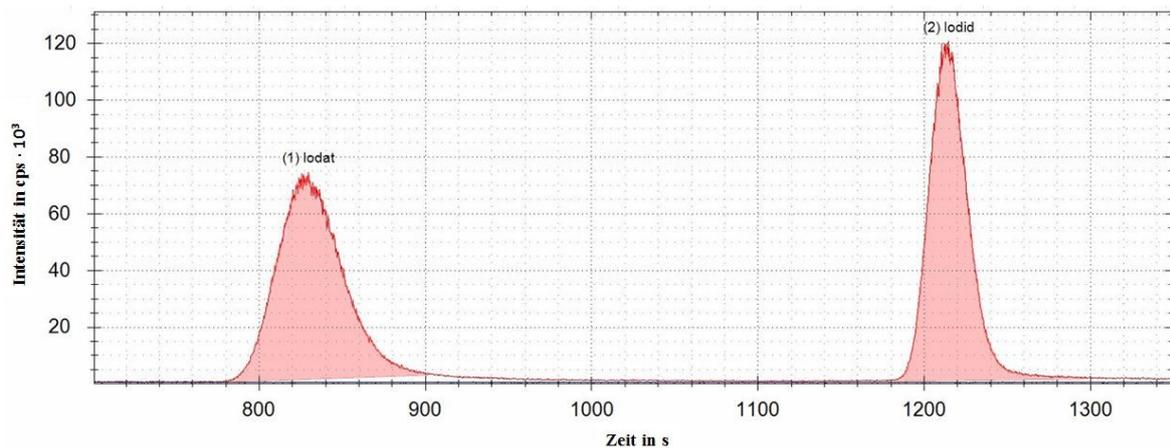


Abbildung 22: Chromatogramm einer Lösung mit Iodat und Iodid mit je  $[I] = 10 \mu\text{g}/\text{kg}$ .

Die Peaks der beiden Spezies waren mit einer Retentionszeitdifferenz von ca. 390 Sekunden vollständig voneinander getrennt. Neben Iodat und Iodid wurde eine Iodessigsäurelösung gemessen. In Abbildung 23 ist das Chromatogramm einer Lösung mit  $[I] = 10 \mu\text{g}/\text{kg}$  in Form von Iodessigsäure dargestellt.

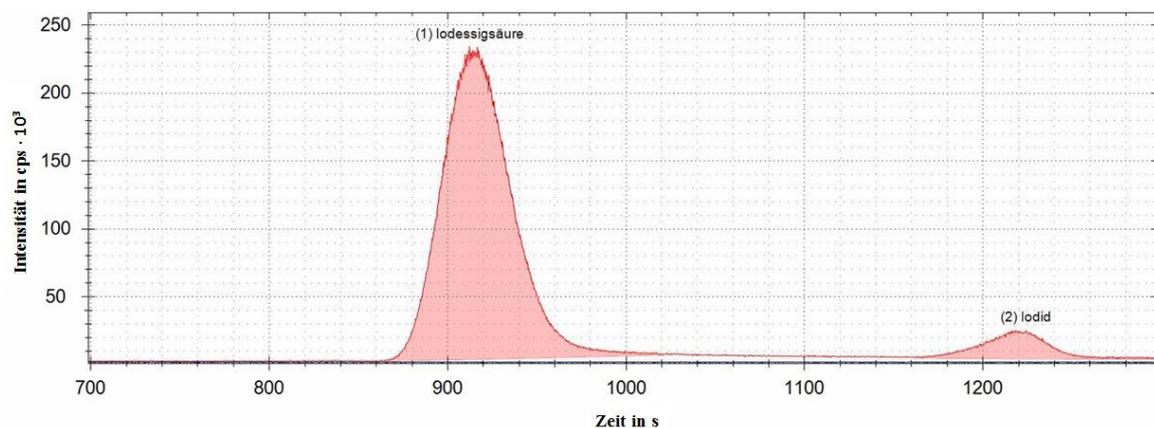


Abbildung 23: Chromatogramm einer Iodessigsäurelösung mit  $[I] = 10 \mu\text{g}/\text{kg}$ .

Die berechneten Peakflächen vom Iodat und der Iodessigsäure sind gleich, sodass bei der Methode organisches, wasserlösliches Iod vollständig detektiert werden kann.

#### 4.5.2 Einfluss von Fremdionen auf die Messsignale

Die Messung von Standardlösungen, die lediglich  $\text{IO}_3^-$  und  $\text{I}^-$  enthalten, konnte die Methode ausgezeichnet erfüllen. In Umweltproben befinden sich zusätzlich andere Ionen, die Einfluss auf die Messung nehmen können. In Meerwasserproben ist vor allem das NaCl in großen Mengen enthalten. Daher wurden Testmessungen mit definierten Zugaben an NaCl durchgeführt. Dabei konnten Effekte auf das Messsignal festgestellt werden. Zum einen reduzierte sich die Fläche des Iodatpeaks um ca. 4 %, während die Fläche des Iodidpeaks sich um ca. 13 % vergrößerte. Ein weiterer Einfluss des NaCl auf den Iodatpeak war eine induzierte Peakverbreiterung und Peakstauchung. Bei einer Konzentration von 0,5 g/L NaCl gab es eine weitere Veränderung im Chromatogramm. Der Iodatpeak verformte sich dabei und der Beginn der Elution erfolgte 90 Sekunden früher, wobei der Endzeitpunkt des Peaks nahezu identisch ist. Dieser Effekt wurde auch bei den späteren Messungen beobachtet. Im Folgenden in Abbildung 24 ist der Einfluss der NaCl-Konzentration veranschaulicht und nochmals zusammengefasst.

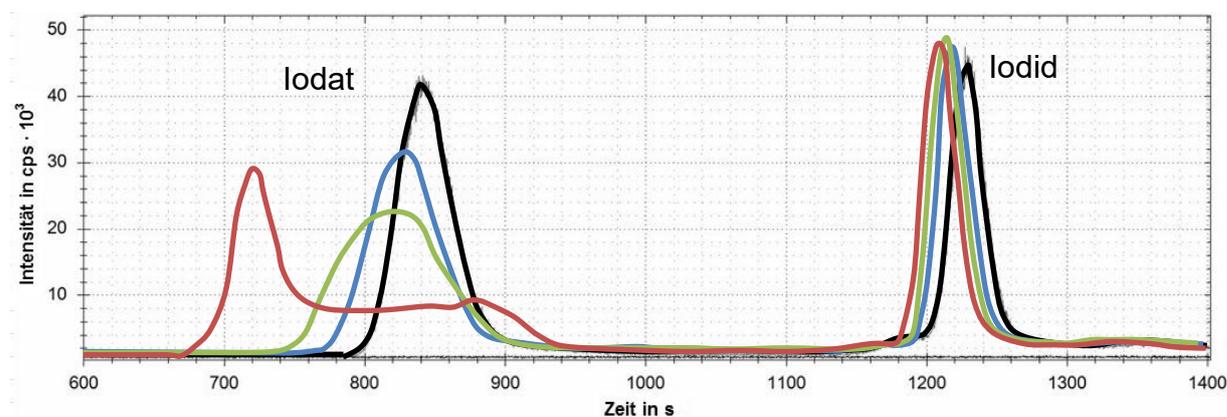


Abbildung 24: Einfluss von NaCl auf die Chromatogramme von Standardlösungen mit 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Iod in Form von Iodat und Iodid. ■: ohne NaCl, ■: 0,05 g/kg NaCl, ■: 0,1 g/kg NaCl und ■: 0,5 g/kg NaCl.

### 4.5.3 Kalibration

Zur Kalibration wurden Kalibrierstandards mit Massenkonzentrationen an Iod von 0,5 µg/kg - 20 µg/kg angesetzt. Diese wurden mittels IC-ICP-MS gemessen. Die Peakerkennung erfolgt automatisch. In Abbildung 25 ist ein Chromatogramm eines Kalibrierstandards gezeigt, der [I] = 5 µg/kg in Form von Iodat und [I] = 5 µg/kg in Form von Iodid enthält.

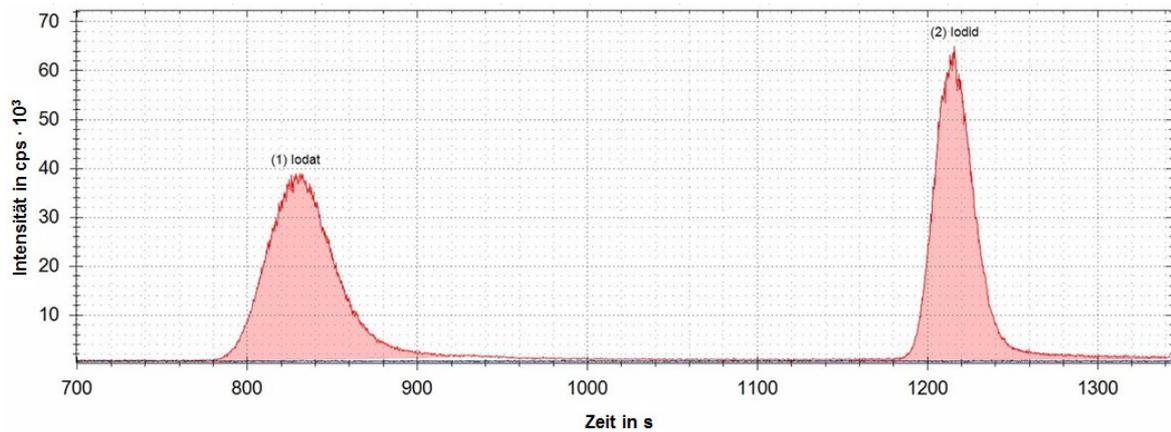


Abbildung 25: Chromatogramm eines Kalibrierstandard mit je [I] = 5 µg/kg in Form von Iodat und Iodid.

Um die externen Kalibrierstandards an die Probenmatrix anzupassen, erfolgte eine Zugabe von Natriumchlorid auf eine Massenkonzentration von 1 g/kg. Die berechneten Peakflächen wurden in Abbildung 26 gegen die tatsächlichen Massenkonzentrationen des Iods aufgetragen.

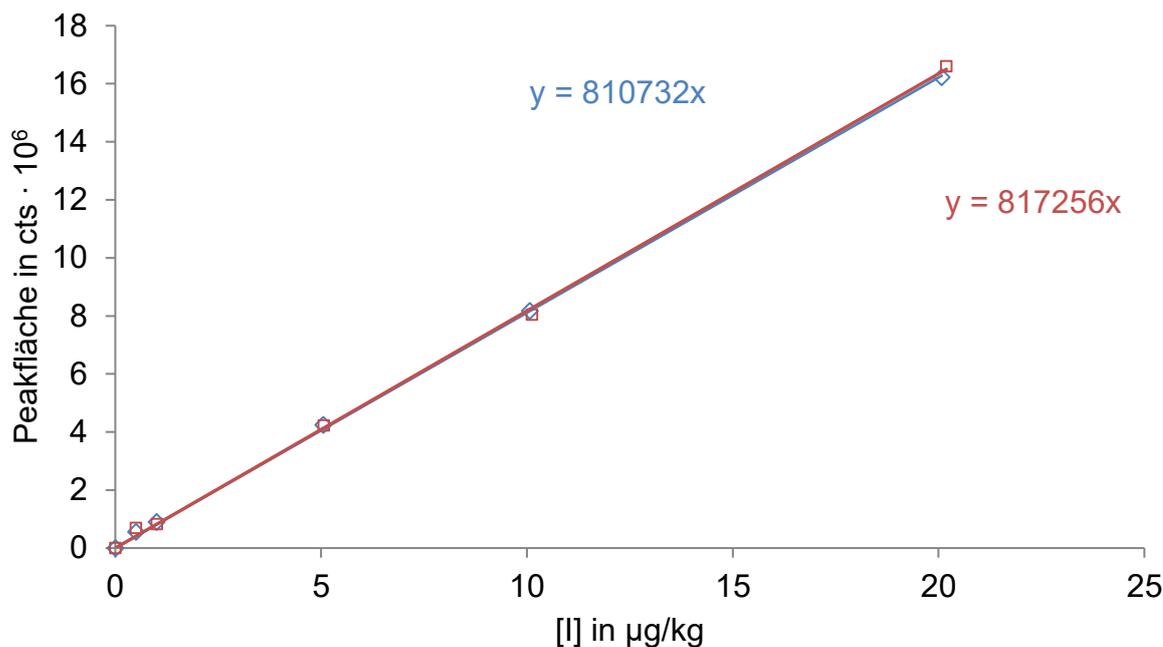


Abbildung 26: Kalibriergerade für IC-ICP-MS mit  $\diamond$  Iodat und  $\square$  Iodid mit einer NaCl Konzentration von 1 g/kg und den erhaltenen Ausgleichsfunktionen.

Die Signalintensitäten und damit auch die Peakflächen waren tagesabhängig. Daher war es notwendig an den Messtagen vor den Proben jeweils einen Kalibrierstandard zu messen, um eine Quantifizierung zu ermöglichen. Von den Proben und Standards wurden je drei Chromatogramme aufgenommen und ausgewertet. Zur Berechnung der Nachweisgrenze wurde die ISO 11929 herangezogen [87]. Für die Erkennungsgrenze  $k^*$  gilt:

$$k^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{U}(0) \quad \text{Gl. 7}$$

mit dem  $(1-\alpha)$ -Quantil  $k_{1-\alpha}$  der standardisierten Normalverteilung und die Unsicherheit für den Messwert  $\tilde{U}(0)$ . Da es keinen Messfehler bei  $y = 0$  gab (kein Peak), wurde die Standardabweichung des kleinsten Kalibrierstandards dafür eingesetzt. Mit der Erkennungsgrenze kann die Nachweisgrenze  $k^\#$  berechnet werden. Es gilt:

$$k^\# = k^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{U}(k^\#) \quad \text{Gl. 8}$$

mit dem  $(1-\beta)$ -Quantil  $k_{1-\beta}$  der standardisierten Normalverteilung. Auch in diesem Fall wurde für die Unsicherheit der Nachweisgrenze  $\tilde{U}(k^\#)$  die Standardabweichung des kleinsten Standards verwendet. Damit ergibt sich für die Erkennungsgrenzen von Iodat und Iodid ein Wert von  $0,009 \mu\text{g}/\text{kg}$ . Aus der Erkennungsgrenze  $k^*$  konnten die Nachweisgrenzen  $k^\#$  berechnet werden. Für Iodat und Iodid ergibt sich dabei ein Wert von  $k^\# = 0,018 \mu\text{g}/\text{kg}$ .

## 5 Analyse der Umweltproben

Im Mai 2016 wurden Oberflächenwasserproben um die Wiederaufbereitungsanlage in La Hague gesammelt. Für diese Proben wurden sowohl der Gesamtiodgehalt mittels ICP-MS, als auch Iodat- und Iodidgehalt mittels Kopplung IC-ICP-MS analysiert. Die Proben wurden zusätzlich mittels AMS in Zürich gemessen, um das Verhältnis zwischen  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  zu bestimmen. Dies wurde für das gesamte Iod und für die Spezies Iodat und Iodid durchgeführt. Die durch AMS Messungen erhaltenen Isotopenverhältnisse wurden dann mit den quantitativen  $^{127}\text{I}$  Messungen kombiniert, um die  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen zu berechnen.

### 5.1 Probennahme in Frankreich

Die Entnahme der Wasserproben erfolgte mittels eines einfachen Entnahmeapparates bestehend aus einer Haltevorrichtung aus Metall für die Kunststoffflaschen und einem Seil (vergl. Abbildung 27).

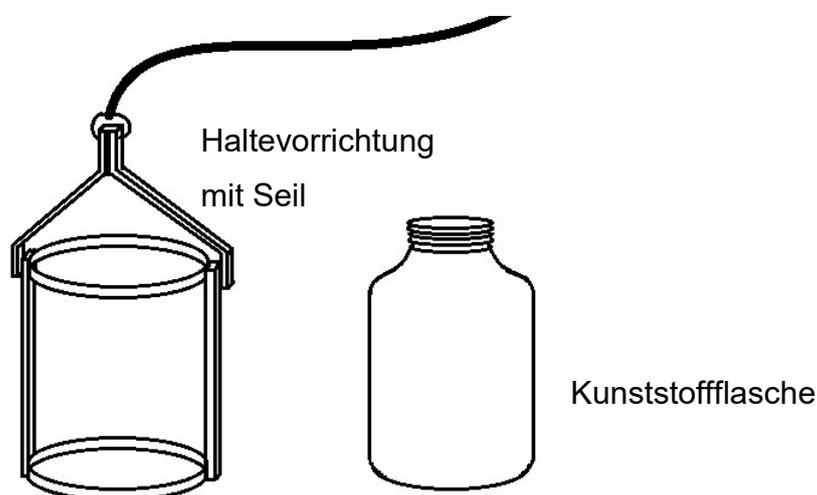


Abbildung 27: Schematische Darstellung des Probenentnahmeapparates mit Kunststoffflasche.

Zur Probenentnahme wurde der Schraubdeckel von der Kunststoffflasche entfernt und diese in der Metallhalterung platziert. Mit dem Seil konnte die Haltevorrichtung mit der Flasche in das Wasser herabgelassen werden. Nach der vollständigen Fül-

lung der Flasche wurde diese wieder aus dem Wasser gezogen, mit dem Schraubdeckel verschlossen und in einer Kühlbox platziert.

Die Probenentnahmeorte lagen in der Umgebung der Wiederaufbereitungsanlage von La Hague. Es handelt sich dabei um Oberflächenwasser. An zehn Stellen wurden je zwei Kunststoffflaschen mit einem Liter Wasser gefüllt. Je eine wurde dabei mit drei NaOH Plätzchen versetzt, um die Stabilität des Iods bis zur Analyse zu gewährleisten. Acht der zehn Probenentnahmeorte waren maximal 30 km von der Aufbereitungsanlage entfernt. Die Proben neun und zehn wurden am Strand von Utah Beach ca. 100 km entlang der Küste von La Hague und am Strand von Le Touquet Paris Plage ca. 265 km Luftlinie von La Hague genommen. Alle Wasserproben bis auf die zweite und dritte wurden direkt an der Küste genommen. Die Proben zwei und drei konnten von einem Boot aus genommen werden. In Abbildung 28 ist eine Karte dargestellt in der die zehn Probenentnahmestellen markiert sind.



Abbildung 28: Karte mit eingezeichneten Probenentnahmestellen [88].

Die Proben wurden in Kunststoffbehältern mit Drehverschluss und im Kühlschrank aufbewahrt. Der Transport erfolgte mittels einer tragbaren Peltier-Kühlbox. Die gemessenen GPS Koordinaten der Probennahmestellen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Am Tag der Probennahme wurden jeweils Redoxpotential und pH-Wert der Wasserproben gemessen, die in Tabelle 4 gezeigt sind.

**Tabelle 3: Probenentnahmeorte mit Namen und GPS Koordinaten.**

Probe	Ort	GPS Daten	
		Ost	Nord
1	Anse des Moulinets	-1,89854	49,66547
2	Port du Hable	-1,80934	49,70812
3	Port du Hable	-1,81054	49,72133
4	Anse de Scioto	-1,85467	49,50980
5	Diélette	-1,85730	49,55426
6	Biville Dünen	-1,84473	49,60906
7	Baie d'Ecalgrain	-1,94169	49,69662
8	Port Racin	-1,89657	49,71197
9	Utah Beach	-1,17267	49,41432
10	Le Touquet	-1,57945	50,52885

**Tabelle 4: Gemessene Redoxpotentiale und pH-Werte der Wasserproben mit den Temperaturen während der Messungen.**

Probe	Redoxpotential in mV	Umgerechnet auf H <sub>2</sub> in mV	T <sub>Redox</sub> in °C	pH	T <sub>pH</sub> in °C
1	240	460	17,5	8,13	19,4

Probe	Redoxpotential in mV	Umgerechnet auf H <sub>2</sub> in mV	T <sub>Redox</sub> in °C	pH	T <sub>pH</sub> in °C
2	231	451	20,6	8,06	20,9
3	229	449	20,2	8,10	21,0
4	246	466	20,1	7,92	21,7
5	193	413	21,0	7,91	21,7
6	206	426	19,6	7,97	21,5
7	194	414	19,1	7,93	21,4
8	214	434	20,6	7,94	21,6
9	236	456	21,5	8,27	22,2
10	225	445	21,9	8,35	22,4

## 5.2 Probennahme in Dänemark 2014

Die Wasserprobe aus Dänemark wurde im Jahr 2014 genommen. Zur manuellen Entnahme diente eine leere PET-Flasche. Der Entnahmeort liegt an der dänischen Westküste am Leuchtturm von Bovbjerg (Bovbjerg Fyr) und ist in Abbildung 29 gekennzeichnet. Die Entfernung dieses Entnahmeortes zu La Hague beträgt 1000 km Luftlinie.



Abbildung 29: Probenentnahmeort der Probe DK 2014 an der Westküste von Dänemark am Bovbjerg Leuchtturm.

### 5.3 ICP-MS Messungen

Alle Messungen wurden an dem ICP-MS iCAP Q von Thermo Fisher durchgeführt, das in Abschnitt 3.1 ab Seite 26 beschrieben ist. Das Massenspektrometer besitzt einen automatischen Probengeber, der die wässrigen Proben injiziert.

#### 5.3.1 Probenvorbereitung

Zur Vorbereitung auf die Messung gehörte das Filtrieren der Wasserproben mittels Rotilabo-Spritzenfiltern, CA, unsteril von Carl Roth GmbH & Co. KG mit einer Porengröße von 0,45  $\mu\text{m}$ . Anschließend folgte eine Verdünnung jeder Probe, da der Iod-Gehalt im Meerwasser bei 30 - 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  liegt und damit für das Massenspektrometer zu hoch ist. Die Verdünnung wurde so gewählt, dass die verdünnten Proben einen Iodgehalt von 1 - 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  enthielten. Um die Stabilität des Iods in der Lösung und eine möglichst identische Matrix zu gewährleisten erfolgte bei der Verdünnung eine Zugabe von TMAH auf eine Konzentration von 10 mmol/L.

### 5.3.2 Parameter der ICP-MS Messungen

Die stets verwendeten Parameter der Messungen sind in folgender Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Parameter der ICP-MS Messungen.

Parameter	Einstellung
Waschzeit in der Rinse	: 45 s
Probenspülzeit	: 60 s
Argon Hilfgasfluss	: 0,65 L/min
Argon Kühlgasfluss	: 14 L/min
Argon Zerstäubergasfluss	: 1 L/min
Plasmaleistung	: 1550 W
Art des Zerstäubers	: Konzentrischer Zerstäuber
Sprühkammer	: Quarz Zyklon-Sprühkammer mit Innenrohr
Automatischer Probengeber	: Cetac ASX-520

### 5.3.3 Quantifizierung der Proben

Für die Quantifizierung des Gesamtjodgehaltes der Proben wurden Standardlösungen angesetzt. Als Stammlösungen diente ein IC-Standard mit einer Konzentration von 1000 mg/kg Iodid aus Kaliumiodid. In zwei Verdünnungsschritten wurde aus der Stammlösung zunächst eine 10 mg/kg Iodid-Lösung und im zweiten Verdünnungsschritt eine 100 µg/kg Iodid-Lösung hergestellt. Die 100 µg/kg Iodid-Lösung diente für den Ansatz einer Kalibrationsreihe. Es wurden Kalibrationsstandards von 0,2 µg/kg - 7,5 µg/kg angesetzt und verwendet. Das Ansetzen und Verdünnen der Proben und der Standards erfolgte mittels Feinwaage Sartorius CPA225D.

## 5.4 IC-ICP-MS Messungen

### 5.4.1 Kalibration

Für die Kalibration des Iodids wurde ein IC-Standard von Fluka verwendet. Für die Iodat-Kalibration wurde ein Standard aus Kaliumiodat angesetzt. Beim Ansetzen beider Standards wurde darauf geachtet, dass Iodat und Iodid die gleiche molare Konzentration enthalten. Aus der Stammlösung des Iodids mit einer Massenkonzentration von 1000 mg/kg Iod wurde durch zwei Verdünnungsschritte ein 100 µg/kg Iod Standard hergestellt. Dieser Standard wurde anschließend für das Ansetzen der Kalibrierstandards verwendet.

Aus dem Kaliumiodat wurde zunächst eine Stammlösung mit 1000 mg/kg Iod angesetzt. Diese wurde analog zum Iodid verdünnt, um einen Iodatstandard mit einer Massenkonzentration von 100 µg/kg Iod zu erhalten. Aus den beiden 100 µg/kg Standards wurden Kalibrierstandards mit Massenkonzentration von 0,5 µg/kg, 1 µg/kg, 5 µg/kg, 10 µg/kg und 20 µg/kg an Iod in Form von Iodat und Iodid verdünnt. In Abbildung 30 ist ein schematischer Ablauf der Kalibrierstandardherstellung gezeigt.

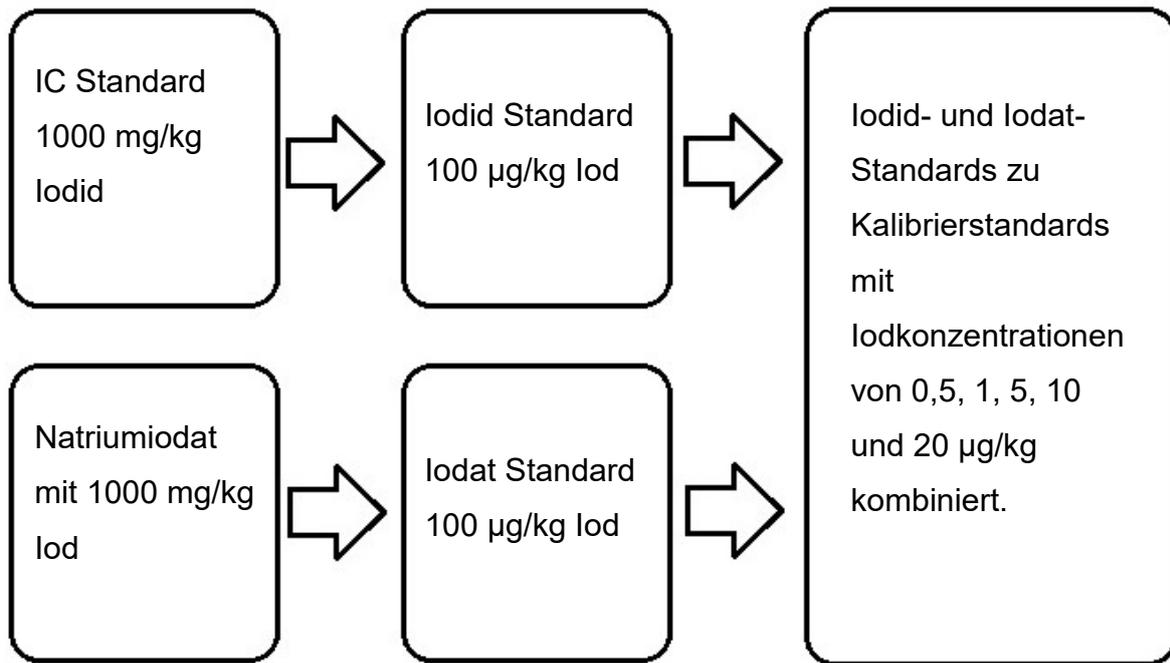


Abbildung 30: Herstellung der Kalibrierstandards für die Kopplung IC-ICP-MS.

#### 5.4.2 Probenvorbereitung für IC-ICP-MS

Von den, mittels Spritzenfiltern mit einer Porengröße von 0,45 µm filtrierten, Meerwasserproben wurde je ein Gramm mit deionisiertem Wasser auf fünf Gramm Gesamtmasse verdünnt.

#### 5.4.3 Messungen mittels IC-ICP-MS

Die Probenröhrchen der Ionenchromatographie werden mit den verdünnten und filtrierten Proben gefüllt und im automatischen Probengeber platziert. Sowohl in der „Chromeleon“ Software der Ionenchromatographie, als auch in der „Qtegra“ Software des Massenspektrometers werden die Methoden zur Messung erstellt. Anschließend kann die Messung gestartet werden (siehe Abschnitt 4.4 S.50).

### 5.5 Gamma-Spektrometrie

Zur Messung der Batch Experimente diente ein NaI-Detektor (siehe Abschnitt 3.3.2, S.39).

### **5.5.1 Probenmessung mittels Gammaskpektrometrie**

Die Bestückung und Befüllung der Petrischalen für die Messungen und die Durchführung mit dem automatischen Probenwechsler ist in Abschnitt 3.3.2 ab Seite 39 beschrieben.

### **5.5.2 Auswertung**

Die Steuerungssoftware des NaI-Detektors ermöglicht die Auswahl eines Energieintervalls, in dem die Anzahl der Impulse und die Zählrate automatisch berechnet werden. Ein Intervall um eine Energie von 35 keV wurde gewählt. Die gezählten Impulse und die daraus errechneten Zählraten wurden durch die Software automatisch in einem Textdokument gespeichert. Aus dem Textdokument konnten die Daten exportiert und mittels Excel-sheet bearbeitet und ausgewertet werden. Die Auswertung lief ohne Kalibration, da der zeitliche Verlauf der Aktivitätskonzentration des  $^{125}\text{I}$  ab dem ersten Messwert von Interesse war. Es wurde die Differenz zwischen den Messwerten betrachtet, sodass eine Quantifizierung nicht notwendig war.

## **5.6 Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) Messungen**

### **5.6.1 Probenvorbereitung Gesamt-Iod**

Von jeder Probe wurden je fünf Gramm eingewogen. Anschließend wurden 50  $\mu\text{L}$  Woodward-Iod (WW-Iod) Lösung zugegeben. Es folgte dann die Zugabe einer Calciumhypochlorit-Lösung. Nach fünfzehn Minuten unter Rühren wurden 0,5 g Natriumdisulfit mit Hydroxylammoniumchlorid hinzugegeben und die Lösungen mindestens eine Stunde lang gerührt. Vor der Fällung des Silberiodids wurden die Proben mit 200  $\mu\text{L}$  konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Die Fällung des Iodids erfolgte anschließend mittels Zugabe einer Silbernitrat-Lösung. Die Fällungsreaktion wurde ca. zwölf Stunden lichtgeschützt aufbewahrt.

Anschließend konnte das Silberiodid mittels Nutsche, Fritte und Filterpapier abfiltriert werden. Das Silberiodid wurde anschließend zum Trocknen in einem Ofen platziert. In Abbildung 31 bis Abbildung 36 sind die verschiedenen Schritte der Präparation der Proben für die AMS Messungen abgebildet.



Abbildung 31: Mehrfachmagnetrührer mit Wasserproben nach Zugabe von Calciumhypochlorit.



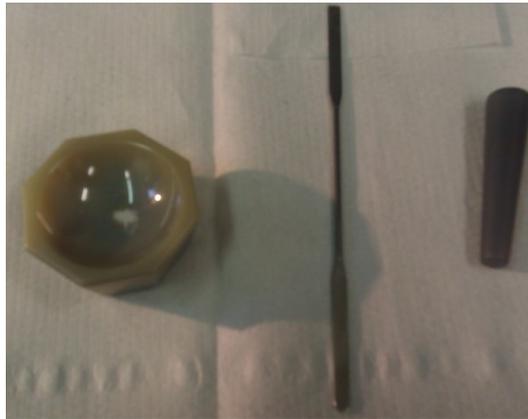
Abbildung 32: Fritte und Nutsche zum Abfiltrieren von Silberiodid.



Abbildung 33: Probenlösungen nach Zugabe von Silbernitrat zur Ausfällung von Silberiodid.



**Abbildung 34: Getrocknetes Silberiodid auf Filterpapieren in Schraubdeckelgläsern.**



**Abbildung 35: Achatmörser mit Achatpistill zum Homogenisieren des Silberiodids.**



**Abbildung 36: Vorrichtung für das Pressen des Silberiodids in die Probenhalter.**

### **5.6.2 Iodat- und Iodid-Proben**

Zur Separation der Iodspezies wurde die Ionenchromatographie präparativ eingesetzt. Die Wasserproben wurden in IC-Röhrchen eingefüllt und im automatischen Probengeber platziert. Anschließend erfolgte die Trennung der Proben mit dem

vorher beschriebenen Gradientenverlauf (siehe Tabelle 2, S.48). Von jeder Probe wurden 600  $\mu\text{L}$  separiert. Da die Probenschleife nur 100  $\mu\text{L}$  Fassungsvermögen besitzt, erfolgten sechs Trennungen pro Probe. Zum Auffangen der getrennten Fraktionen der Probenlösungen dienten Plastikröhrchen mit Schraubdeckeln. Dabei stellte die erste Fraktion die Iodatfraktion dar, die in den ersten acht Minuten der Trennung aufgefangen wurde, während die zweite Fraktion, die Iodidfraktion, von der achten Minute bis zum Ende der Trennung aufgefangen wurde.

Die Fällung der Iodat- und Iodidfraktionen als Silberiodid erfolgte analog zu den Gesamtiodproben. Das Silberiodid wurde in die Probenhalter der AMS gepresst und zur Messung an die ETH Zürich verschickt.

## **6 Batch Experimente**

Es wurden zwei Batch Experimente durchgeführt. Die Unterschiede lagen in den verwendeten Oxidationsstufen des  $^{125}\text{I}$  und in den Zusammensetzungen der Lösungen.

### **6.1 Batch Experiment mit unterschiedlichen Lösungen**

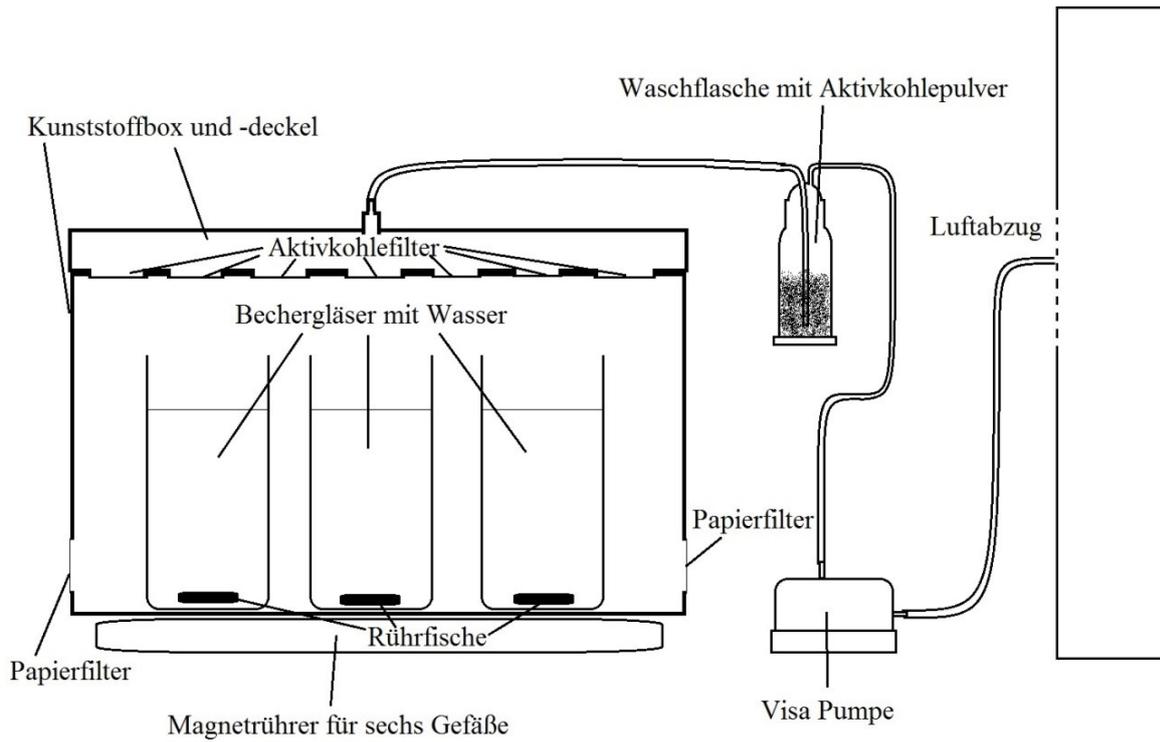
In diesem Experiment wurden sechs Bechergläser, von denen drei mit synthetischem Meerwasser und drei mit deionisiertem Wasser gefüllt waren, mit  $^{125}\text{I}^-$  versetzt. Ziel des Versuches war die Stabilität des  $^{125}\text{I}^-$  in Meerwasser und deionisiertem Wasser im Hinblick auf die Flüchtigkeit zu vergleichen.

#### **6.1.1 Aufbau des ersten Batch Experiments**

Das Experiment wurde in einer rechteckigen, ca. 60 Zentimeter hohen Kunststoffkiste aufgebaut. An den Seiten der Kiste befanden sich Löcher, die mit Filterpapier abgeklebt waren, sodass Umgebungsluft, ohne Schmutz oder Staub einzubringen, einströmen konnte. Als Deckel wurde eine ca. zehn Zentimeter hohe

Kiste verwendet. Diese war mit einer Kunststoffplatte verklebt, in die 28 Löcher in vier Reihen à sieben Stück gebohrt waren. Diese Löcher wurden mit Aktivkohlefiltern und Klebeband abgedeckt. Die Unterseite dieses Deckels erhielt mittig ein Bohrloch mit einem Ventil und konnte mit dem Ventil nach oben gedreht auf der Kunststoffkiste platziert werden. Den Raum zwischen dem Deckel und der Kiste dichtete Aktivkohlefilterpapier ab, während Klebeband und Klammern den festen und dichten Sitz des Deckels gewährleisteten. An das Ventil war eine VISA-Pumpe angeschlossen, die drei Liter pro Minute Luft aus der Kiste zog und diese direkt zum Luftabzug leitete. Zwischen Pumpe und Ventil war außerdem eine Waschflasche mit Aktivkohlepulver zwischengeschaltet. Die Kunststoffkiste stand auf einem Mehrfachmagnetrührer. Der komplette Aufbau war von einer Wand aus Bleiziegeln umgeben. Die Innentemperatur der Kunststoffkiste betrug 27 °C.

In der Kiste befanden sich sechs 2L-Bechergläser. Davon enthielten drei deionisiertes Wasser und drei synthetisches Meerwasser (siehe Tabelle 6, S.72). Zu Beginn des Experiments wurden in jedes Becherglas ca. 750 kBq  $^{125}\text{I}^-$  pipettiert. Die Aktivitätskonzentration der Bechergläser zu Beginn des Versuches lag bei ca. 500 kBq/L. In Abbildung 37 ist der schematische Aufbau des Batch Experiments dargestellt.



**Abbildung 37: Schematischer Aufbau des Batch Experimentes.**

Im Folgenden sind in Abbildung 38 bis Abbildung 41 die verwendete Box des ersten Batch Experiments in offenem und geschlossenem Zustand, sowie der Deckel mit und ohne Aktivkohlefilter und die Bechergläser dargestellt.



**Abbildung 38: Deckel mit 28 Löchern für Aktivkohlefilter.**



**Abbildung 39: Deckel mit Aktivkohlefiltern.**



**Abbildung 40: Offene Box mit positionierten Bechergläsern.**

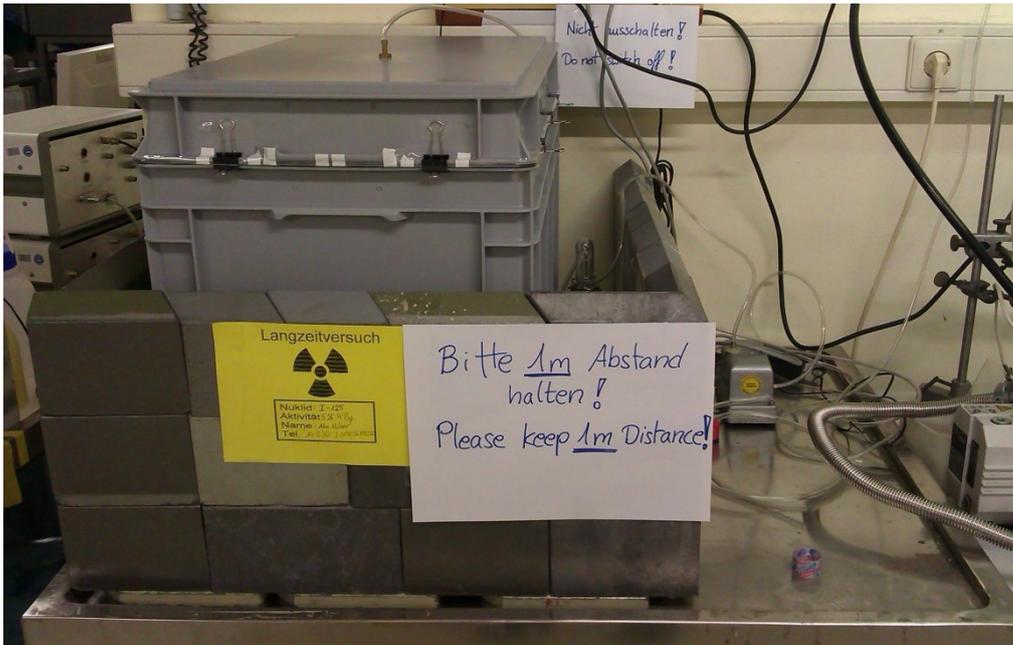


Abbildung 41: Geschlossene Plastikbox mit Bleiwand.

### 6.1.2 Lösungen in den Bechergläsern

Drei der sechs Bechergläser waren mit 1,6 L Milli-Q-Wasser gefüllt. Dieses hatte einen gemessenen pH-Wert von 5,5, einen elektrischen Widerstand von 18,3 M $\Omega$  und einen organischen Kohlenstoffanteil (TOC) von 3  $\mu\text{g}/\text{kg}$  laut Anzeige der Entnahmeeinrichtung der Milli Q Anlage.

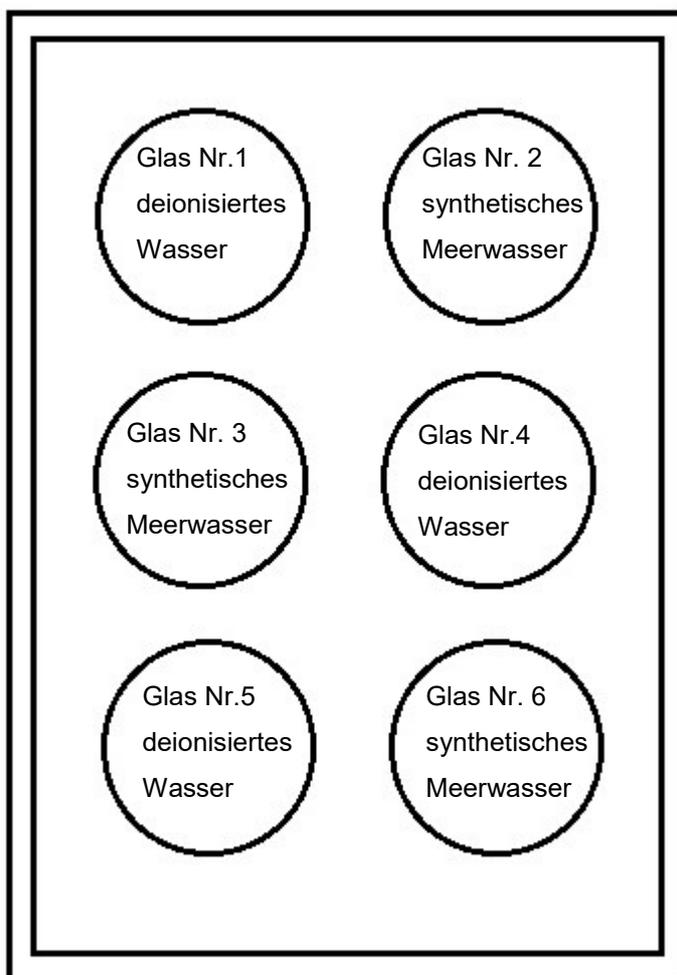
Die übrigen drei Bechergläser waren mit synthetischem Meerwasser, dessen pH bei 8,0 lag, gefüllt. Das synthetische Meerwasser wurde aus 1,6 L deionisiertem Wasser und den entsprechenden Salzen aus Tabelle 6 angesetzt.

Tabelle 6: Masse der verwendeten Chemikalien für synthetisches Meerwasser.

Chemikalie	Masse in g
Natriumchlorid	38,27
Natriumhydrogencarbonat	0,31
Natriumsulfat	5,38
Calciumchlorid Dihydrat	2,40

Chemikalie	Masse in g
Magnesiumchlorid Hexahydrat	17,28
Kaliumchlorid	1,22
Iodid IC Standard 1000 mg/kg	0,08

In Abbildung 42 ist die schematische Darstellung der Box mit den Nummern der Gläser, ihren Positionen und ihrer Befüllung gezeigt.



**Abbildung 42: Schematische Darstellung der Box mit den Positionen der Bechergläser mit Nummer und Befüllung.**

### **6.1.3 Probennahme**

Die Probennahme erfolgte einmal wöchentlich. Dafür wurden Petrischalen mit Aktivkohlefiltern eingesetzt (vergl. Abschnitt 3.3.2 S.39). Bei der Beprobung wurden aus jedem Becherglas in drei Petrischalen je ein Milliliter Lösung pipettiert.

Im geschlossenen Zustand der Box verdampfte kontinuierlich Wasser aus den Bechergläsern. Um mögliche Kondensation des Wassers an den Wänden zu verhindern wurden 200 mL-Bechergläser mit Trockenperlen in der Box platziert.

Vor jeder Probennahme wurden die Bechergläser gewogen. Mit deionisiertem Wasser wurde die individuelle Differenz jedes Glases zum Zeitpunkt nach der letzten Probennahme aufgefüllt. Die Wasserverdunstung pro Woche und Glas betrug zwischen 100 und 200 Gramm.

### **6.1.4 Probenmessungen**

Die Messungen erfolgten am NaI-Detektor (siehe Abschnitt 3.3.2, S.39) und liefen mittels Probengeber automatisch. Jede Petrischale wurde dabei maximal 1000 Sekunden lang oder bis zum Erreichen von 3000 counts gemessen.

### **6.1.5 Ergebnisse des ersten Batch Experiments**

In Abbildung 43 sind die Zählraten für  $^{125}\text{I}$  in den Bechergläsern dargestellt, die nur deionisiertes Wasser und  $^{125}\text{I}^-$  enthielten.

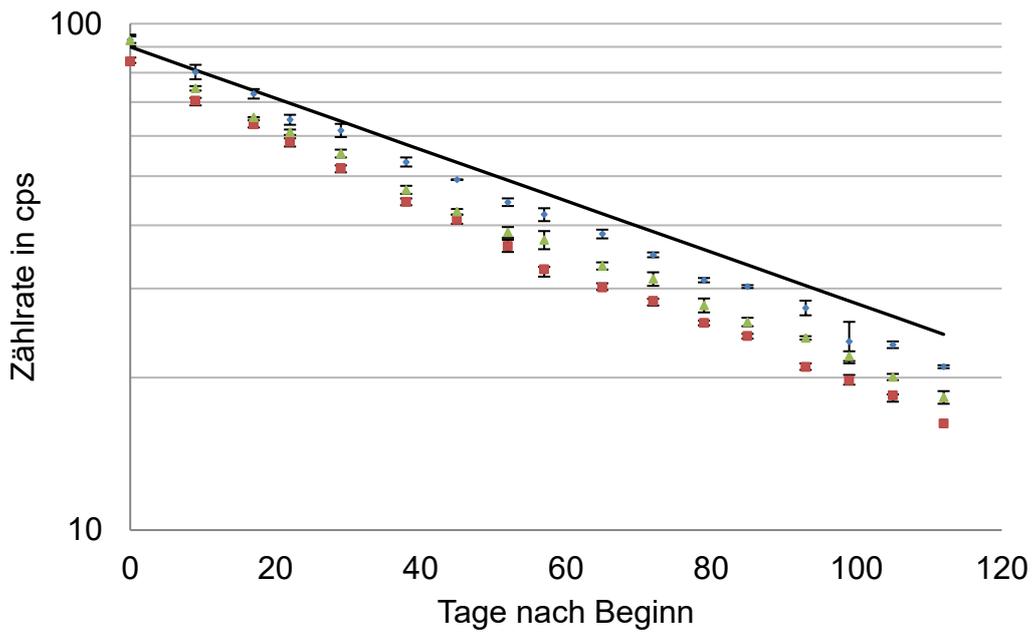


Abbildung 43: Aufgetragene Zählrate der Gläser mit deionisiertem Wasser gegen die vergangenen Tage (Gläser: 1♦, 4■, 5▲ und Zerfallskurve I-125 —).

Abbildung 44 zeigt die Zählraten von  $^{125}\text{I}$  in den drei Bechergläsern, die neben  $^{125}\text{I}^-$  auch die Salze aus Tabelle 6 von Seite 72 enthielten, die in den Mengen auch typischerweise im Meerwasser zu finden sind.

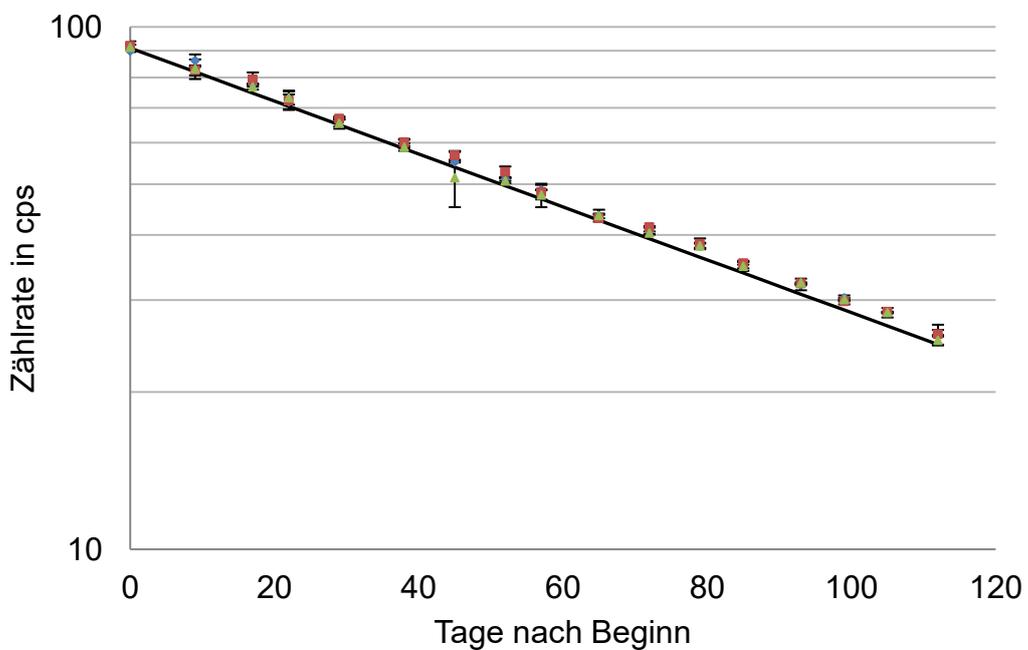


Abbildung 44: Aufgetragene Zählraten der Gläser mit synthetischem Meerwasser gegen die vergangenen Tage (Gläser: 2♦, 3■, 6▲ und Zerfallskurve I-125 —).

In Abbildung 45 sind die Mittelwerte der Bechergläser mit deionisiertem Wasser und die Mittelwerte der Bechergläser mit synthetischem Meerwasser zu ersehen. Dazu sind die berechneten Zählraten für deionisiertes Wasser und Meerwasser ausgehend vom ersten Messwert aufgetragen.

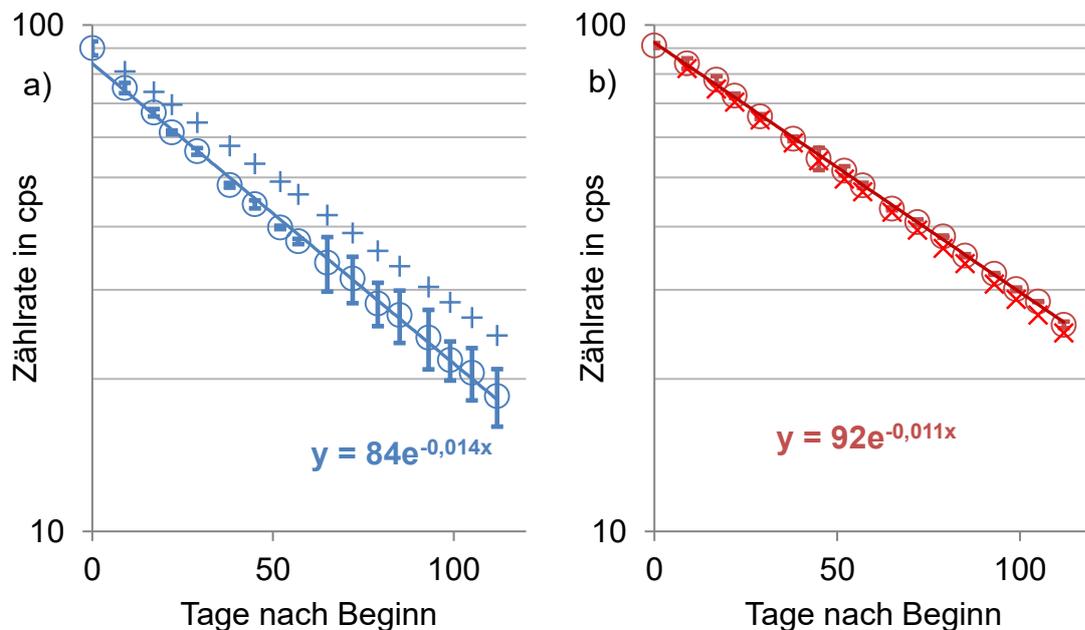


Abbildung 45: Vergleich der gemessenen Zählraten mit Ausgleichsfunktion mit den berechneten Zählraten. a)  $\circ$  Milli-Q Wasser gemittelt,  $+$  berechnete Werte für Milli-Q Wasser. b)  $\circ$  Meerwasser gemittelt,  $\times$  berechnete Werte für synthetisches Meerwasser. Die theoretisch zu erwartenden Werte wurden aus den Startwerten berechnet.

In den aufgetragenen Kurven zeigt sich, dass sich die Zählrate des  $^{125}\text{I}^-$  im synthetischen Meerwasser gemäß einer Exponentialfunktion mit der physikalischen Halbwertszeit des  $^{125}\text{I}$  verringert. In diesem Fall ist kein Verlust durch Verdampfen zu messen. Bei dem  $^{125}\text{I}^-$  in deionisiertem Wasser ist ein kontinuierlicher Verlust zu erkennen. Dieser Verlust ist größer, als der Verlust, der durch den Zerfall des  $^{125}\text{I}$  erklärbar ist. Durch eine Ausgleichsfunktion zeigt sich, dass die *effektive* Zerfallskonstante größer und damit die berechnete effektive Halbwertszeit kleiner ist.

Durch Anlegen von Ausgleichsfunktionen an die Messpunkte von deionisiertem Wasser und synthetischem Meerwasser ergeben sich zwei Funktionen mit verschiedenen effektiven Zerfallskonstanten  $\lambda_{\text{eff}}$ . Aus den effektiven Zerfallskonstanten lässt sich die effektive Halbwertszeit  $T_{1/2, \text{eff}}$  des  $^{125}\text{I}$  nach

$$T_{1/2, \text{eff}} = \ln 2 / \lambda_{\text{eff}} \quad \text{Gl. 9}$$

berechnen. Die berechneten Halbwertszeiten beider Funktionen aus Abbildung 45 sind in Tabelle 7 dargestellt.

**Tabelle 7: Berechnete effektive Halbwertszeiten für I-125 in deionisiertem und synthetischem Meerwasser.**

Probe	Zerfallskonstante $\lambda_{\text{eff}}$ in $\text{d}^{-1}$	$T_{1/2, \text{eff}}$ in d
deionisiertes Wasser	0,014	51,0
synthetisches Meerwasser	0,011	60,8

Die berechnete effektive Halbwertszeit des  $^{125}\text{I}$  in synthetischem Meerwasser weicht lediglich um 2,3 % vom Literaturwert von  $T_{1/2} = 59,407$  d ab [51]. Dagegen liegt die Abweichung im deionisierten Wasser mit 16,6 % deutlich höher.

Der Verlust an  $^{125}\text{I}$  aus dem deionisierten Wasser sollte dementsprechend in den Aktivkohlefiltern des Deckels der Box messbar sein. Abbildung 46 zeigt die Zählratenverteilung in den Aktivkohlefiltern, die am Deckel befestigt waren. Die meiste Aktivität findet sich auf den in der Mitte befestigten Aktivkohlefilter, da die Öffnung zum Absaugen der Luft aus dem Inneren der Box in der Mitte des Deckels positioniert war. Damit ist nachgewiesen, dass  $^{125}\text{I}^-$  aus deionisiertem Wasser kontinuierlich entweicht. Im Gegensatz dazu ist die Konzentration in synthetischem Meerwasser konstant.

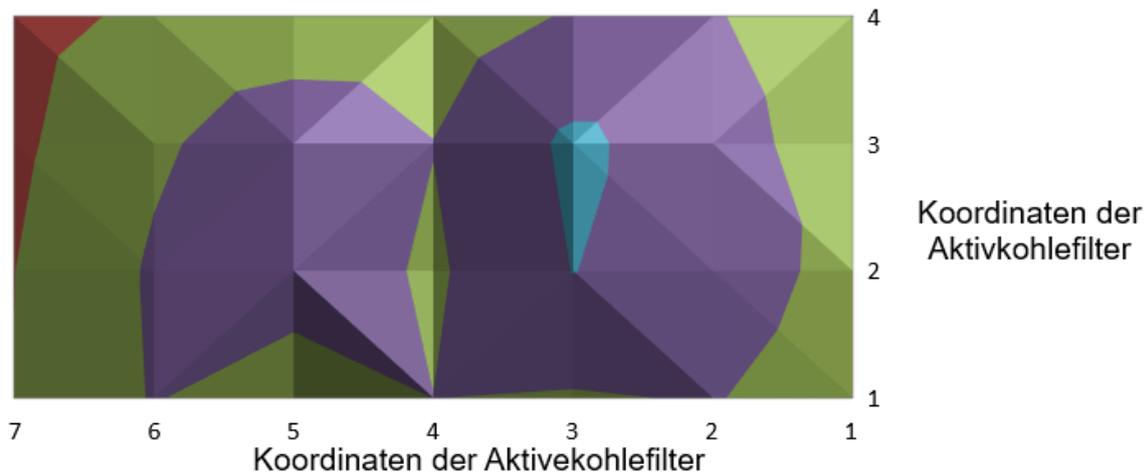


Abbildung 46: Zählraten der Aktivkohlefilter im Deckel der Box. Mit den Zählraten ■ 1000 - 800 cps, ■ 800 - 600 cps, ■ 600 - 400 cps, ■ 400 - 200 cps und ■ 200 - 0 cps.

Die Summe an  $^{125}\text{I}$  in den Aktivkohlefiltern der Abdeckung entsprach dem Verlust aus den Bechergläsern. Wischtests an den Innenwandungen der Box zeigten keine messbaren  $^{125}\text{I}$ -Aktivitäten.

## 6.2 Batch Experiment mit unterschiedlichen Iodspezies

Im zweiten Batch Experiment enthielten alle sechs Bechergläser 1,5 L synthetisches Meerwasser. Die Gläser unterschieden sich in der Form des zugegebenen  $^{125}\text{I}$ , das entweder in Form von Iodat oder Iodid hinzugegeben wurde. Außerdem waren zwei Gläser zusätzlich zu den Salzen in Tabelle 6 mit Glucose, Benzoat und Toluol versetzt, die als mögliche Liganden fungieren sollten. Ergebnisse von Bowley et. al. [46] haben gezeigt, dass Iodat und Iodid mit Huminsäure interagieren und organisch gebundenes Iod bilden. Dabei zeigten sich in Huminsäurelösungen nur Iodid und organische Iodverbindungen. Experimente in Böden haben gezeigt, dass Iodat bevorzugt zu organischem Iod umgesetzt wird. Da Huminsäuren hauptsächlich aus aromatischen Ringen und Kohlenstoffketten bestehen [89, 90], wurden Toluol, Benzoat und Glucose ausgewählt.

### 6.2.1 Aufbau des zweiten Batch Experiments

Im zweiten Batch Experiment wurde dieselbe Box wie im ersten Experiment (siehe Abschnitt 6.1.1 S.68) eingesetzt, die in diesem Fall mit direktem Zugang zur Abluft versehen wurde. In Abbildung 47 ist die Box inklusive Bleiziegeln dargestellt.

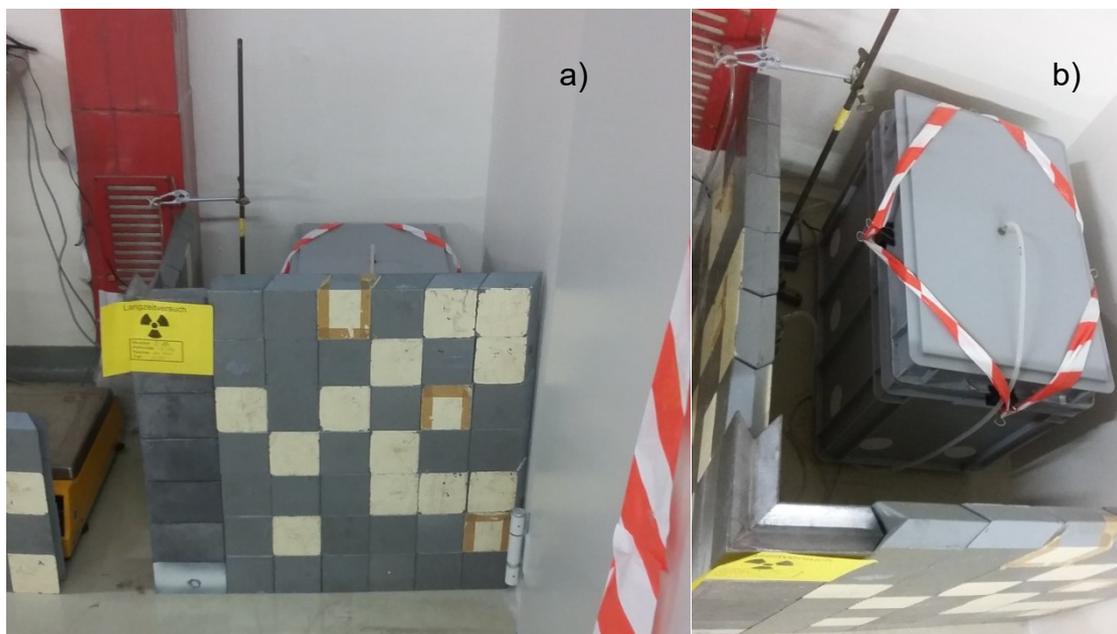


Abbildung 47: a) Bleiziegel zur Abschirmung der Box des Batch Experimentes und b) Draufsicht auf die Box.

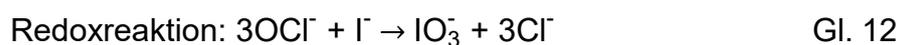
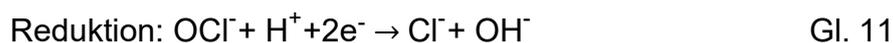
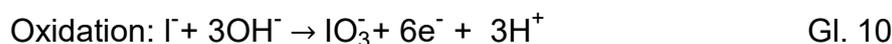
### 6.2.2 Lösungen in den Bechergläsern

Alle Bechergläser enthielten 1,5 L synthetisches Meerwasser. Neben den Salzen aus Tabelle 6 wurde  $^{127}\text{I}$  in Form von Iodat und Iodid zugegeben. Die Bechergläser Nr. 1 und Nr. 2 wurden mit ca.  $750 \text{ kBq } ^{125}\text{I}^-$ , Nr. 5 und Nr. 6 mit der gleichen Menge in Form von  $^{125}\text{IO}_3^-$  versetzt. Das Meerwasser in den Bechergläsern Nr. 3 und Nr. 4 enthielten zusätzlich noch Glucose, Toluol und Benzoat. Dabei war die Lösung in Nr. 3 mit ca.  $750 \text{ kBq } ^{125}\text{IO}_3^-$  und die in Nr. 4 mit ca.  $750 \text{ kBq } ^{125}\text{I}^-$  versetzt. In Tabelle 8 sind die Formen des zugegebenen  $^{125}\text{I}$ , die Mengen an Glucose, Benzoat und Toluol, sowie die Mengen an  $^{127}\text{IO}_3^-$  und  $^{127}\text{I}^-$  und Gesamtvolumina zusammengefasst.

**Tabelle 8: Zugegebene Volumina an I-127 Lösungen in Form von Iodat und Iodid mit [I] = 10 mg/kg, zugegebene I-125 Spezies, Volumen an Toluol und Massen an Benzoat und Glucose in den sechs Bechergläsern.**

Glas Nr.	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Lösung	I <sup>-</sup> Lösung	<sup>125</sup> I Spezies	Toluol in µL	Bezoat in g	Glucose in g	Gesamtvolumen
1	3 mL	1,5 mL	I <sup>-</sup>	-	-	-	1,5 L
2	3 mL	1,5 mL	I <sup>-</sup>	-	-	-	1,5 L
3	3 mL	1,5 mL	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100	0,1	0,1	1,5 L
4	3 mL	1,5 mL	I <sup>-</sup>	100	0,1	0,1	1,5 L
5	3 mL	1,5 mL	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	-	-	1,5 L
6	3 mL	1,5 mL	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	-	-	1,5 L

Das <sup>125</sup>IO<sub>3</sub><sup>-</sup> konnte aus <sup>125</sup>I<sup>-</sup> hergestellt werden. Als Oxidationsmittel diente Calciumhypochlorit (Ca(OCl)<sub>2</sub>). Im Folgenden sind die Reaktionsgleichungen dargestellt.



Zur Auswahl für die Synthese von <sup>125</sup>IO<sub>3</sub><sup>-</sup> standen Calciumhypochlorit und Wasserstoffperoxid. Die Oxidation wurde an <sup>127</sup>I<sup>-</sup> aus einer Iodid-Stammlösung mit einer Konzentration von 1000 mg/kg getestet. Zwei Aliquote à zehn Milliliter dieser Stammlösung, von denen eines mit 0,017g Ca(OCl)<sub>2</sub> und das andere mit 0,023 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35 %) versetzt war, wurden verglichen. Nach Zugabe der Oxidationsmittel erfolgte eine fünfzehnminütige Homogenisierung mittels eines automatischen Schüttlers. Nach identischer Schüttelzeit und Verdünnung beider Lösungen erfolgte nach fünf Tagen eine Messung mittels IC-ICP-MS.

Es hat sich gezeigt, dass mit  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$   $\text{I}^-$  zu  $\text{IO}_3^-$  oxidiert wird, während mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  keine Oxidation bis zum  $\text{IO}_3^-$  durchgeführt werden konnte. Durch den Einsatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  konnte lediglich eine Zwischenstufe zwischen  $\text{IO}_3^-$  und  $\text{I}^-$  erhalten werden. Die Chromatogramme der beiden Lösungen sind in Abbildung 48 und Abbildung 49 gezeigt.

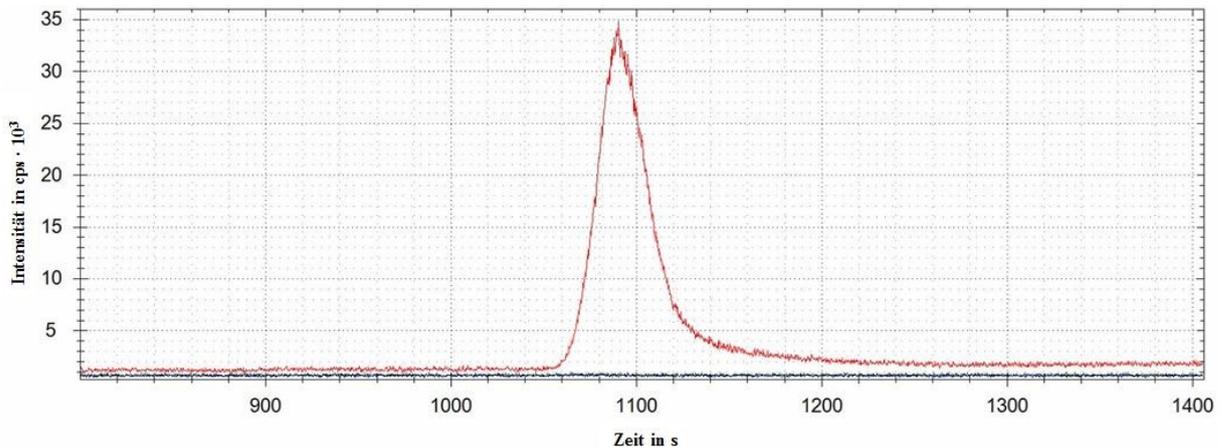


Abbildung 48: Chromatogramm nach der Oxidation von Iodid mit Wasserstoffperoxid.

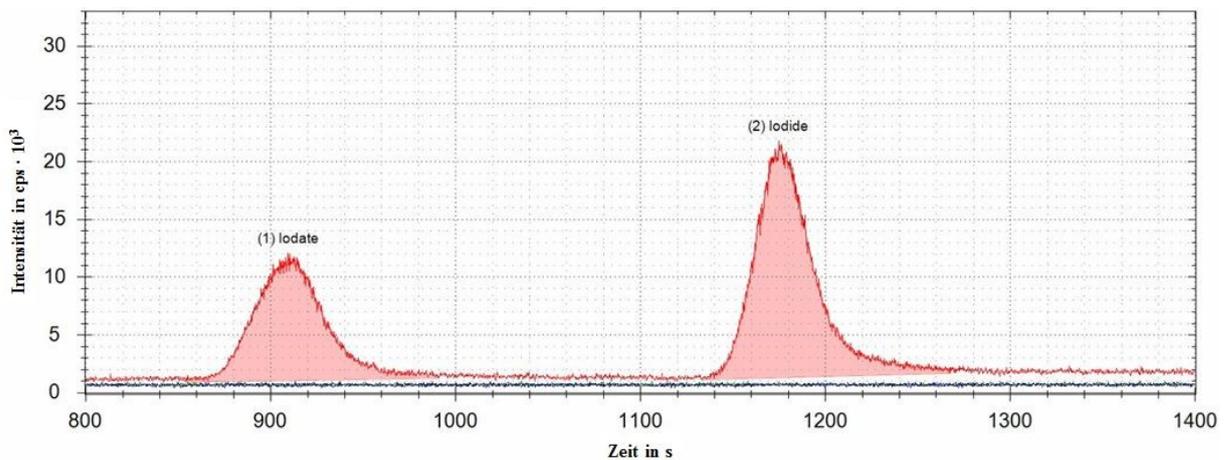


Abbildung 49: Chromatogramm nach der Oxidation von Iodid mit Calciumhypochlorit.

In den beiden Abbildungen ist klar erkennbar, dass der Peak nach der Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zwischen den Peaks von  $\text{IO}_3^-$  und  $\text{I}^-$  liegt. Angenommen wurde, dass das  $\text{I}^-$  lediglich zu einer Zwischenstufe oxidiert wurde, die möglicherweise Hypiodit ist, dessen Affinität zur Säule zwischen Iodat und Iodid liegen sollte. Daher war für die Oxidation des  $^{125}\text{I}^-$  das  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  das Mittel der Wahl.

Zur Herstellung des  $^{125}\text{I}\text{O}_3^-$  wurden zehn Milliliter einer  $^{125}\text{I}^-$  Lösung mit einer Aktivitätskonzentration von 530 MBq/L vorgelegt. Die Oxidation erfolgte mittels 0,034 g  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  mit einer Reaktionszeit von 24 Stunden auf einem automatischen Schüttler.

### 6.2.3 Probennahme und Trennung

Analog zum ersten Batch Experiment wurden wöchentlich je fünf Milliliter Probenlösung aus den Bechergläsern entnommen und in IC-Röhrchen gegeben.

Die gefüllten IC-Röhrchen wurden für die Trennung im automatischen Probengeber platziert. Zwei separate Schraubdeckelröhrchen fingen die Iodat- und Iodid-Fractionen getrennt auf. In Abbildung 50 ist das Auffangen der Fractionen schematisch dargestellt.

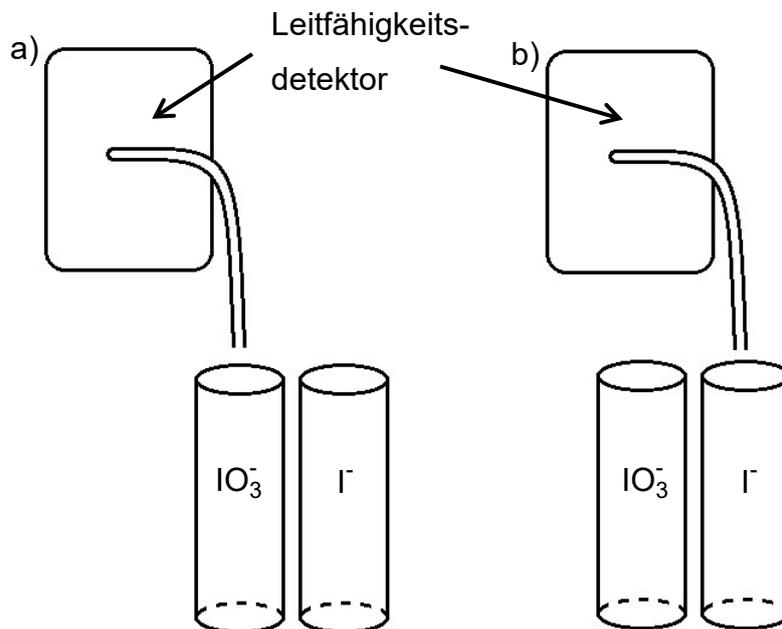


Abbildung 50: Auffangen der a) Iodat- und b) Iodid-Fractionen bei der präparativen Trennung durch die Ionenchromatographie.

Das Sammeln der  $\text{IO}_3^-$ -Fraktionen erfolgte in den ersten acht Minuten und das Sammeln der  $\text{I}^-$ -Fraktionen in den verbleibenden sechseinhalb Minuten jeder Trennung.

#### **6.2.4 Probenmessungen des zweiten Batch Experiments**

Nach der Trennung und dem Auffangen der Fraktionen kamen vorbereitete Petrischalen für die Messungen der Fraktionen zum Einsatz. Das Volumen der Fraktionen reichte aus um je zwei Petrischalen mit je einem Milliliter Proben zu füllen. Die Lösungen wurden mittels Eppendorfpipette auf die hineingelegten Aktivkohlefilter pipettiert. Nachdem Befüllen aller Petrischalen erfolgte das Versiegeln mit ihrem Deckel mittels PVC-Klebstoff. Die versiegelten Petrischalen mit den Proben wurden anschließend direkt in dem automatischen Probengeber des NaI-Detektors platziert und die Messung gestartet.

#### **6.2.5 Ergebnisse des zweiten Batch Experiments**

In Abbildung 51 bis Abbildung 54 sind die Zählraten der gemessenen Proben inklusive Ausgleichsfunktionen aus den Bechergläsern 2, 3, 4 und 5 dargestellt. Die Gläser 1 und 6 sind nicht dargestellt, da sie identisch in der Zusammensetzung mit den Gläsern 2 und 5 waren. Die Schwankungen in Glas 1 waren im Vergleich zu Glas 2 deutlich größer. Ein Vergleich der Zählraten ist im Anhang in Abschnitt 10.1 zu finden.

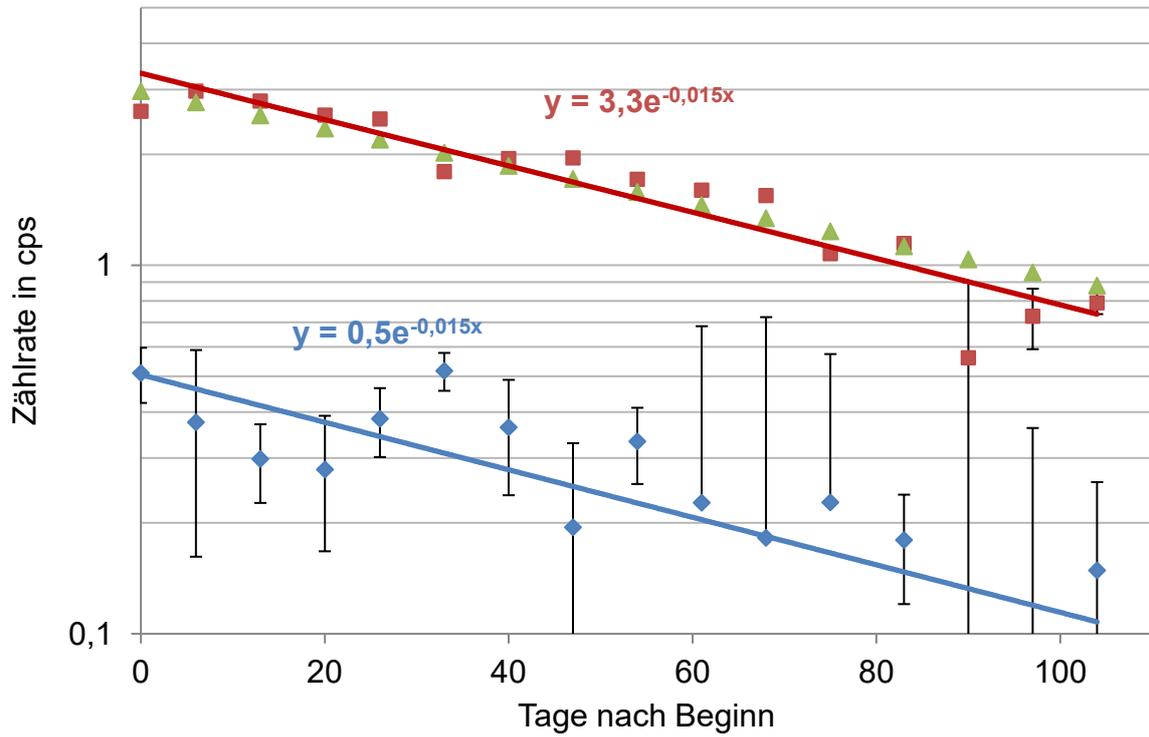


Abbildung 51: Zählraten Glas 2, synthetisches Meerwasser mit  $^{125}\text{I}^-$ -Zugabe. pH = 7,6 und Eh = 445,4 mV.  $\blacklozenge$   $^{125}\text{I}\text{O}_3^-$ ,  $\blacksquare$   $^{125}\text{I}^-$ ,  $\blacktriangle$   $^{125}\text{I}^-$  rechnerisch.

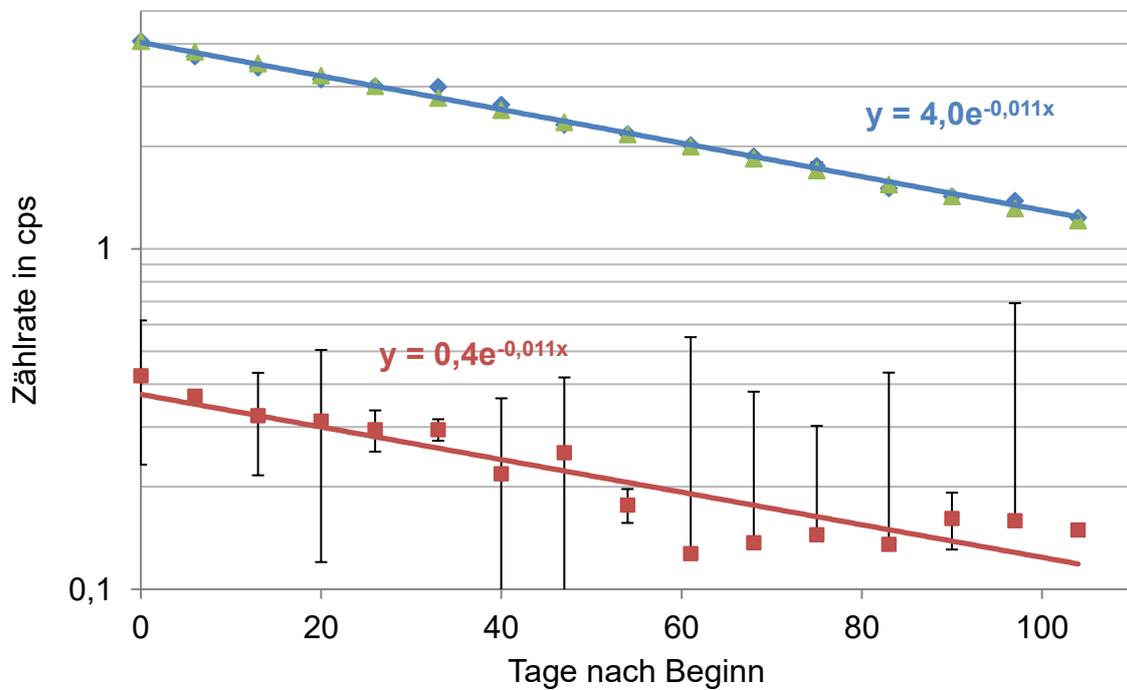


Abbildung 52: Zählraten Glas 3, synthetisches Meerwasser mit Benzoat-, Toluol-, Glucose- und  $^{125}\text{I}\text{O}_3^-$ -Zugabe. pH = 8,1 und Eh = 403,1 mV.  $\blacklozenge$   $^{125}\text{I}\text{O}_3^-$ ,  $\blacksquare$   $^{125}\text{I}^-$ ,  $\blacktriangle$   $^{125}\text{I}\text{O}_3^-$  rechnerisch.

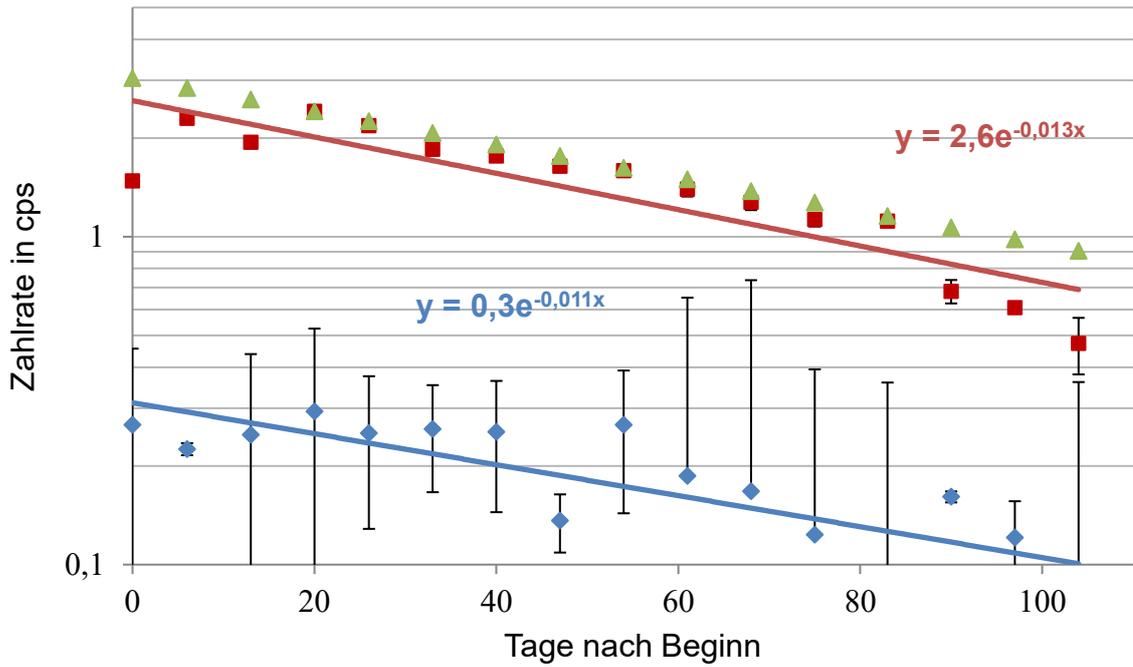


Abbildung 53: Zählraten Glas 4, synthetisches Meerwasser mit Benzoat-, Toluol-, Glucose- und  $^{125}\text{I}^-$ -Zugabe. pH = 7,7 und Eh = 414,7 mV.  $\blacklozenge$   $^{125}\text{IO}_3^-$ ,  $\blacksquare$   $^{125}\text{I}^-$ ,  $\blacktriangle$   $^{125}\text{I}^-$  rechnerisch.

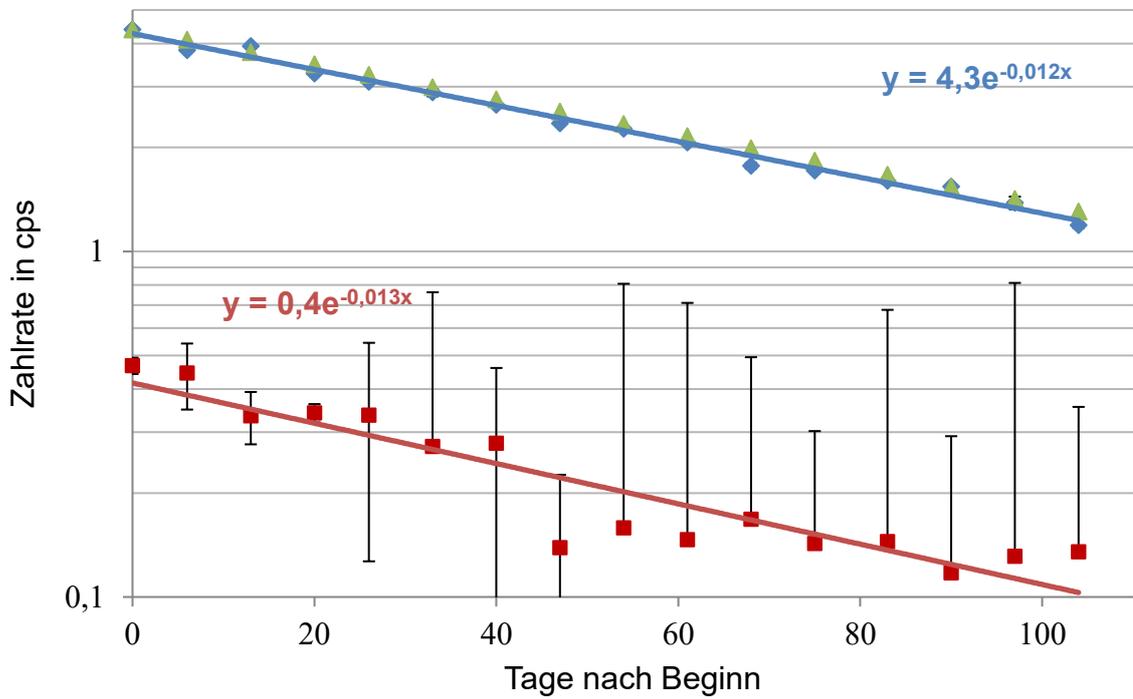


Abbildung 54: Zählraten Glas 5, synthetisches Meerwasser mit  $^{125}\text{IO}_3^-$ -Zugabe. pH = 8,2 und Eh = 401,5 mV.  $\blacklozenge$   $^{125}\text{IO}_3^-$ ,  $\blacksquare$   $^{125}\text{I}^-$ ,  $\blacktriangle$   $^{125}\text{IO}_3^-$  rechnerisch.

Bei der Betrachtung der Messungen von  $^{125}\text{IO}_3^-$  fällt auf, dass die Abnahme der Zählraten dem berechneten Verlauf entspricht. Beim  $^{125}\text{I}^-$  hingegen sind Abweichungen zu den berechneten Werten erkennbar. Bei Glas 2 sind Schwankungen zu beobachten, während im Glas 4 die Zählraten der ersten drei Messung zu gering ausfielen, bevor sie ab der vierten Messung den berechneten Werten entsprachen. Vor allem weichen die ersten drei und die letzten drei Messwerte in den Gläsern zwei und vier von den theoretischen Messwerten ab. Dadurch ergeben sich Ausgleichsfunktionen, die rechnerisch effektive Halbwertszeiten ergeben, die unter dem Wert der Halbwertszeit von  $^{125}\text{I}$  liegen. Ohne Berücksichtigung der ersten und letzten drei Messwerte ergeben sich jedoch effektive Halbwertszeiten, die der tatsächlichen Halbwertszeit von  $^{125}\text{I}$  entsprechen. In Abbildung 55 und Abbildung 56 sind die Zählraten und die Ausgleichsfunktionen der Gläser zwei und vier exklusive der ersten und letzten drei Messwerte dargestellt.

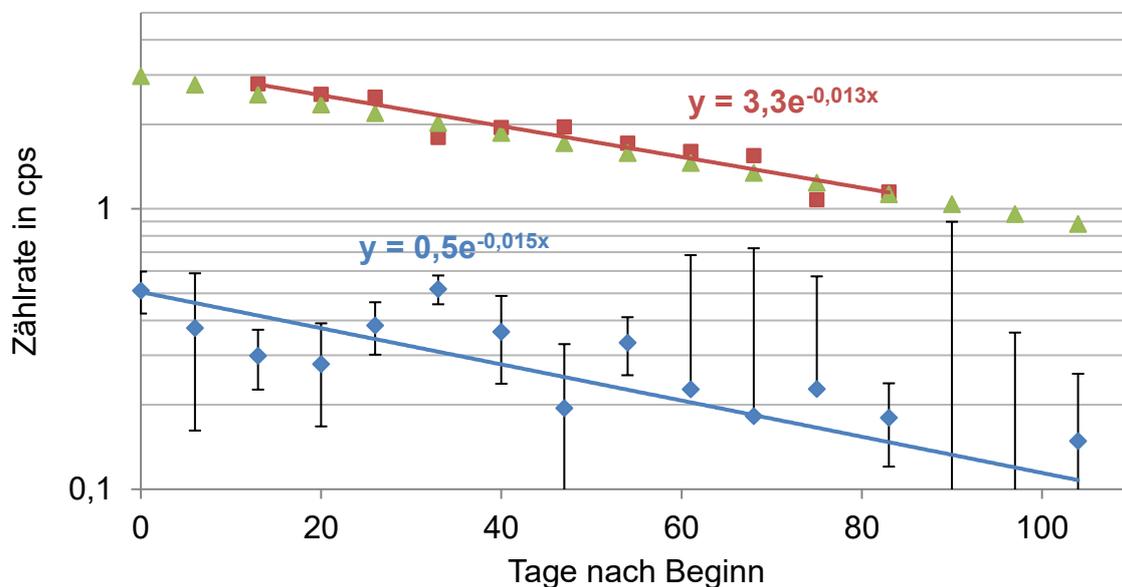


Abbildung 55: Zählraten des  $^{125}\text{I}^-$  aus Glas 2 exklusive der ersten zwei und der letzten drei Messpunkte aus der Abbildung 51 und der entsprechenden Ausgleichsfunktionen.

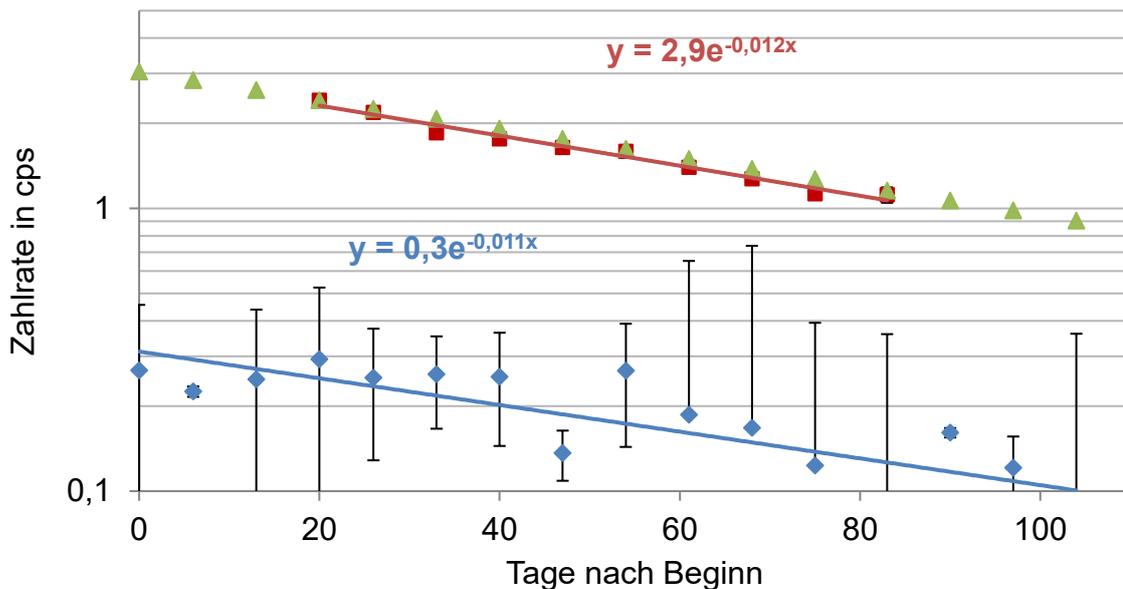


Abbildung 56: Zählraten des  $^{125}\text{I}^-$  aus Glas 4 exklusive der ersten drei und der letzten drei Messpunkte aus der Abbildung 53 und der entsprechenden Ausgleichfunktionen.

Zusammenfassend folgt die Abnahme dem Zerfall von  $^{125}\text{I}$ . Es zeigte sich, dass die Zugabe von Glucose, Benzoat und Toluol keinen Einfluss auf das Verhalten des Iodats hatte. Insgesamt waren die Messwerte des Iodats relativ stabiler und verliefen nahezu exakt auf der berechneten Kurve. Das Iodid unterlag sowohl bei Anwesenheit als auch bei Abwesenheit von Glucose, Benzoat und Toluol größeren Schwankungen in den Messpunkten. Vor allem die drei ersten und die drei letzten Messwerte von Glas 4 zeigen deutliche Abweichungen. Auch in Glas 2 zeigten sich bei den Messwerten des Iodids leichte Schwankungen.

Daraus kann geschlossen werden, dass eine stärkere Wechselwirkung und damit ein stärkerer Einfluss der Matrix auf das Iodid besteht. Die Schwankungen der Messwerte spiegeln sich auch in der Iodat-Konzentration wider. Das ist ein Hinweis auf einen Speziationswechsel. Möglich wäre eine Komproportionierung von Iodat und Iodid zu Iod, wobei diese Reaktion hauptsächlich in saurem Milieu abläuft [91, 92]. In diesem Versuch lagen die pH-Werte jedoch im basischen Bereich (bei pH 8). Da ein Verlust an Iodid nicht nachweisbar war, ist es wahrscheinlicher, dass

das Iodid reversibel an den Wandungen der Bechergläser bzw. an Matrixmolekülen adsorbiert bzw. gebunden wird. Damit wären die zu niedrigen Messwerte erklärbar.

Die Messungen zeigten jedoch geringere Startaktivitätskonzentrationen beim  $^{125}\text{I}^-$  im Vergleich zum  $^{125}\text{IO}_3^-$ , obwohl die Konzentrationen an  $^{125}\text{I}$  in den zugebenen Lösungen identisch waren. Falls eine Komproportionierung vorlag, dann wäre diese im Experiment nur bei der Messung der Gläser mit radioaktivem Iodid zu sehen. Das liegt daran, dass die Lösung nach der Probennahme mittels IC getrennt wurde, wobei in den ersten acht Minuten der Trennung die Iodat-Fraktion aufgefangen wurde und die folgenden 6,5 Minuten die Iodid-Fraktion. Das bedeutet, wenn radioaktives Iodid oxidiert wird, dann sinkt die Retardation auf der Säule und dieses Iod wird in der Iodat-Fraktion aufgefangen. Bei Reduktion von radioaktivem Iodat zu elementarem Iod ändert sich auch die Retardation, jedoch bleibt das Iod in der Iodat-Fraktion enthalten. Daher wären keine Schwankungen in den Gläsern mit radioaktivem Iodat zu sehen.

## 7 Ergebnisse

### 7.1 Gesamtgehalt an I-127 in den Proben La Hague 2016 und DK 2014

Die Proben wurden auf den Gesamtgehalt an Iod untersucht. Anschließend wurden die Proben zur AMS Messung in Zürich vorbereitet. Durch ICP-MS Messungen wurden die  $^{127}\text{I}$ -Gehalte der Wasserproben erhalten und in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: I-127-Gehalte der Wasserproben von Mai 2016 mit Probennummern und Ortsnamen.

Proben- nummer	Probeort	$^{127}\text{I}$ in $\mu\text{g}/\text{kg}$	+/- $^{127}\text{I}$ in $\mu\text{g}/\text{kg}$	+/- $^{127}\text{I}$ in %
1	Anse des Moulinets	52,7	3,9	7
2	Port du Hable	50,7	4,2	8
3	Port du Hable	45,0	4,1	9
4	Anse de Sciotot	46,3	3,9	8
5	Diélette	49,1	3,7	8
6	Biville Dünen	37,8	0,9	2
7	Baie d'Ecalgrain	42,1	1,1	3
8	Port Racin	50,2	4,2	8
9	Utah Beach	37,2	0,8	2
10	Le Touquet Paris Plage	36,6	1,2	3
DK 2014	Westküste Dänemark	23,5	1,0	4

Die Gesamtiodgehalte lagen zwischen 23 und 53  $\mu\text{g}/\text{kg}$  mit Standardabweichungen zwischen zwei und neun Prozent.

## 7.2 Gesamtgehalt an I-129 in den Proben La Hague 2016 und DK 2014

Parallel zur Quantifizierung des  $^{127}\text{I}$  wurden die Proben zur Messung des Isotopenverhältnisses  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  nach Zürich geschickt. Die Isotopenverhältnisse wurden dort mittels AMS gemessen. Tabelle 10 zeigt die Verhältnisse und die, mit Hilfe der  $^{127}\text{I}$ -Konzentrationen, errechneten  $^{129}\text{I}$ -Gehalte der Proben aus La Hague und zum Vergleich die Probe von der dänischen Westküste.

Tabelle 10: Isotopenverhältnisse I-129/I-127 und die berechneten I-129-Konzentrationen in den Proben. Fett gedruckt: Probennahmeorte liegen westlich bzw. südlich von La Hague. Die übrigen Probennahmeorte liegen nördlich bzw. östlich von La Hague.

Probennummer	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	+/- $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	$^{129}\text{I}$ in g/kg	+/- $^{129}\text{I}$ in g/kg
1	<b><math>6,04 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>4,37 \cdot 10^{-7}</math></b>	<b><math>3,23 \cdot 10^{-10}</math></b>	<b><math>6,03 \cdot 10^{-12}</math></b>
2	$2,92 \cdot 10^{-6}$	$2,40 \cdot 10^{-7}$	$1,50 \cdot 10^{-10}$	$2,82 \cdot 10^{-12}$
3	$3,32 \cdot 10^{-6}$	$3,05 \cdot 10^{-7}$	$1,52 \cdot 10^{-10}$	$2,85 \cdot 10^{-12}$
4	<b><math>6,32 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>5,19 \cdot 10^{-7}</math></b>	<b><math>2,97 \cdot 10^{-10}</math></b>	<b><math>5,55 \cdot 10^{-12}</math></b>
5	<b><math>5,51 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>4,53 \cdot 10^{-7}</math></b>	<b><math>2,75 \cdot 10^{-10}</math></b>	<b><math>5,13 \cdot 10^{-12}</math></b>
6	<b><math>7,63 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>2,09 \cdot 10^{-7}</math></b>	<b><math>2,93 \cdot 10^{-10}</math></b>	<b><math>5,47 \cdot 10^{-12}</math></b>
7	<b><math>8,18 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b><math>2,89 \cdot 10^{-7}</math></b>	<b><math>3,50 \cdot 10^{-10}</math></b>	<b><math>6,52 \cdot 10^{-12}</math></b>
8	$3,14 \cdot 10^{-6}$	$2,58 \cdot 10^{-7}$	$1,60 \cdot 10^{-10}$	$3,01 \cdot 10^{-12}$
9	$3,12 \cdot 10^{-6}$	$8,57 \cdot 10^{-8}$	$1,18 \cdot 10^{-10}$	$2,22 \cdot 10^{-12}$
10	$2,71 \cdot 10^{-6}$	$9,60 \cdot 10^{-8}$	$1,01 \cdot 10^{-10}$	$1,90 \cdot 10^{-12}$
DK 2014	$1,49 \cdot 10^{-6}$	$6,58 \cdot 10^{-8}$	$3,56 \cdot 10^{-11}$	$6,63 \cdot 10^{-13}$

Die Proben 1,4,5,6 und 7 weisen einen  $^{129}\text{I}$ -Gehalt im Bereich von  $2,75 \cdot 10^{-10}$  bis  $3,50 \cdot 10^{-10}$  g/kg auf, während die Proben 2, 3, 8, 9 und 10  $^{129}\text{I}$ -Gehalte zwischen  $1,01 \cdot 10^{-10}$  und  $1,60 \cdot 10^{-10}$  g/kg zeigen. Die Probe DK 2014, die am weitesten entfernt entnommen wurde, liegt mit einem  $^{129}\text{I}$ -Gehalt von  $3,56 \cdot 10^{-11}$  eine Größenordnung niedriger als die erstgenannten Proben. Anhand der  $^{129}\text{I}$ -Konzentration und der Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ließen sich die Proben in zwei Cluster aufteilen. Diese unterscheiden sich in der Lage der Probenentnahmestellen. Eine Gruppe wurde westlich bzw. südlich von La Hague entnommen, die andere nördlich bzw. östlich von La Hague. In Abbildung 57 sind die Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  gegen die  $^{129}\text{I}$ -Gehalte der Proben aufgetragen.

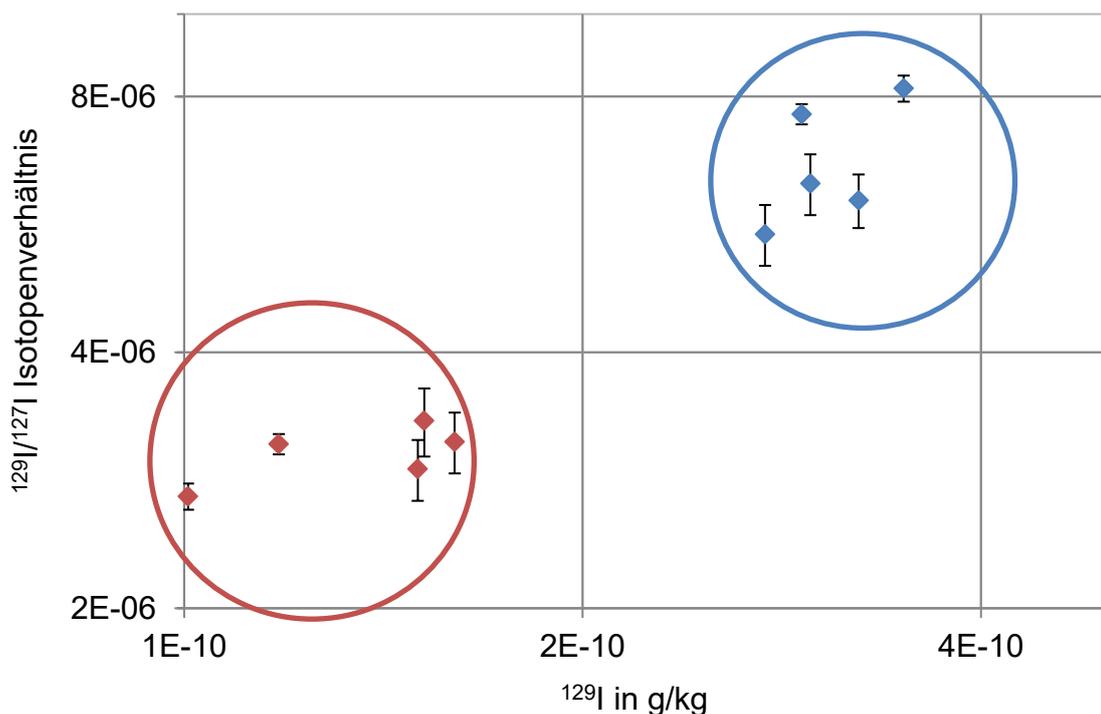


Abbildung 57: Auftragung der Isotopenverhältnisse I-129/I-127 gegen die I-129-Gehalte für eine Clusteranalyse der Wasserproben. ♦: Probenstellen 1,4,5,6 und 7 liegen südlich bzw. westlich von La Hague, ◆: Probenstellen 2,3,8,9 und 10 liegen nördlich bzw. östlich von La Hague.

Im Vergleich zu  $^{129}\text{I}$ -Gehalten in der Nordsee und Deutschland enthalten die Proben 1 - 10 deutlich höhere  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse und  $^{129}\text{I}$ -Konzentrationen, wäh-

rend die Probe DK 2014 bei den Verhältnissen und den Konzentrationen im Bereich der Nordseeproben [22] liegt. In Abbildung 58 sind die Isotopenverhältnisse aus verschiedenen Regionen Deutschlands zum Vergleich mit den Proben aus La Hague und Dänemark aufgetragen.

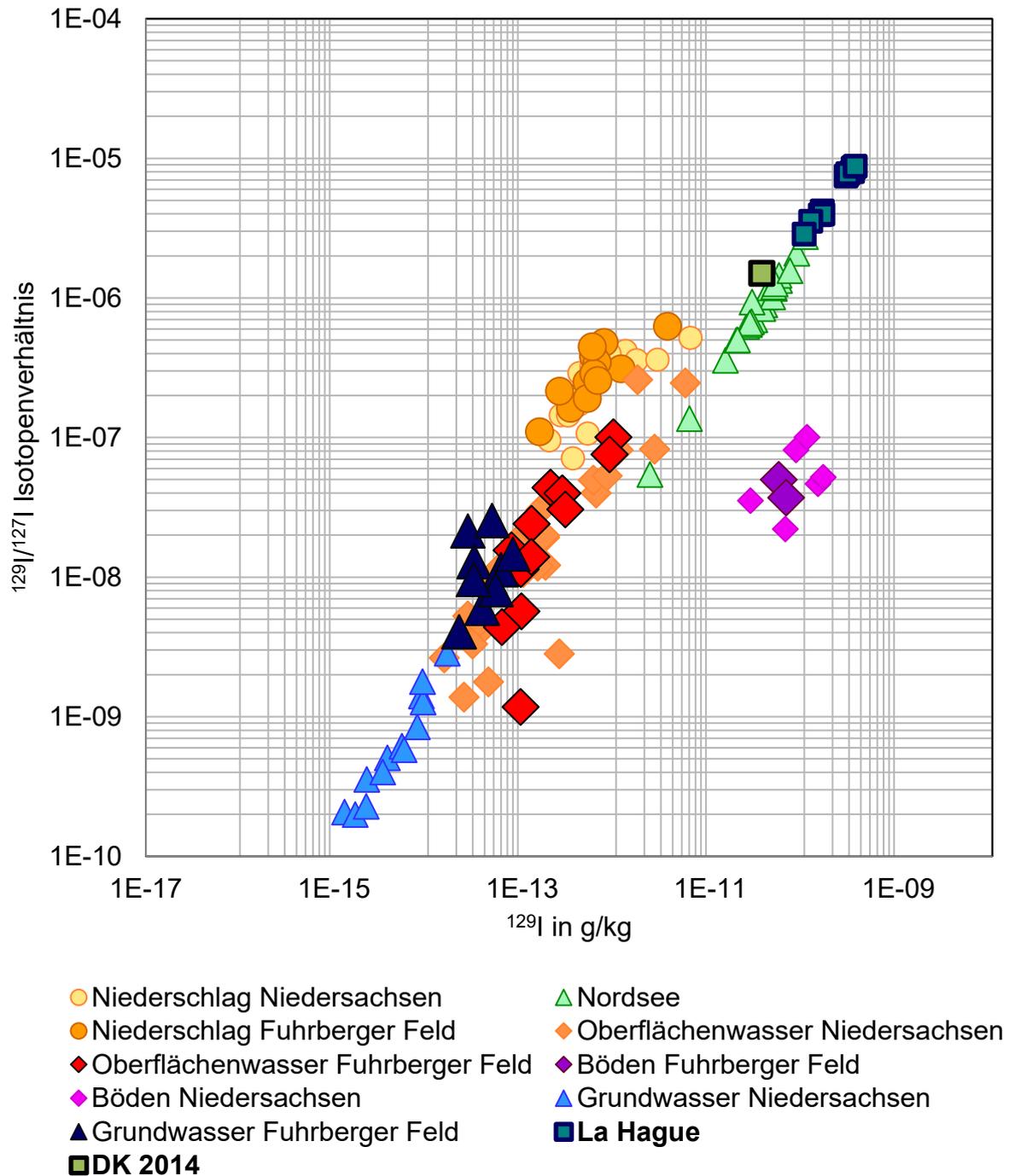


Abbildung 58: Auftragung des Isotopenverhältnisses I-129/I-127 gegen die I-129-Gehalte zum Vergleich der La Hague Proben und der DK 2014 Probe mit Proben aus Niedersachsen aus Osman et. al. [22].

Die Gesamtgehalte an  $^{129}\text{I}$  in den Proben aus La Hague sind, wie angenommen, eine Größenordnung höher als die Gehalte der Vergleichsproben aus der Nordsee. Die Probe DK 2014 entspricht den Messwerten aus der Nordsee. Insgesamt fügen sich die Messwerte in die Nordseekonzentrationen ein. Der Grund für die deutlich höheren Werte ist die Nähe der Probenentnahmeorte und die damit verbundene geringere Verdünnung.

Ein Vergleich der Messwerte mit Messungen von Hou et. al. [17] in Tabelle 11 zeigt beim Gesamtgehalt des  $^{129}\text{I}$  Unterschiede von etwa einer Größenordnung. Die Konzentration an  $^{129}\text{I}$  in der Probe DK 2014 liegt mit  $3,56 \cdot 10^{-11}$  g/kg zwischen den Proben Hou 35 und Hou 38. Mit den Probenentnahmeorten in Abbildung 59 zeigt sich eine Verdünnung der  $^{129}\text{I}$ -Konzentration von Süden nach Norden an Dänemarks Westküste.

**Tabelle 11: Gesamtgehalte an I-129 in den Proben von Hou et. al. [17].**

Probe	$^{129}\text{I}$ in g/kg
Hou 1	$5,57 \cdot 10^{-13}$
Hou 2	$2,38 \cdot 10^{-12}$
Hou 3	$3,05 \cdot 10^{-11}$
Hou 4	$8,17 \cdot 10^{-11}$
Hou 5	$5,57 \cdot 10^{-11}$
Hou 6	$6,61 \cdot 10^{-11}$
Hou 35	$4,77 \cdot 10^{-11}$
Hou 38	$1,00 \cdot 10^{-11}$

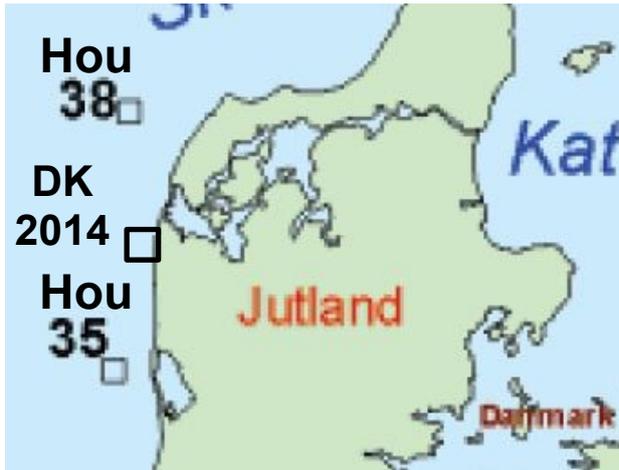


Abbildung 59: Probenentnahmeorte an der Westküste Dänemarks [17].

### 7.3 IC-ICP-MS Messungen der Proben La Hague 2016 und DK 2014

Mittels Kopplung IC-ICP-MS wurde Iodat und Iodid in den Wasserproben quantifiziert.

#### 7.3.1 Iodat- und Iodid-Gehalte des I-127 in den Proben La Hague 2016 und DK 2014

Mittels Kopplung IC-ICP-MS wurden die  $^{127}\text{IO}_3^-$ - und  $^{127}\text{I}^-$ -Gehalte bestimmt. In Abbildung 60 ist ein Chromatogramm einer Probe gezeigt.

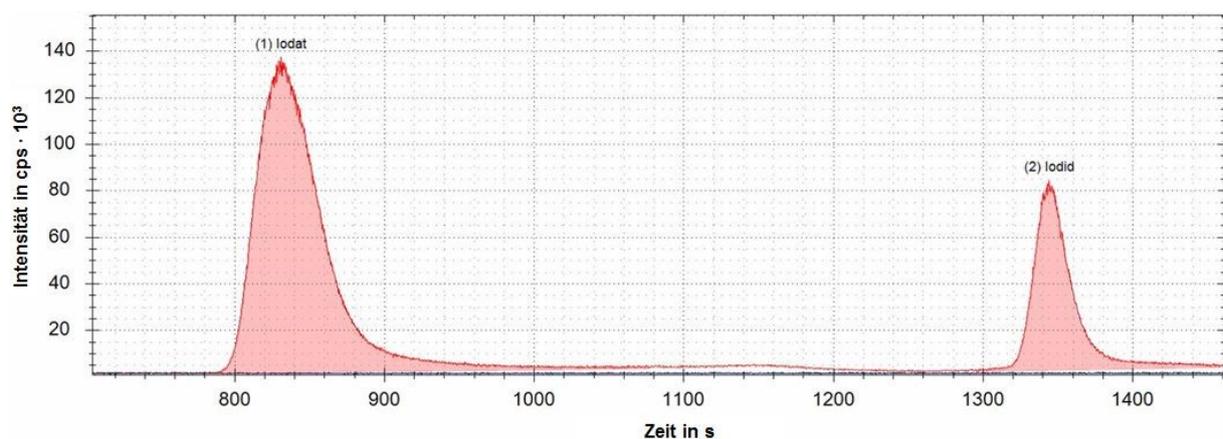


Abbildung 60: Chromatogramm der Probe La Hague 3. Die MS Messung wurde 2 Minuten nach dem Start der IC gestartet, sodass sich eine zeitliche Verschiebung des Iodid-Peaks im Vergleich zum Chromatogramm in Abbildung 25 ergibt, siehe auch den Absatz „Einfluss von Fremdionen auf die Messsignale“ ab Seite 53.

Die, aus den ausgewerteten Peakflächen berechneten, Konzentrationen in den Wasserproben La Hague 1 bis La Hague 10 und DK 2014 sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

**Tabelle 12: Massenanteil des Iods aus den Spezies Iodat und Iodid in den Wasserproben. Fett gedruckt: Probennahmeorte liegen westlich bzw. südlich von La Hague. Die übrigen Probennahmeorte liegen nördlich bzw. östlich von La Hague.**

Proben- nummer	$^{127}\text{IO}_3^-$ in $\mu\text{g}/\text{kg}^*$	+/- $^{127}\text{IO}_3^-$ in $\mu\text{g}/\text{kg}^*$	$^{127}\text{I}^-$ in $\mu\text{g}/\text{kg}$	+/- $^{127}\text{I}^-$ in $\mu\text{g}/\text{kg}$
<b>1</b>	<b>38,6</b>	<b>0,4</b>	<b>8,3</b>	<b>0,1</b>
2	39,9	0,3	8,0	0,1
3	37,8	0,1	12,2	0,1
<b>4</b>	<b>27,9</b>	<b>0,1</b>	<b>10,4</b>	<b>0,1</b>
<b>5</b>	<b>33,8</b>	<b>0,1</b>	<b>6,2</b>	<b>0,1</b>
<b>6</b>	<b>28,0</b>	<b>0,2</b>	<b>9,8</b>	<b>0,1</b>
<b>7</b>	<b>34,6</b>	<b>0,3</b>	<b>4,7</b>	<b>0,1</b>
8	38,3	0,2	7,6	0,1
9	21,4	0,1	5,8	0,1
10	16,7	0,1	4,2	0,1
DK 2014	12,6	0,1	2,1	0,1

\*Massenanteil des Iods aus dem Iodat.

### 7.3.2 Iodat- und Iodid-Gehalte des I-129 in den Proben La Hague 2016 und DK 2014

Parallel wurden Proben mittels IC getrennt. Die Fraktionen wurden für die AMS Messung in Zürich vorbereitet. In Tabelle 13 sind die, aus den Werten der Tabelle

12, berechneten  $^{129}\text{I}$ -Gehalte in den Fraktionen zusammengefasst. Zum Vergleich sind die Messwerte von Hou et. al. [17] in Tabelle 14 aufgeführt.

**Tabelle 13: I-129-Gehalte in den Iodat- und Iodidfraktionen. Fett gedruckt: Probennahmeorte liegen westlich bzw. südlich von La Hague. Die übrigen Probennahmeorte liegen nördlich bzw. östlich von La Hague.**

Probe	$^{129}\text{IO}_3^-$ in g/kg*	+/- $^{129}\text{IO}_3^-$ in g/kg*	$^{129}\text{I}^-$ in g/kg	+/- $^{129}\text{I}^-$ in g/kg
<b>1</b>	<b><math>1,35 \cdot 10^{-10}</math></b>	<b><math>2,48 \cdot 10^{-12}</math></b>	<b><math>6,90 \cdot 10^{-11}</math></b>	<b><math>7,91 \cdot 10^{-13}</math></b>
2	$6,30 \cdot 10^{-11}$	$1,18 \cdot 10^{-12}$	$2,72 \cdot 10^{-11}$	$3,31 \cdot 10^{-13}$
3	$3,06 \cdot 10^{-11}$	$5,86 \cdot 10^{-13}$	$6,83 \cdot 10^{-12}$	$1,46 \cdot 10^{-13}$
<b>4</b>	<b><math>1,13 \cdot 10^{-10}</math></b>	<b><math>2,09 \cdot 10^{-12}</math></b>	<b><math>3,55 \cdot 10^{-11}</math></b>	<b><math>4,20 \cdot 10^{-13}</math></b>
<b>5</b>	<b><math>3,86 \cdot 10^{-11}</math></b>	<b><math>7,32 \cdot 10^{-13}</math></b>	<b><math>1,05 \cdot 10^{-11}</math></b>	<b><math>1,72 \cdot 10^{-13}</math></b>
<b>6</b>	<b><math>8,46 \cdot 10^{-11}</math></b>	<b><math>1,57 \cdot 10^{-12}</math></b>	<b><math>3,89 \cdot 10^{-11}</math></b>	<b><math>4,57 \cdot 10^{-13}</math></b>
<b>7</b>	<b><math>2,22 \cdot 10^{-11}</math></b>	<b><math>4,35 \cdot 10^{-13}</math></b>	<b><math>6,07 \cdot 10^{-12}</math></b>	<b><math>1,41 \cdot 10^{-13}</math></b>
8	$7,18 \cdot 10^{-11}$	$1,34 \cdot 10^{-12}$	$3,40 \cdot 10^{-11}$	$4,04 \cdot 10^{-13}$
9	$2,59 \cdot 10^{-11}$	$5,00 \cdot 10^{-13}$	$1,84 \cdot 10^{-11}$	$2,42 \cdot 10^{-13}$
10	$3,43 \cdot 10^{-11}$	$6,52 \cdot 10^{-13}$	$3,35 \cdot 10^{-11}$	$3,99 \cdot 10^{-13}$
DK 2014	$2,13 \cdot 10^{-11}$	$4,10 \cdot 10^{-13}$	$1,54 \cdot 10^{-11}$	$1,86 \cdot 10^{-13}$

\*Massenanteil des Iods aus dem Iodat.

**Tabelle 14: I-129-Gehalte in Iodat und Iodid in Proben aus dem Ärmelkanal von Hou et. al. [17] umgerechnet auf g/kg.**

Probennummer	$^{129}\text{IO}_3^-$ in g/kg*	$^{129}\text{I}^-$ in g/kg
Hou 1	$3,00 \cdot 10^{-13}$	$2,57 \cdot 10^{-13}$
Hou 2	$1,58 \cdot 10^{-12}$	$8,13 \cdot 10^{-13}$

Probennummer	$^{129}\text{IO}_3^-$ in g/kg*	$^{129}\text{I}^-$ in g/kg
Hou 3	$1,94 \cdot 10^{-11}$	$1,14 \cdot 10^{-11}$
Hou 4	$4,86 \cdot 10^{-11}$	$3,75 \cdot 10^{-11}$
Hou 5	$3,42 \cdot 10^{-11}$	$2,42 \cdot 10^{-11}$
Hou 6	$4,23 \cdot 10^{-11}$	$2,38 \cdot 10^{-11}$
Hou 35	$2,39 \cdot 10^{-11}$	$2,10 \cdot 10^{-11}$
Hou 38	$4,71 \cdot 10^{-12}$	$5,29 \cdot 10^{-11}$

\*Massenanteil des Iods aus dem Iodat.

Der Vergleich mit den Ergebnissen von Hou zeigt eine Übereinstimmung in den Größenordnungen der  $^{129}\text{I}$ -Gehalte der Iodat- und Iodidfraktionen. Es bestätigt sich auch die Annahme, dass die Quelle des  $^{129}\text{I}$  in der Nordsee die Aufbereitungsanlage von La Hague ist. Die Messpunkte Hou 1 und Hou 2 zeigen einen um zwei Größenordnungen niedrigeren Gehalt an  $^{129}\text{I}$  als die Proben Hou 3 bis Hou 5. In Abbildung 61 sind die Probenentnahmestellen Hou 1 bis Hou 6, Hou 35 und Hou 38 von Hou et. al. im Ärmelkanal eingezeichnet.



Abbildung 61: Ausschnitte der Probenentnahmestellen von Hou et. al. im Ärmelkanal und der Westküste Dänemarks [17].

### 7.3.3 Iodat/Iodid-Verhältnisse der Iodisotope

Die Iodat/Iodid-Verhältnisse sind in Tabelle 15 zusammengefasst, wobei die fett markierten Proben westlich bzw. südlich von La Hague und die übrigen nördlich bzw. östlich von La Hague bzw. die Probe DK 2014 an der dänischen Küste entnommen wurden.

**Tabelle 15: Iodat/Iodid-Verhältnisse der Iodisotope I-127 und I-129. Fett gedruckt: Probennahmeorte liegen westlich bzw. südlich von La Hague. Die übrigen Probennahmeorte liegen nördlich bzw. östlich von La Hague.**

Probe	$^{127}\text{IO}_3^- / ^{127}\text{I}^-$	+/- $^{127}\text{IO}_3^- / ^{127}\text{I}^-$	$^{129}\text{IO}_3^- / ^{129}\text{I}^-$	+/- $^{129}\text{IO}_3^- / ^{129}\text{I}^-$
<b>1</b>	<b>4,66</b>	<b>0,02</b>	<b>1,95</b>	<b>0,03</b>
2	4,96	0,03	2,32	0,03
3	3,10	0,02	4,49	0,04
<b>4</b>	<b>2,69</b>	<b>0,02</b>	<b>3,19</b>	<b>0,03</b>
<b>5</b>	<b>5,47</b>	<b>0,03</b>	<b>3,67</b>	<b>0,03</b>
<b>6</b>	<b>2,85</b>	<b>0,03</b>	<b>2,18</b>	<b>0,03</b>
<b>7</b>	<b>7,39</b>	<b>0,03</b>	<b>3,66</b>	<b>0,04</b>
8	5,03	0,03	2,11	0,03
9	3,68	0,03	1,41	0,03
10	4,03	0,04	1,02	0,03
DK 2014	6,00	0,05	1,38	0,03
Mittelwert	4,53	0,03	2,49	0,03

Iodat/Iodid-Verhältnisse der Isotope  $^{127}\text{I}$  und  $^{129}\text{I}$  wurden in Abbildung 62 gegeneinander aufgetragen. Auf den ersten Blick ergibt sich kein ersichtlicher Trend in den Messpunkten. Durch Einfügen einer Ausgleichsfunktion ergibt sich eine Ge-

rade mit einer geringen Steigung von 0,04. Es gibt sowohl Proben, die ein höheres Iodat/Iodid-Verhältnis des  $^{129}\text{I}$  aufweisen, als auch den umgekehrten Fall, in dem das Verhältnis des  $^{127}\text{I}$  höher ist. Die größere Entfernung der Proben zur Aufbereitungsanlage zeigt sich im Absinken der Iodat/Iodid-Verhältnisse des  $^{129}\text{I}$ . Die Proben 9, 10 und DK 2014 liegen bei einem Wert von ca. 1, während die übrigen Proben aus der direkten Umgebung von La Hague bei Werten zwischen 2 und 5 liegen.

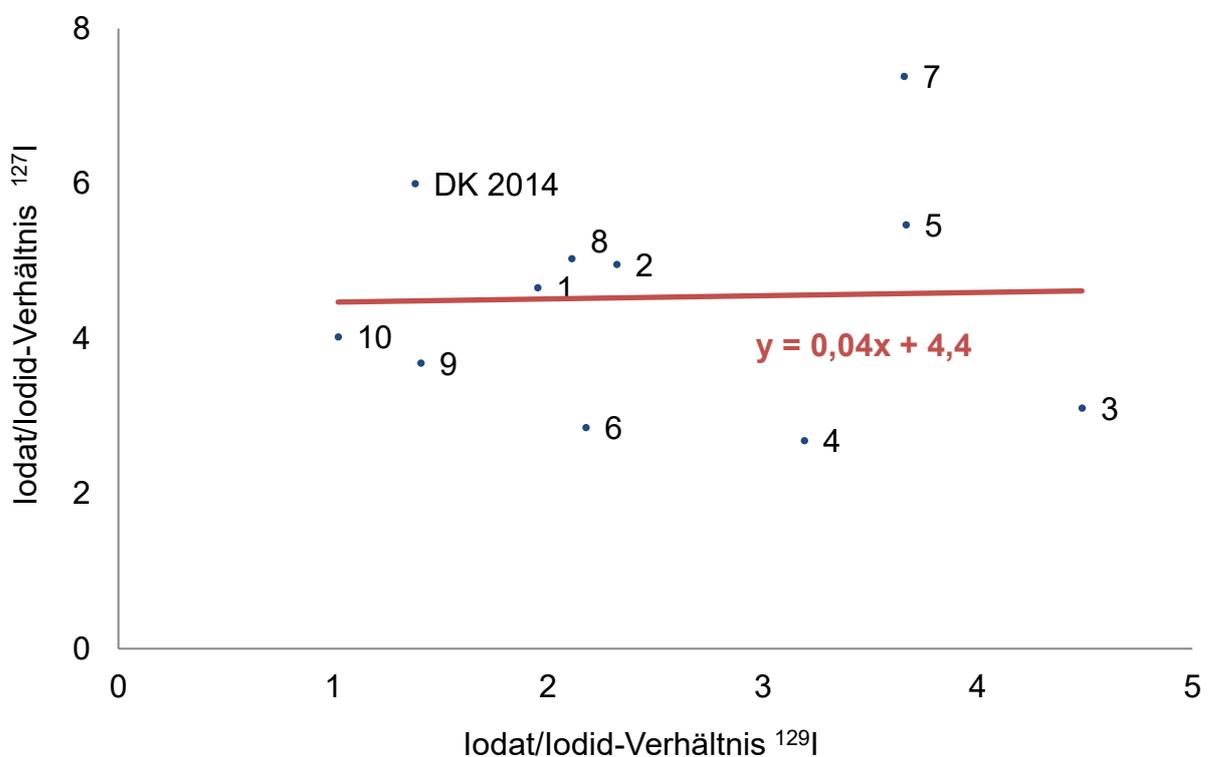


Abbildung 62: Auftragung der Iodat/Iodid-Verhältnisse des I-127 gegen die des I-129 der Wasserproben La Hague 1 - 10 und DK 2014.

Die Messwerte für die Iodat/Iodid-Verhältnisse beider Isotope zeigen eine vergleichbare Variation in den untersuchten Proben, wobei die Verhältnisse des  $^{129}\text{I}$  mit einem Mittelwert von 2,5 kleiner sind als die des  $^{127}\text{I}$  mit einem Mittelwert von 4,5. Diese Werte unterscheiden sich von den Ergebnissen von Hou et. al. [17], die einen größeren Mittelwert in den  $^{127}\text{IO}_3^-/^{127}\text{I}^-$ -Verhältnissen und einen kleineren

Mittelwert in den  $^{129}\text{IO}_3^-/^{129}\text{I}^-$ -Verhältnissen zeigen. Diese sind in Tabelle 16 dargestellt.

**Tabelle 16: Iodat/Iodid-Verhältnisse der Iodisotope I-127 und I-129 in den Proben von Hou et. al. [17].**

Probe	$^{127}\text{IO}_3^-/^{127}\text{I}^-$	$^{129}\text{IO}_3^-/^{129}\text{I}^-$
Hou 1	7,23	1,17
Hou 2	4,61	1,95
Hou 3	4,29	1,70
Hou 4	9,28	1,30
Hou 5	3,52	1,42
Hou 6	4,63	1,78
Hou 35	2,00	1,14
Hou 38	3,41	0,89
Mittelwert	4,87	1,42

Die Messwerte dieser Arbeit implizieren, dass sich das  $^{129}\text{I}$  vergleichbar zum  $^{127}\text{I}$  verhält und sich auf die Hauptspezies Iodat und Iodid verteilt. Sowohl die Messwerte von Hou et. al. als auch die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen sinkende  $^{129}\text{IO}_3^-/^{129}\text{I}^-$ -Verhältnisse mit größerer Entfernung zu La Hague, während die  $^{127}\text{IO}_3^-/^{127}\text{I}^-$ -Verhältnisse keine Korrelation zur Entfernung ausweisen.

#### 7.4 Batch Experiment mit unterschiedlichen Lösungen

Das erste Batch Experiment zeigte den Vergleich des Verhaltens von radioaktivem  $^{125}\text{I}$  in deionisiertem Wasser und in synthetischem Meerwasser. Die Konzentrationsverläufe zeigten einen kontinuierlichen Verlust an  $^{125}\text{I}$  aus dem deionisierten Wasser. Dieser Verlust spiegelte sich in der effektiven Halbwertszeit

wider. Diese lag bei einem Wert von 51 Tagen. Aus dem synthetischen Meerwasser konnte kein Verlust an  $^{125}\text{I}$  festgestellt werden. Die errechnete effektive Halbwertszeit betrug 60,8 Tage und wich damit nur um 2,3 % vom Literaturwert der Halbwertszeit des  $^{125}\text{I}$  ab. Der Verlust an  $^{125}\text{I}$  konnte in den Aktivkohlefiltern der Abdeckung wiedergefunden werden. Damit wurde erwiesen, dass  $^{125}\text{I}$  aus deionisiertem Wasser kontinuierlich entweicht, während die Konzentration in synthetischem Meerwasser konstant bleibt.

## 7.5 Batch Experiment mit unterschiedlichen Spezies

Das zweite Batch Experiment verglich zum einen das Verhalten von den  $^{125}\text{I}$ -Spezies Iodat und Iodid in synthetischem Meerwasser und zum anderen wurde das Verhalten von  $^{125}\text{IO}_3^-$  und  $^{125}\text{I}^-$  in Anwesenheit von Toluol, Benzoat und Glucose untersucht. Die Messungen zeigten bei  $^{125}\text{IO}_3^-$  stabile Verläufe und keinen Verlust an  $^{125}\text{I}^-$ . Aus den Ausgleichsfunktionen konnten effektive Halbwertszeiten berechnet werden, die beim Iodat dem Literaturwert der Halbwertszeit des  $^{125}\text{I}$  entsprachen. Die Signale des  $^{125}\text{I}^-$  zeigten bei den Messungen größere Schwankungen als die Signale des  $^{125}\text{IO}_3^-$ . Vor allem die ersten drei und die letzten drei Messpunkte zeigten zu niedrige Messwerte. Das deutet darauf hin, dass Iodid einer größeren Wechselwirkung mit Liganden, der Lösung und den Wandungen des Becherglases unterliegt. Bei der Betrachtung der Messpunkte abzüglich der ersten und letzten drei Punkte ergaben sich auch bei dem  $^{125}\text{I}^-$  mit dem Literaturwert der Halbwertszeit von  $^{125}\text{I}$  übereinstimmende effektive Halbwertszeiten. Damit wurde gezeigt, dass sowohl Iodat, als auch Iodid stabil in synthetischem Meerwasser enthalten bleiben. Für das  $^{125}\text{IO}_3^-$  ergab sich eine effektive Halbwertszeit von 59,5 Tagen. Damit weicht die effektive Halbwertszeit des

Iodats um 0,1 % vom Literaturwert ab. Beim  $^{125}\text{I}^-$  wurde eine effektive Halbwertszeit von 55,7 Tagen bestimmt, die damit um 6,3 % vom Literaturwert abweicht.

## 8 Diskussion

### 8.1 Kopplung zwischen IC und ICP-MS als Speziationsmethode für radioaktives Iod

#### 8.1.1 IC-ICP-MS

Eine Kopplung der Methoden IC und ICP-MS konnte erfolgreich installiert und eingesetzt werden. Der eingesetzte Gradientenverlauf zur Trennung der Iodspezies an der Ionenchromatographie stammte aus einer vorherigen Masterarbeit am Institut [93]. Dieser ermöglichte eine vollständige Trennung der Iodat- und Iodidpeaks in den Proben. Es konnten erfolgreich Messungen an Standardlösung mit Iodat und Iodid und Kalibrationen durchgeführt werden. Zusätzlich wurde der Einfluss durch Natriumchlorid auf die Peaks untersucht. Es zeigte sich, dass sich mit steigender Natriumchloridkonzentration die Form des Iodatpeaks verändert. Der Einfluss beschränkte sich jedoch lediglich auf den Iodatpeak, während der Iodidpeak unverändert blieb. Der Iodatpeak änderte seine Retentionszeit und eluierte früher von der Säule. Damit war es auch möglich, dass andere Iodverbindungen in dem Iodatpeak koeluierten. Denkbar sind alle Verbindungen, die keine Wechselwirkungen mit der Trennsäule der IC zeigen und diese mit der Totzeit passieren. Darunter fallen vor allem ungeladene Verbindungen. Die Ursache für die frühere Elution des Iodats ist die Konkurrenz um die Bindungsstellen auf der Säule. Das Chlorid ist im Meerwasser höher konzentriert und verdrängt das Iodat von der Säule, bzw. lässt keine Bindung des Iodats auf der Säule zu. Dadurch erfolgt die Elution des Iodats mit der Totzeit der IC.

Die Signalintensität variierte tagesabhängig. Dies könnte vor allem an den Laborbedingungen gelegen haben, die bedingt durch die Abluftanlage teilweise schwankend waren. Ein weiterer Einfluss war, dass die Messungen nur tagsüber

durchgeführt werden konnten. Über Nacht war eine Messung nicht möglich, da maximal zwei Argondruckgasflaschen zeitgleich angeschlossen sein konnten. Wenn diese jedoch aufgebraucht sind, schaltet das ICP-MS automatisch ab, während die IC weiter ihre Trennungen durchführt. Damit wäre eine IC-ICP-MS Messung unvollständig.

### **8.1.2 AMS**

Im Gegensatz zur ICP-MS, können mittels AMS auch kleinste  $^{129}\text{I}$  Konzentrationen in Umweltproben bestimmt werden, wobei die  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisse gemessen werden. Diese Verhältnisse dürfen aber nicht höher als  $10^{-9}$  sein, da andernfalls das Gerät kontaminiert ist und anschließend aufwendig gereinigt werden müsste. Eine grobe Abschätzung vor der Probenvorbereitung ist daher notwendig. Für die Messungen der Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  wurden die Proben am Institut routinemäßig vorbereitet und an die ETH nach Zürich verschickt. Dadurch ist ein gewisser Zeitaufwand bei den AMS Messungen vorhanden.

### **8.1.3 NaI-Detektor**

Für die Detektion des  $^{125}\text{I}$  in den Batch Experimenten eignete sich der NaI-Detektor hervorragend. Da lediglich die Detektion des  $^{125}\text{I}$  ausschlaggebend war, war auch die recht geringe spektrale Auflösung des NaI-Detektors ausreichend. Da die Batch Experimente als Differenzmessung ausgewertet wurden, konnte eine Kalibration entfallen. Die Geometrie der verwendeten Petrischalen blieb stets identisch, sodass auch hier keine Anpassungen für die Vergleichbarkeit der Messpunkte notwendig waren.

## 8.2 Ergebnisse

### 8.2.1 Gesamtgehalt an I-127 und I-129.

Die Gehalte an stabilem Iod lagen zwischen 23 µg/kg an der dänischen Küste und 53 µg/kg an der Westküste La Hagues. Damit lagen die Gehalte im erwarteten Bereich [94, 95, 96, 97, 14].

Mittels der Isotopenverhältnisse  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  konnten die Gehalte an  $^{129}\text{I}$  berechnet werden. Die Wasserproben aus der Umgebung La Hagues enthielten um eine Größenordnung höhere Konzentrationen an  $^{129}\text{I}$  verglichen mit den Messwerten von Hou et. al. [17] aus dem Ärmelkanal. Da La Hague als Quelle für das radioaktive Iod fungiert, entspricht diese Tatsache den vorherigen Erwartungen. Die Messwerte von Hou et. al. [17] zeigen einen Gradienten von der Probe Hou 1 bis zur Probe Hou 3 mit einem Konzentrationsanstieg um zwei Größenordnungen. Die Proben von der Küste um La Hague wiederum liegen eine Größenordnung über den Proben Hou 3 bis Hou 6, bzw. zwei bis drei Größenordnungen über den Proben Hou 1 und Hou 2. Dadurch zeigt sich ein Gradientenverlauf der von der Küste um La Hague ausgeht. Durch die Verdünnung sinkt die Konzentration des Gesamtgehaltes an  $^{129}\text{I}$  von  $10^{-10}$  auf Werte von  $10^{-11}$  im Zentrum des Ärmelkanals. Damit ist bestätigt, dass die Aufbereitungsanlage von La Hague die Quelle für das  $^{129}\text{I}$  im Ärmelkanal und in der Nordsee ist. Die Probe von der dänischen Küste DK 2014 zeigt eine im Vergleich mit den Proben Hou 35 und Hou 38 übereinstimmende Konzentration an  $^{129}\text{I}$ , die eine leichte Verdünnung in nördlicher Richtung entlang der dänischen Küste zeigt.

### 8.2.2 Gehalte an I-127 und I-129 in den Iodat- und Iodidfraktionen

Mittels IC-ICP-MS wurden die Wasserproben auf die Iodat- und Iodidgehalte untersucht. Die beiden Peaks waren bei den Messungen vollständig voneinander

getrennt Dabei enthielten die Iodatfraktionen der Proben zwischen 46 und 83 % des  $^{127}\text{I}$ , während in den Iodidfraktionen zwischen 11 und 26 % des  $^{127}\text{I}$  gemessen wurden. Die Proben La Hague 1 bis 8 zeigen ähnliche Iodgehalte in den Iodat- und Iodidfraktionen. Während in der Iodatform zwischen 27,9 und 38,6  $\mu\text{g}/\text{kg}$   $^{127}\text{I}$  enthalten ist, schwankt der Gehalt im Iodid zwischen 4,7 und 12,2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Die Proben 9, 10 und DK 2014 zeigen niedrigere Gehalte an  $^{127}\text{I}$  in den Iodatfraktionen mit Konzentrationen zwischen 12,6 und 21,4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , während die Iodidfraktionen mit Gehalten zwischen 2,1 und 5,8  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ähnlicher sind. In allen Proben ist die Konzentration an  $^{127}\text{IO}_3^-$  höher als die des  $^{127}\text{I}^-$ . Diese Verhältnisse sind Vergleichbar mit anderen Arbeiten, die Iodat- und Iodidgehalte in Meerwasser untersucht haben [98, 44, 99]. Die Differenzen zwischen Gesamtgehalt und der Summe der Fraktionen sind bis auf eine Probe negativ. Wobei sich die positive Differenz der Probe La Hague 3 im Bereich des Messfehlers befindet. Durch Anwendung einer Spezies Software „Medusa“ [100] unter Angabe der Ionen und der Konzentrationen von Iodat und Iodid ergibt sich ein konstanter Gehalt dieser Spezies. Die verwendeten Konzentrationen sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

**Tabelle 17: Eingegebene Konzentrationen der verwendeten Ionen in der Spezies Software Medusa.**

Ion	Konzentration
$\text{Ca}^{2+}$	0,01 M
$\text{K}^+$	0,01 M
$\text{Mg}^{2+}$	0,06 M
$\text{Na}^+$	0,49 M
$\text{Cl}^-$	0,58 M
$\text{IO}_3^-$	0,2 $\mu\text{M}$
$\text{I}^-$	0,1 $\mu\text{M}$

Die parallele Anwesenheit von Iodat und Iodid bei pH-Werten um 8 und bei Eh-Werten zwischen 410 und 466 mV ist stabil ohne Änderung der Konzentrationen

der beiden Spezies. In Abbildung 63 ist der Konzentrationsverlauf der beiden Spezies Iodat und Iodid und anderer Ionen in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt.

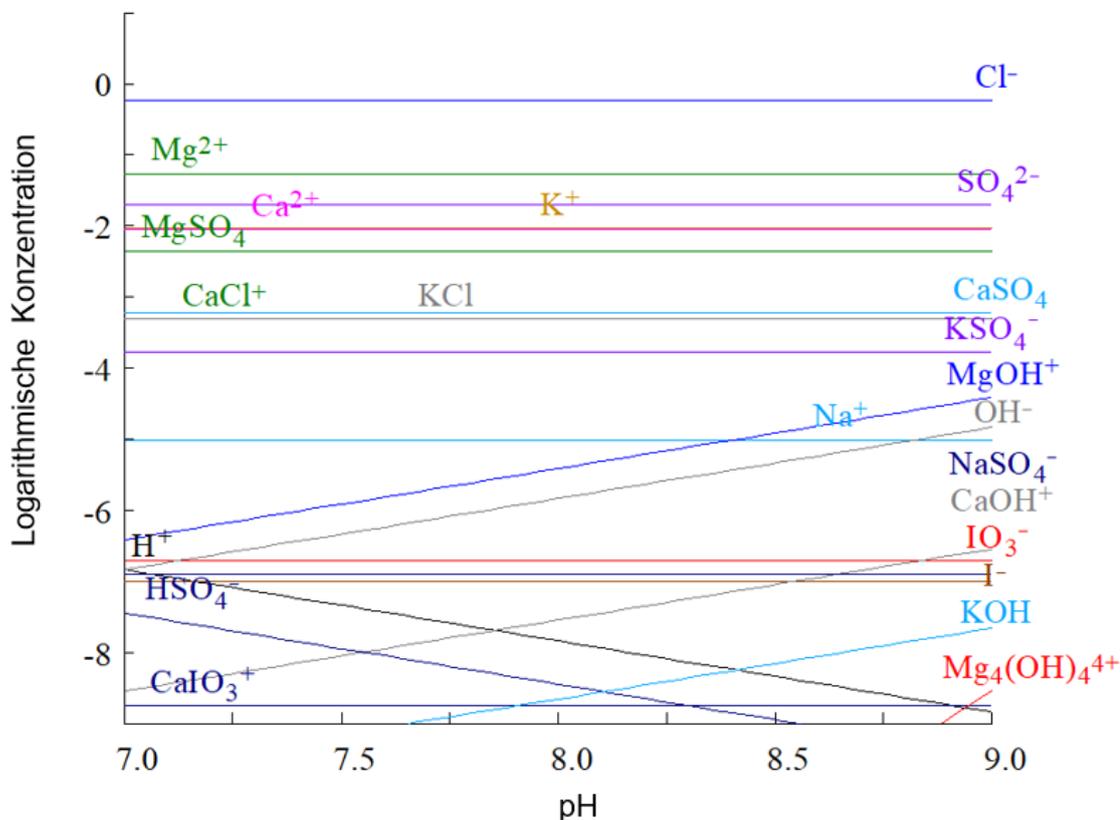


Abbildung 63: Konzentrationsverlauf von Iodat, Iodid und anderer Ionen in Meerwasser in Abhängigkeit vom pH-Wert [100].

Die in der Software Medusa verwendeten logarithmischen Gleichgewichtskonstanten  $\log K$  bei 25 °C der möglichen Reaktionen im Meerwasser sind in folgender Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18: In der Software Medusa verwendete Gleichgewichtskonstanten möglicher Reaktionen im Meerwasser [100].

Reaktion	$\log K$
$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4$	2,3
$\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4$	2,14
$\text{Ca}^{2+} + \text{IO}_3^- \rightleftharpoons \text{CaIO}_3^+$	0,9

Reaktion	log K
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaOH}^+ + \text{H}^+$	-12,8
$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$	1,98
$\text{K}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{KCl}$	-0,7
$\text{K}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{KOH} + \text{H}^+$	-14,46
$\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{KSO}_4^-$	0,85
$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgOH}^+ + \text{H}^+$	-11,44
$\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NaSO}_4^-$	0,7
$4\text{Mg}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}_4(\text{OH})_4^{4+} + 4\text{H}^+$	-39,71

In Meerwasser sind die Spezies reduktiven und oxidativen Prozessen ausgesetzt, die durch „Medusa“ nicht berücksichtigt werden. Bei der Betrachtung des Eh-pH-Diagramms von Iod in Abbildung 3 auf der Seite 23, ist zu sehen, dass alle Proben im schraffierten Bereich liegen und damit Iodid als stabile Spezies zu erwarten ist. Jedoch liegen die Proben nah an der Grenze zum Bereich, der durch das Iodat dominiert wird. Somit sind beide Spezies vorzufinden.

Zwischen 6 und 60 % des  $^{129}\text{I}$  sind in den Proben als Iodat zu finden, während 1 bis 43 % als Iodid vorliegen. Die Iodat/Iodid-Verhältnisse des  $^{127}\text{I}$  liegen bei Werten zwischen 2,6 und 7,4 und die Verhältnisse des  $^{129}\text{I}$  zwischen 1,6 und 7,4. Damit zeigt sich anhand dieser Messwerte, dass sich das  $^{129}\text{I}$  vergleichbar mit dem  $^{127}\text{I}$  auf die Spezies verteilt. Damit unterscheiden sich diese Ergebnisse für das  $^{129}\text{I}$  von den Messungen von Hou et. al. [17], die zeigen, dass sich das Iodat/Iodid-Verhältnis des  $^{129}\text{I}$  zwischen 0,8 und 2 bewegt, während die Iodat/Iodid-Verhältnisse des  $^{127}\text{I}$  bei Werten zwischen 2,0 und 9,3 schwanken und damit vergleichbar mit den Ergebnissen dieser Arbeit sind. Auch He et. al. [101] erhielten bei der Speziation von  $^{127}\text{I}$  ähnliche Ergebnisse. Dabei waren die Variationen in den Spezies beim  $^{127}\text{I}$  größer als beim  $^{129}\text{I}$ . Außerdem waren die Variationen auf

offenem Wasser kleiner als an der Küste. Die Unterschiede in den Variationen zwischen dieser Arbeit und den Ergebnissen von Hou et. al. hängen möglicherweise mit den Beprobungsstellen zusammen. Ein Unterschied ist, dass Hou et. al. ihre Proben auf offenem Gewässer gesammelt haben, während die Proben dieser Arbeit direkt an der Küste entnommen wurden. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Einflüsse. Algen sind vermehrt an Küsten vorzufinden, sodass sie auf die Konzentrationen des Iods stärkere Auswirkungen haben und die Speziesverteilung stärker beeinflussen können als auf offenem Gewässer. Versuche von Han et. al. [68] haben gezeigt, dass die Biomasse von Algen z.B. eine negative Korrelation zur Iodkonzentration im Wasser aufweist. Mit dem Wachstum der Algen im Laborversuch sinkt die Iodkonzentration im Wasser. Dabei wird das Iod nicht komplett in den Algen akkumuliert, sondern auch teilweise zu flüchtigen Iodverbindungen umgesetzt. Die lokalen Parameter von Meerwasser können im Küstenbereich variieren. Daneben können Mikroorganismen die Konzentrationen der Iodspezies unterschiedlich stark beeinflussen und damit die Iodat/Iodid Verhältnisse variieren. Damit wären Änderungen in Korrelation mit der Menge an Mikroorganismen, die Iodid umsetzen verbunden. Es ist dabei vorstellbar, dass solche Mikroorganismen vermehrt in Küstennähe vorzufinden sind und damit einen größeren Einfluss besitzen. In Kombination mit der Affinität von Iod zu organischen Verbindungen ist denkbar, dass die geringere Anzahl an Mikroorganismen im Zentrum des Ärmelkanals hauptsächlich das im Überschuss vorliegende stabile Iodid ( $^{127}\text{I}$ ) umsetzen und damit eine geringe Variation der Iodat/Iodid-Verhältnisse des  $^{129}\text{I}$  zur Folge haben. Umgekehrt ist eine größere Affinität des Iods aufgrund der höheren Konzentration an organischem Material zur Küste gegeben. Unter der Annahme höherer Konzentrationen an Mikroorganismen in diesem Bereich, ist ein größerer Einfluss auf die Iodat/Iodid-Verhältnisse des  $^{129}\text{I}$  möglich, da mehr

Mikroorganismen zur Verfügung stehen und die  $^{129}\text{I}$  Konzentrationen an der Küste höher sind.

Die Summen an Iodat und Iodid des  $^{127}\text{I}$  sind gleich groß oder geringer als der Gesamtgehalt an Iod. Beim  $^{129}\text{I}$  ist dieser Wert kleiner als der Gesamtgehalt an  $^{129}\text{I}$ . Die Summe der Fraktionen an  $^{129}\text{I}$  erreichen zwischen 8 und 100 % des Gesamtgehaltes, wobei lediglich bei der Probe DK 2014 100% erreicht wurden. Mögliche Ursache für die Diskrepanz zwischen der Summe der Fraktionen und dem Gesamtgehalt an  $^{129}\text{I}$  in den übrigen Proben ist organisch oder anderweitig gebundenes Iod, das der Quantifizierung entzogen ist. Bei der Fällung aus den Iodidfraktionen wurde lediglich das Iodid ausgefällt. Falls andere Iodverbindungen, z.B. organische, in diesen Fraktionen enthalten waren, dann wurden diese nicht ausgefällt. Bei der Probe DK 2014 wurde die Iodidfraktion vor dem Ausfällen des Silberiodids oxidiert und reduziert. Dadurch wurden bei der Summe der  $^{129}\text{I}$ -Gehalte 100 % des  $^{129}\text{I}$ -Gehaltes des Gesamtiods erhalten. Damit wurde gezeigt, dass in den Iodidfraktionen mögliche koeluvierende organische Iodverbindungen vorhanden waren.

### 8.2.3 Batch Experimente

Im ersten Batchexperiment wurde das Verhalten des  $^{125}\text{I}^-$  in deionisiertem und in synthetischem Meerwasser verglichen. In deionisiertem Wasser erfolgte ein kontinuierlicher Verlust an  $^{125}\text{I}$  und das entwichene Iodid konnte in den Aktivkohlefiltern des Deckels adsorbiert werden. Aus dem synthetischen Meerwasser konnte kein Verlust an  $^{125}\text{I}$  festgestellt werden.

Die Ergebnisse des zweiten Batch Experiments bestätigten, dass die Konzentrationen von Iodat und Iodid in synthetischem Meerwasser stabil sind. Beim Iodid gab es Schwankungen in den Messwerten, wobei beim Iodat keine Schwankungen

feststellbar waren. Beim  $^{125}\text{I}^-$  waren jeweils die ersten drei und die letzten drei Messpunkte zu niedrig. Das deutet darauf hin, dass Iodid größere Wechselwirkungen mit der Matrix der Lösung und den Wandungen des Becherglases zeigt. Die Zugabe von Toluol, Benzoat und Glucose zeigte dabei keinen Einfluss auf die Messungen. Die Abnahme der Aktivität während des Batchexperiments folgte der Halbwertszeit des  $^{125}\text{I}$ . In den Bechergläsern mit  $^{125}\text{IO}_3^-$  konnten in den Iodidfraktionen  $^{125}\text{I}$  gemessen werden. Bei den Bechergläsern mit Zugabe von  $^{125}\text{I}^-$  zeigten sich in den Iodatfraktionen messbare  $^{125}\text{I}$ -Konzentrationen. Dabei lagen die Messwerte deutlich über dem Blindwert. Das könnte bei Zugabe von  $^{125}\text{I}^-$  auf eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Iodat und Iodid hindeuten. Bei den Bechergläsern mit  $^{125}\text{IO}_3^-$  kann die gemessene  $^{125}\text{I}^-$ -Konzentration auch auf eine unvollständige Oxidation des Iodids hindeuten. Die Signale der nicht zugegebenen Fraktion des  $^{125}\text{I}$  hatten aufgrund der geringen Konzentration größere Unsicherheiten, als die zugegebenen Formen des  $^{125}\text{I}$ .

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Die Batch Experimente dieser Arbeit haben gezeigt, dass Iod in Form von Iodid kontinuierlich aus deionisiertem Wasser entweicht, aber bei basischen pH-Werten von 8 und der Anwesenheit von Fremdionen, wie sie in Meerwasser vorkommen, die Iodidkonzentration konstant bleibt.

Iodat und Iodid wurden in ihrem Verhalten verglichen. Es zeigte sich, dass Iodat stabilere Signale lieferte, die in ihrem zeitlichen Verlauf den berechneten Signalen entsprachen. Beim Iodid waren größere Schwankungen in den Messpunkten zu beobachten. Die Liganden hatten keinen messbaren Einfluss auf die Spezies. Sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit von Glucose, Benzoat und Toluol zeigten sich die Schwankungen in den Messpunkten des Iodids.

Das Gleichgewicht zwischen  $^{125}\text{IO}_3^-$  und  $^{125}\text{I}^-$  stellte sich sofort ein, sodass je zwischen zehn und zwanzig Prozent der Spezies vorhanden waren, die nicht hinzugegeben wurde.

Die Ergebnisse der Batch Experimente insgesamt haben gezeigt, dass radioaktives Iod im Verhältnis  $^{125}\text{I}/^{127}\text{I}$  von ca.  $10^{-5}$  in basischer Lösung stabil ist und kein Verlust an radioaktivem Iod erfolgt. Außerdem stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Iodat und Iodid ein, das in Abwesenheit von Oxidationsmitteln und Mikroorganismen stabil ist. Bei der Zugabe von  $^{125}\text{I}^-$  war auch in der Iodatfraktion  $^{125}\text{I}$  messbar, was einen Hinweis darauf gibt, dass  $^{125}\text{I}^-$  einen Spezieswechsel vollzieht und somit in der Iodatfraktion gefunden wird. Bei Zugabe von  $^{125}\text{IO}_3^-$  konnte  $^{125}\text{I}$  auch in der Iodidfraktion gemessen werden. Diese Tatsache kann, neben einem Spezieswechsel, auch durch eine mögliche unvollständige Oxidation des  $^{125}\text{I}^-$  begründet werden. In beiden Fällen betrug der Gehalt der jeweils nicht zugegebenen Spezies zwischen zehn und zwanzig Prozent. Damit ist erwiesen,

dass radioaktives Iodat und Iodid in ihren Konzentrationen stabil bleiben, solange keine Reduktions- oder Oxidationsmittel, bzw. Mikroorganismen oder Algen vorhanden sind, um diese umzusetzen.

Für die Messungen der Wasserproben wurde eine Methode erfolgreich entwickelt. Diese ist in Abbildung 64 zusammengefasst.

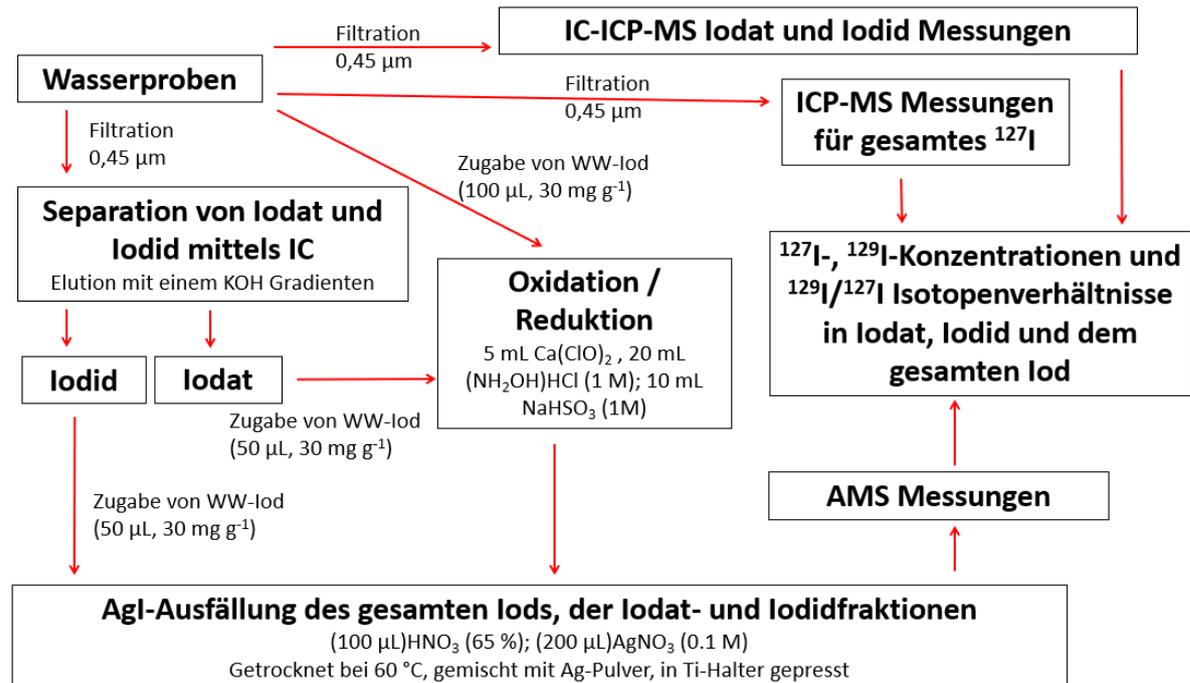


Abbildung 64: Zusammenfassung der entwickelten Analysemethode für die Speziation von I-127 und I-129.

Die Messungen der Meerwasserproben lieferten erwartete Ergebnisse. Die Gesamtgehalte an <sup>129</sup>I lagen bei den Wasserproben an der Küste von La Hague ca. eine bis drei Größenordnungen über den Messwerten von Hou et. al. [17] aus dem Zentrum des Ärmelkanals. Diese Ergebnisse zeigen einen Gradienten in der <sup>129</sup>I-Konzentration ausgehend von La Hague in den Ärmelkanal und weiter in die Nordsee. Damit ist die Annahme bestätigt, dass La Hague die Quelle für das <sup>129</sup>I in der Nordsee ist. Die Konzentration des <sup>129</sup>I nimmt mit der Entfernung zu La Hague ab und zeigt die Verdünnung des freigesetzten Iods. Die Proben Hou 35, Hou 38 und DK 2014 von der dänischen Küste zeigten Konzentrationen gleicher

Größenordnung, wobei die nördlicher liegenden Proben geringer konzentriert waren.

Die Iodat/Iodid-Verhältnisse der beiden Isotope schwankten in den Proben in einem Bereich von 1,6 und 7,4 für das  $^{129}\text{I}$  und zwischen 2,6 und 7,4 für das  $^{127}\text{I}$ . Damit zeigten beide Isotope ein Gleichgewicht zwischen den beiden Spezies Iodat und Iodid mit ähnlichen Verhältnissen. Diese Messungen unterscheiden sich von vorherigen Ergebnissen von Hou et. al., die zeigten, dass die Iodat/Iodid-Verhältnisse des  $^{127}\text{I}$  in einem größeren Bereich schwankten als die Iodat/Iodid-Verhältnisse des  $^{129}\text{I}$ . Grund für die Unterschiede können die Probenentnahmestellen sein. Während Hou et. al. auf offenem Wasser beprobten, wurden die Analysen in dieser Arbeit mit Küstenwasserproben durchgeführt. Dadurch ergeben sich Möglichkeiten von lokalen Unterschieden bezüglich Mikroorganismen und Vegetation.

Die Summe der  $^{129}\text{I}$  Gehalte in den Iodat- und Iodid-Fractionen der Proben war geringer als der Gesamtgehalt an  $^{129}\text{I}$ . Die Differenz ist möglicherweise organisch gebunden und bei den Messungen nicht erfassbar gewesen. Wie an der Probe DK 2014 gezeigt, war das organisch gebundene  $^{129}\text{I}$  wahrscheinlich in der Iodid-Fraktion vorhanden. Möglicherweise könnte die Verwendung anderer Säulen oder eine Variation des Elutionsmittels zu einer Trennung der organischen Iodverbindungen vom Iodid ermöglichen.

Aufbauend auf den Ergebnissen der Batch Experimente könnten weitere Versuche mit natürlichem Meerwasser durchgeführt werden, die Mikroorganismen und Algen enthalten. Da die Mikroorganismen lebendig bleiben müssten, wäre eine solche Durchführung entsprechend komplizierter.

Bei den Umweltproben wäre es von Interesse mehr Proben zu entnehmen. Vor allem eine engmaschigere Beprobung des Ärmelkanals ausgehend von La Hague bis in sein Zentrum. Da der Einfluss von Algen und Mikroorganismen entlang der Küste höher sein dürfte als auf offenem Meer. Leider gab es während dieser Arbeit nicht die Möglichkeit mittels Schiff auf Probenentnahme zu fahren.

# 10 Anhang

## 10.1 Vergleich der Messwerte der Gläser 1, 2 und 5, 6 aus dem zweiten Batch Experiment

### 10.1.1 Vergleich der Gläser 1 und 2 des zweiten Batch Experiments

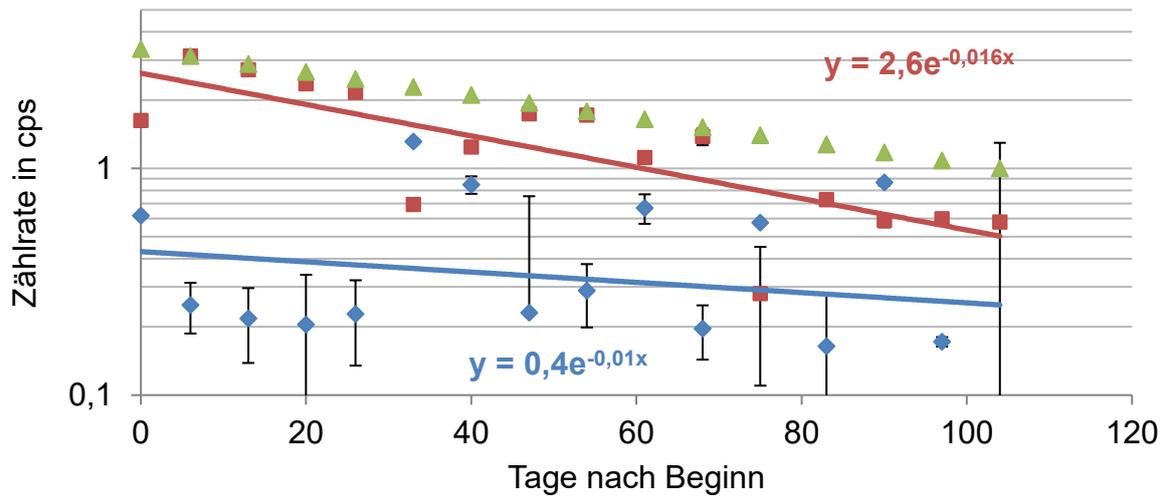


Abbildung 65: Messwerte aus dem Glas 1 des zweiten Batch Experimentes. Synthetisches Meerwasser mit  $^{125}\text{I}^-$ -Zugabe. pH = 7,4 und Eh = 464,1 mV.  $\blacklozenge$   $^{125}\text{IO}_3^-$ ,  $\blacksquare$   $^{125}\text{I}^-$ ,  $\blacktriangle$   $^{125}\text{I}^-$  rechnerisch.

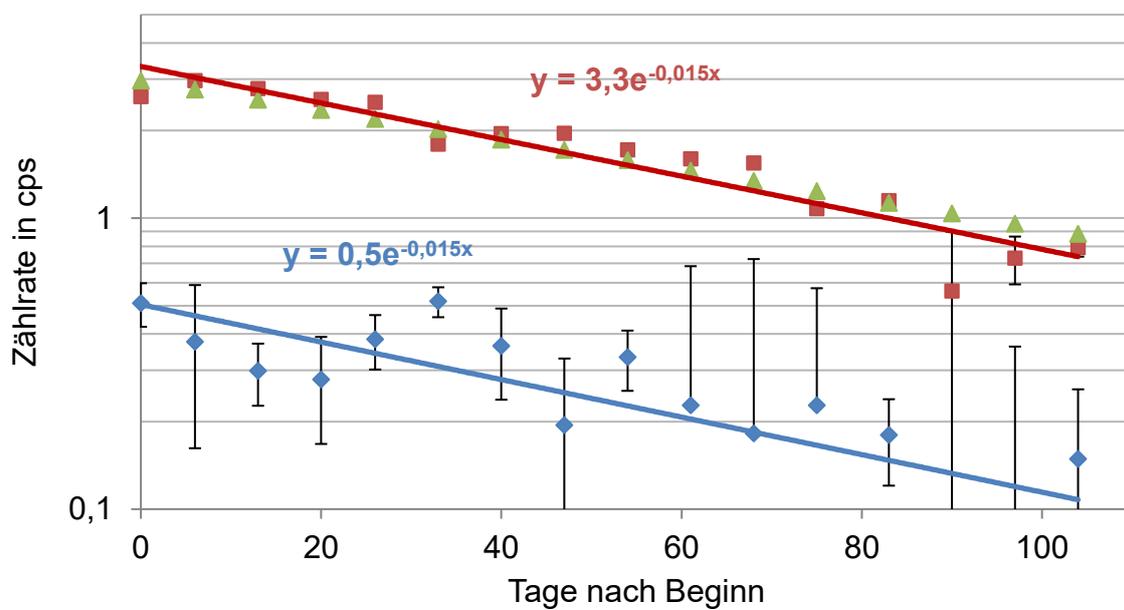


Abbildung 66: Messwerte aus dem Glas 2 des zweiten Batch Experimentes. Synthetisches Meerwasser mit  $^{125}\text{I}^-$ -Zugabe. pH = 7,6 und Eh = 445,4 mV.  $\blacklozenge$   $^{125}\text{IO}_3^-$ ,  $\blacksquare$   $^{125}\text{I}^-$ ,  $\blacktriangle$   $^{125}\text{I}^-$  rechnerisch.

Beim Vergleich der Messpunkte der Bechergläser 1 und 2 (Abbildung 65 und Abbildung 66) aus dem zweiten Batch Experiment fällt auf, dass die Schwankungen des ersten Becherglases viel größer sind, wobei die Werte jedoch teilweise den berechneten Zählraten entsprechen. Teilweise sind auch die Zählraten des Iodats viel höher als im Becherglas 2. Der Grund für die Abweichungen von Becherglas 1 ist sehr wahrscheinlich der Trennvorgang. Probennahme und Trennung erfolgten jeweils am selben Tag. Die Proben aus Becherglas 1 wurden immer zuerst getrennt. Durch die Begrenzung der Arbeitszeit im Kontrollbereich musste die Trennung gestartet werden ohne die nötige Stunde Vorlauf zu gewährleisten. Daher waren bei den Proben des Becherglases 1 sehr wahrscheinlich die Trennbedingungen nicht vollkommen eingestellt, sodass sich die Abweichungen zwischen den Bechergläsern 1 und 2 ergeben.

### 10.1.2 Vergleich der Gläser 5 und 6 des zweiten Batch Experiments

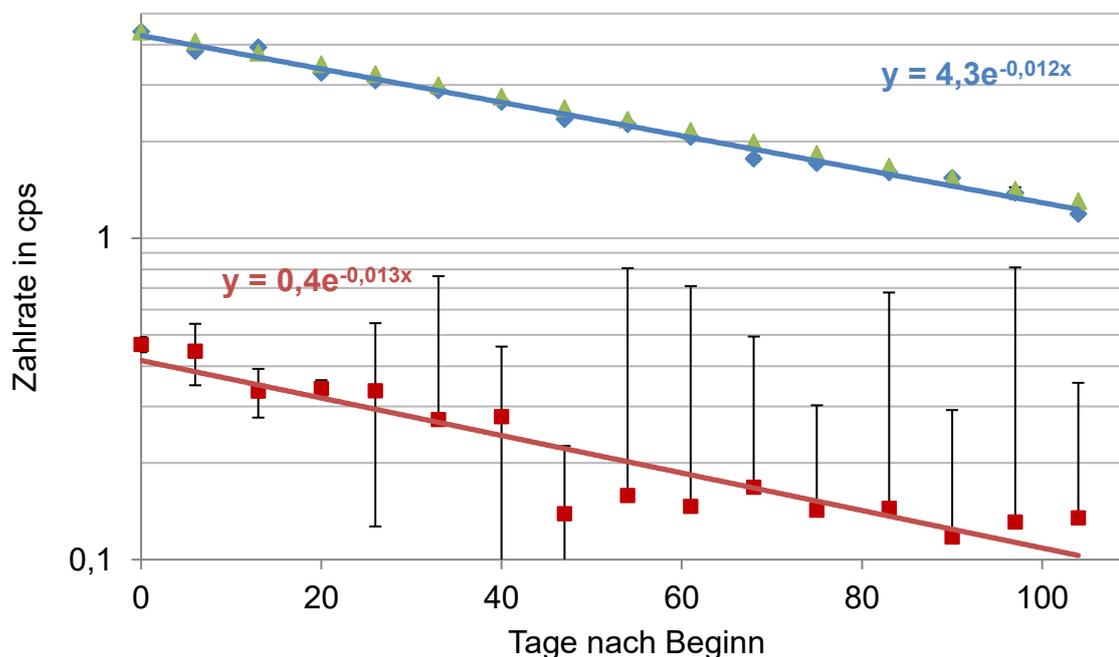


Abbildung 67: Zählraten aus dem Glas 5 des zweiten Batch Experimentes. Synthetisches Meerwasser mit  $^{125}\text{IO}_3^-$ -Zugabe. pH = 8,2 und Eh = 401,5 mV.  $\blacklozenge$   $^{125}\text{IO}_3^-$ ,  $\blacksquare$   $^{125}\text{I}^-$ ,  $\blacktriangle$   $^{125}\text{IO}_3^-$  rechnerisch.

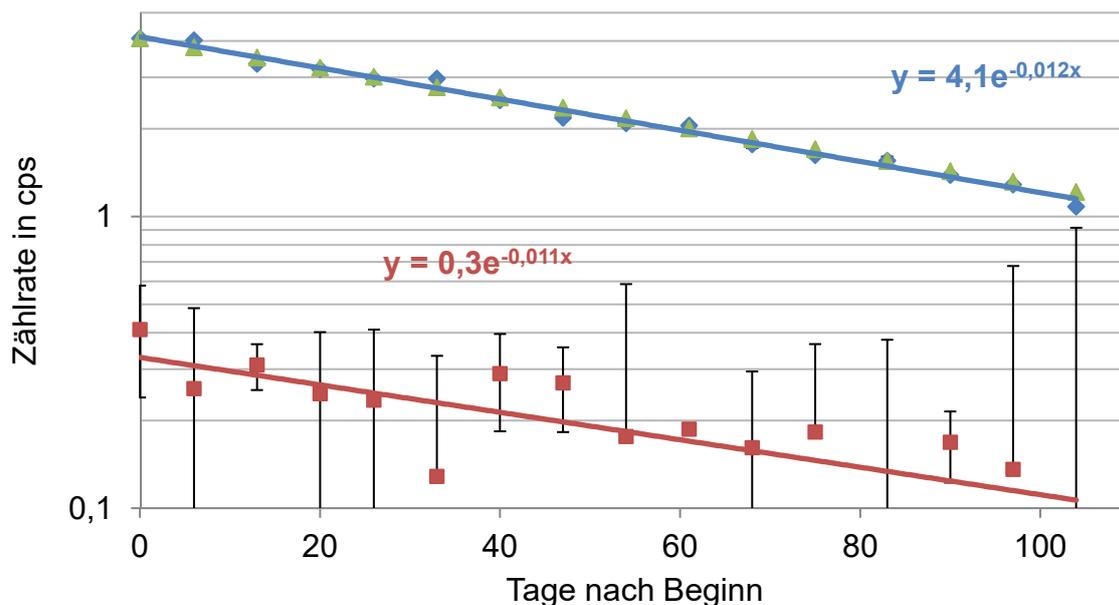


Abbildung 68: Zählraten aus dem Glas 6 des zweiten Batch Experimentes. Synthetisches Meerwasser mit  $^{125}\text{IO}_3^-$ -Zugabe. pH = 7,8 und Eh = 413,7 mV.  $\blacklozenge$   $^{125}\text{IO}_3^-$ ,  $\blacksquare$   $^{125}\text{I}^-$ ,  $\blacktriangle$   $^{125}\text{IO}_3^-$  rechnerisch.

Im Gegensatz zu dem Vergleich zwischen den Bechergläsern 1 und 2, zeigen die Messwerte der Bechergläser 5 und 6 (Abbildung 67 und Abbildung 68) keine nennenswerten Unterschiede. In beiden Bechergläsern sinken die Zählrate entsprechend dem exponentiellen physikalischen Zerfall von  $^{125}\text{I}$ .

## 10.2 Messwerte der IC-ICP-MS Messungen

Tabelle 19: Standards mit 1 g/kg NaCl für die IC-ICP-MS Kalibration mit tatsächlichen Konzentrationen an Iodat und Iodid und die gemessenen Peakflächen.

Iodat* in $\mu\text{g}/\text{kg}$	Iodid in $\mu\text{g}/\text{kg}$	Peakfläche Iodat in cts	+/- Peakfläche Iodat Signal in cts	Peakfläche Iodid in cts	+/- Peakfläche Iodid in cts
0,00	0,00	0	0	0	0
0,50	0,50	562515	4750	685529	3331
1,00	1,01	896179	6397	821094	3924

lodat* in µg/kg	lodid in µg/kg	Peakfläche lodat in cts	+/- Peakfläche lodat Signal in cts	Peakfläche lodid in cts	+/- Peakfläche lodid in cts
5,05	5,07	4246269	4218	4223642	3582
10,07	10,12	8171312	37369	8033893	36181
20,08	20,19	16227539	63910	16595448	73374

\* Massenanteil des Iods

**Tabelle 20: lodat und lodid Peakflächen der Proben La Hague 1 - 10 und DK 2014 mit Standardabweichungen aus den IC-ICP-MS Messungen.**

Probe	lodat cts	+/- lodat cts	lodid cts	+/- lodid cts
1	6312188	315609	1407776	11274
2	7112332	188093	1583296	35986
3	6182135	23289	2040990	54146
4	4588362	82765	1748740	22789
5	5532151	57403	1063221	43216
6	4605602	144943	1655996	40527
7	5667095	213467	820833	19319
8	6249857	127161	1294840	26921
9	3545520	55193	1004206	27582
10	2790624	10885	734398	10105
DK 2014	2131528	17050	396612	5107

## 10.3 Messwerte der ICP-MS Messungen

**Tabelle 21: Tatsächliche Iodkonzentrationen und gemessenen Isotopenverhältnisse I-127/Xe-129 der Kalibrierstandards für die ICP-MS Messungen der Proben 1 - 5 und 8.**

Standard	[I] in µg/kg	$^{127}\text{I}/^{129}\text{Xe}$	$\pm ^{127}\text{I}/^{129}\text{Xe}$
0,2	0,19	5,4	0,3
0,5	0,49	8,8	0,5
1,0	1,00	17,0	0,5
1,5	1,50	25,4	0,9
2,0	2,01	30,9	2,1
2,5	2,50	43,5	1,8
5,0	5,01	81,8	6,2
7,5	7,53	129,2	5,0

**Tabelle 22: Tatsächliche Iodkonzentrationen und gemessenen Isotopenverhältnisse I-127/Xe-129 der Kalibrierstandards für die ICP-MS Messungen der Proben 6, 7, 9, 10 und DK 2014.**

Standard	[I] in µg/kg	$^{127}\text{I}/^{129}\text{Xe}$	$\pm ^{127}\text{I}/^{129}\text{Xe}$
0,2	0,14	0,4	0,1
0,5	0,41	2,2	0,1
1,0	0,87	5,5	0,1
1,5	1,35	8,3	0,5
2,0	1,80	11,2	0,4
2,5	2,22	14,0	1,1

Standard	[I] in µg/kg	$^{127}\text{I}/^{129}\text{Xe}$	$\pm\ ^{127}\text{I}/^{129}\text{Xe}$
5,0	4,48	28,0	1,0
7,5	6,76	43,8	2,0

**Tabelle 23: Gemessene Isotopenverhältnisse I-127/Xe-129 der Proben 1 - 10 und DK 2014.**

Probe	$^{127}\text{I}/^{129}\text{Xe}$	$\pm\ ^{127}\text{I}/^{129}\text{Xe}$
1	19,4	0,8
2	18,7	1,0
3	16,3	0,9
4	16,7	0,8
5	17,9	0,7
6	24,8	0,5
7	27,6	0,6
8	17,8	0,9
9	24,2	0,4
10	24,0	0,7
DK 2014	15,1	0,6

## 10.4 Messwerte der Batch Experimente

Tabelle 24: Zählraten inklusive Standardabweichungen der sechs Bechergläser aus dem ersten Batch Experiment mit unterschiedlichen Lösungen in cps.

Zeit	Glas 1	Glas 2	Glas 3	Glas 4	Glas 5	Glas 6
in d						
0	93,0±1,4	90,0±0,4	91,9±2,0	84,2±0,6	92,7±2,4	91,4±1,1
9	80,3±2,6	86,2±2,4	82,6±1,8	70,5±1,5	74,5±0,8	83,1±3,6
17	72,7±1,6	77,7±0,3	79,3±2,5	63,3±0,9	65,3±0,1	76,8±0,9
22	64,6±1,5	71,9±2,3	72,3±3,0	58,4±1,2	61,1±0,7	73,3±2,3
29	61,6±1,8	65,6±1,8	66,8±0,2	51,9±1,0	55,4±1,0	65,5±1,0
38	53,3±1,1	59,7±1,1	60,1±0,9	44,4±0,6	47,0±0,9	58,9±1,0
45	49,2±0,1	55,2±0,2	56,8±1,1	41,0±0,7	42,5±0,5	51,4±6,2
52	44,4±0,8	51,1±0,4	52,7±1,3	36,4±0,9	38,7±0,9	50,7±0,5
57	42,0±1,2	48,8±0,1	48,3±1,5	32,7±1,1	37,4±1,5	47,6±2,5
65	38,4±0,8	43,5±0,4	43,0±0,6	30,1±0,4	33,2±0,5	43,5±1,1
72	35,0±0,4	40,7±0,6	41,3±0,2	28,3±0,6	31,3±1,0	40,3±0,3
79	31,2±0,3	38,1±0,5	38,4±0,9	25,7±0,3	27,8±0,9	38,1±0,4
85	30,3±0,2	35,0±0,5	35,3±0,4	24,2±0,3	25,8±0,5	34,8±0,7
93	27,5±0,9	32,1±0,1	32,3±0,7	21,0±0,3	24,0±0,2	32,4±0,1
99	23,6±2,2	30,3±0,3	29,8±0,3	19,7±0,4	22,1±0,5	30,1±0,2
105	23,2±0,4	28,4±0,1	28,5±0,5	18,4±0,5	20,1±0,3	28,4±0,1
112	21,0±0,1	25,8±1,1	25,8±0,5	16,2±0,1	18,3±0,5	25,1±0,6

Tabelle 25: Zählraten inklusive Standardabweichungen der Iodat Messungen aus dem zweiten Batch Experiment mit unterschiedlichen I-125 Spezies in cps.

Zeit	Glas 1	Glas 2	Glas 3	Glas 4	Glas 5	Glas 6
in d						
0	0,59±0,01	0,49±0,09	3,89±0,03	0,26±0,19	4,19±0,01	3,90±0,02
6	0,25±0,06	0,37±0,21	3,64±0,01	0,22±0,01	3,78±0,00	3,98±0,01
13	0,22±0,08	0,30±0,07	3,38±0,02	0,25±0,19	3,88±0,04	3,30±0,01
20	0,20±0,13	0,28±0,11	3,15±0,02	0,29±0,23	3,28±0,01	3,20±0,00
26	0,23±0,09	0,38±0,08	3,01±0,03	0,25±0,12	3,10±0,03	2,97±0,01

Zeit in d	Glas 1	Glas 2	Glas 3	Glas 4	Glas 5	Glas 6
33	0,88±0,03	0,35±0,06	2,02±0,02	0,17±0,09	1,94±0,07	2,00±0,01
40	0,60±0,07	0,26±0,13	1,89±0,00	0,18±0,11	1,89±0,01	1,79±0,02
47	0,17±0,52	0,15±0,13	1,75±0,02	0,10±0,03	1,78±0,02	1,65±0,01
54	0,23±0,09	0,26±0,08	1,72±0,005	0,21±0,12	1,79±0,02	1,65±0,04
61	0,56±0,10	0,19±0,46	1,69±0,03	0,16±0,47	1,74±0,03	1,72±0,03
68	0,17±0,05	0,16±0,54	1,66±0,01	0,15±0,57	1,58±0,03	1,57±0,05
75	0,54±0,00	0,21±0,35	1,63±0,04	0,12±0,27	1,60±0,01	1,51±0,01
83	0,16±0,12	0,18±0,06	1,51±0,004	0,07±0,29	1,60±0,03	1,56±0,05
90	0,87±0,03	0,10±0,80	1,43±0,02	0,16±0,01	1,54±0,02	1,39±0,01
97	0,17±0,01	0,05±0,31	1,39±0,003	0,12±0,04	1,38±0,06	1,29±0,02
104	0,09±1,21	0,15±0,11	1,24±0,02	0,08±0,28	1,19±0,02	1,08±0,00

**Tabelle 26: Zählraten inklusive Standardabweichungen der Iodid Messungen aus dem zweiten Batch Experiment mit unterschiedlichen I-125 Spezies in cps.**

Zeit in d	Glas 1	Glas 2	Glas 3	Glas 4	Glas 5	Glas 6
0	1,55±0,03	2,50±0,02	0,41±0,19	1,41±0,04	0,45±0,03	0,39±0,17
6	3,10±0,00	2,93±0,02	0,37±0,01	2,27±0,04	0,44±0,10	0,25±0,23
13	2,69±0,04	2,76±0,04	0,32±0,11	1,92±0,02	0,33±0,06	0,31±0,06
20	2,36±0,02	2,56±0,01	0,31±0,19	2,41±0,02	0,34±0,02	0,25±0,15
26	2,16±0,02	2,50±0,07	0,29±0,04	2,18±0,07	0,34±0,21	0,24±0,17
33	0,47±0,04	1,21±0,02	0,20±0,02	1,24±0,07	0,18±0,49	0,09±0,20
40	0,89±0,02	1,39±0,04	0,16±0,15	1,26±0,02	0,20±0,18	0,21±0,11
47	1,31±0,06	1,48±0,07	0,19±0,17	1,24±0,00	0,11±0,09	0,20±0,09
54	1,36±0,01	1,36±0,01	0,14±0,02	1,26±0,03	0,13±0,65	0,14±0,41
61	0,94±0,01	1,34±0,00	0,11±0,42	1,17±0,07	0,12±0,56	0,16±0,00
68	1,23±0,12	1,38±0,01	0,12±0,24	1,13±0,07	0,15±0,33	0,14±0,13
75	0,26±0,17	1,00±0,00	0,14±0,16	1,05±0,05	0,13±0,16	0,17±0,18
83	0,73±0,03	1,15±0,02	0,14±0,30	1,12±0,00	0,14±0,53	0,07±0,31

---

Zeit	Glas 1	Glas 2	Glas 3	Glas 4	Glas 5	Glas 6
in d						
90	0,59±0,04	0,56±0,02	0,16±0,03	0,68±0,06	0,12±0,17	0,17±0,05
97	0,60±0,04	0,73±0,14	0,16±0,53	0,61±0,02	0,13±0,68	0,14±0,54
104	0,58±0,02	0,79±0,05	0,15±0,00	0,47±0,09	0,14±0,22	0,09±0,83

---

## 10.5 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zerfallsschema des I-129 [51].	21
Abbildung 2: Schematische Darstellung des Iodkreislaufs [23].	22
Abbildung 3: Eh-pH-Diagramm von Iod. Schraffierte Fläche repräsentiert den normalen Eh- und pH-Bereich in der Umwelt [19].	23
Abbildung 4: Abbildung des iCAP Q ICP-MS und schematische Darstellung der inneren Elemente und ihrer Position im Instrument. Plasmafackel (1), Interface (2), Ionenoptik (3), Massenanalysator (4) [75].	27
Abbildung 5: Schematische Darstellung des Konzentrischen Zerstäubers aus Teflon. Blauer Pfeil: Probenlösung, Grüner Pfeil: Argongas [76].	27
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Zyklon-Sprühkammer mit Innenrohr und dem Zerstäuber. Blauer Pfeil: zur Plasmafackel, grüner Pfeil: zum Abfall. ...	28
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Plasmafackel. Blauer Pfeil: Probenaerosol, dunkelgrüner Pfeil: Hilfsgas, hellgrüner Pfeil: Kühlgas, • Induktionsspule [76].	29
Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Quadrupols mit Ionenflugbahnen. ■: instabile Ionenbahn, ■: stabile Ionenbahn [76].	30
Abbildung 9: Schematische Darstellung eines SEV [77].	31
Abbildung 10: Schematischer Aufbau des ICS-2000 Systems [81].	37
Abbildung 11: Schematische Darstellung des Injektionsventils mit Probenschleife. a) Füllstellung, b) Injektionsstellung [77].	38
Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines NaI-Detektors [82].	39
Abbildung 13: NaI-Detektor mit automatischem Probengeber für Petrischalen. Eigenkonstruktion von Dipl. Biol. Rüdiger Sachse.	40
Abbildung 14: Offene und verklebte Petrischalen aus Kunststoff mit zwei eingelegten Aktivkohlefiltern.	40

Abbildung 15: Petrischalen im automatischen Probengeber des NaI-Detektors eigenkonstruiert von Dipl. Biol. Rüdiger Sachse. ....	41
Abbildung 16: Funktionsweise des NaI-Detektors. a) Startposition, b) Aufnehmen einer Petrischale, c) Petrischale über den Detektor geschoben zur Messposition, d) gemessene Petrischale herausgezogen bis sie in den Korb fällt, e) Aufnehmen der nächsten Petrischale.....	41
Abbildung 17: Schematischer Aufbau der AMS "Tandy" [83]. ....	43
Abbildung 18: Probenrad der Ionenquelle der AMS [23]. ....	43
Abbildung 19: Schematische Darstellung des Gasionisationsdetektors [23]. ....	47
Abbildung 20: Schematische Darstellung der Kopplung IC-ICP-MS. ....	49
Abbildung 21: IC-ICP-MS Kopplung mit Fluss der Probenlösung (■) und dem Fluss des Milli-Q Wassers (■).....	51
Abbildung 22: Chromatogramm einer Lösung mit Iodat und Iodid mit je [I] = 10 µg/kg. ....	52
Abbildung 23: Chromatogramm einer Iodessigsäurelösung mit [I] = 10 µg/kg. ...	52
Abbildung 24: Einfluss von NaCl auf die Chromatogramme von Standardlösungen mit 5 µg/kg Iod in Form von Iodat und Iodid. ■: ohne NaCl, ■: 0,05 g/kg NaCl, ■: 0,1 g/kg NaCl und ■: 0,5 g/kg NaCl.....	53
Abbildung 25: Chromatogramm eines Kalibrierstandard mit je [I] = 5 µg/kg in Form von Iodat und Iodid.....	54
Abbildung 26: Kalibriergerade für IC-ICP-MS mit ◇ Iodat und □ Iodid mit einer NaCl Konzentration von 1 g/kg und den erhaltenen Ausgleichsfunktionen. ....	55
Abbildung 27: Schematische Darstellung des Probenentnahmeapparates mit Kunststoffflasche.....	57
Abbildung 28: Karte mit eingezeichneten Probennahmestellen [88]. ....	58

Abbildung 29: Probenentnahmeort der Probe DK 2014 an der Westküste von Dänemark am Bovbjerg Leuchtturm. ....	61
Abbildung 30: Herstellung der Kalibrierstandards für die Kopplung IC-ICP-MS..	64
Abbildung 31: Mehrfachmagnetrührer mit Wasserproben nach Zugabe von Calciumhypochlorit.....	66
Abbildung 32: Fritte und Nutsche zum Abfiltrieren von Silberiodid. ....	66
Abbildung 33: Probenlösungen nach Zugabe von Silbernitrat zur Ausfällung von Silberiodid. ....	66
Abbildung 34: Getrocknetes Silberiodid auf Filterpapieren in Schraubdeckelglässchen. ....	67
Abbildung 35: Achatmörser mit Achatpistill zum Homogenisieren des Silberiodids. ....	67
Abbildung 36: Vorrichtung für das Pressen des Silberiodids in die Probenhalter. ....	67
Abbildung 37: Schematischer Aufbau des Batch Experimentes. ....	70
Abbildung 38: Deckel mit 28 Löchern für Aktivkohlefilter. ....	70
Abbildung 39: Deckel mit Aktivkohlefiltern. ....	71
Abbildung 40: Offene Box mit positionierten Bechergläsern. ....	71
Abbildung 41: Geschlossene Plastikbox mit Bleiwand. ....	72
Abbildung 42: Schematische Darstellung der Box mit den Positionen der Bechergläser mit Nummer und Befüllung. ....	73
Abbildung 43: Aufgetragene Zählrate der Gläser mit deionisiertem Wasser gegen die vergangenen Tage (Gläser: 1♦, 4■, 5▲ und Zerfallskurve I-125 —).....	75
Abbildung 44: Aufgetragene Zählraten der Gläser mit synthetischem Meerwasser gegen die vergangenen Tage (Gläser: 2♦, 3■, 6▲ und Zerfallskurve I-125 —)..	75

Abbildung 45: Vergleich der gemessenen Zählraten mit Ausgleichsfunktion mit den berechneten Zählraten. a) ○Milli-Q Wasser gemittelt, + berechnete Werte für Milli-Q Wasser. b) ○Meerwasser gemittelt, x berechnete Werte für synthetisches Meerwasser. Die theoretisch zu erwartenden Werte wurden aus den Startwerten berechnet. ....	76
Abbildung 46: Zählraten der Aktivkohlefilter im Deckel der Box. Mit den Zählraten ■ 1000 - 800 cps, ■ 800 - 600 cps, ■ 600 - 400 cps, ■ 400 - 200 cps und ■ 200 - 0 cps.....	78
Abbildung 47: a) Bleiziegel zur Abschirmung der Box des Batch Experimentes und b) Draufsicht auf die Box. ....	79
Abbildung 48: Chromatogramm nach der Oxidation von Iodid mit Wasserstoffperoxid.....	81
Abbildung 49: Chromatogramm nach der Oxidation von Iodid mit Calciumhypochlorit. ....	81
Abbildung 50: Auffangen der a) Iodat- und b) Iodid-Fractionen bei der präparativen Trennung durch die Ionenchromatographie. ....	82
Abbildung 51: Zählraten Glas 2, synthetisches Meerwasser mit $^{125}\text{I}$ -Zugabe. pH = 7,6 und Eh = 445,4 mV. ◆ $^{125}\text{IO}_3^-$ , ■ $^{125}\text{I}^-$ , ▲ $^{125}\text{I}^-$ rechnerisch. ....	84
Abbildung 52: Zählraten Glas 3, synthetisches Meerwasser mit Benzoat-, Toluol-, Glucose- und $^{125}\text{IO}_3^-$ -Zugabe. pH = 8,1 und Eh = 403,1 mV. ◆ $^{125}\text{IO}_3^-$ , ■ $^{125}\text{I}^-$ , ▲ $^{125}\text{IO}_3^-$ rechnerisch. ....	84
Abbildung 53: Zählraten Glas 4, synthetisches Meerwasser mit Benzoat-, Toluol-, Glucose- und $^{125}\text{I}^-$ -Zugabe. pH = 7,7 und Eh = 414,7 mV. ◆ $^{125}\text{IO}_3^-$ , ■ $^{125}\text{I}^-$ , ▲ $^{125}\text{I}^-$ rechnerisch. ....	85
Abbildung 54: Zählraten Glas 5, synthetisches Meerwasser mit $^{125}\text{IO}_3^-$ -Zugabe. pH = 8,2 und Eh = 401,5 mV. ◆ $^{125}\text{IO}_3^-$ , ■ $^{125}\text{I}^-$ , ▲ $^{125}\text{IO}_3^-$ rechnerisch. ....	85

Abbildung 55: Zählraten des $^{125}\text{I}$ - aus Glas 2 exklusive der ersten zwei und der letzten drei Messpunkte aus der Abbildung 51 und der entsprechenden Ausgleichfunktionen.....	86
Abbildung 56: Zählraten des $^{125}\text{I}$ - aus Glas 4 exklusive der ersten drei und der letzten drei Messpunkte aus der Abbildung 53 und der entsprechenden Ausgleichfunktionen.....	87
Abbildung 57: Auftragung der Isotopenverhältnisse $\text{I-129/I-127}$ gegen die $\text{I-129}$ -Gehalte für eine Clusteranalyse der Wasserproben. ♦: Probenstellen 1,4,5,6 und 7 liegen südlich bzw. westlich von La Hague, ◆: Probenstellen 2,3,8,9 und 10 liegen nördlich bzw. östlich von La Hague.....	91
Abbildung 58: Auftragung des Isotopenverhältnisses $\text{I-129/I-127}$ gegen die $\text{I-129}$ -Gehalte zum Vergleich der La Hague Proben und der DK 2014 Probe mit Proben aus Niedersachsen aus Osman et. al. [22]. .....	92
Abbildung 59: Probenentnahmeorte an der Westküste Dänemarks [17]. .....	94
Abbildung 60: Chromatogramm der Probe La Hague 3. Die MS Messung wurde 2 Minuten nach dem Start der IC gestartet, sodass sich eine zeitliche Verschiebung des Iodid-Peaks im Vergleich zum Chromatogramm in Abbildung 25 ergibt, siehe auch den Absatz „Einfluss von Fremdionen auf die Messsignale“ ab Seite 53...	94
Abbildung 61: Ausschnitte der Probenentnahmestellen von Hou et. al. im Ärmelkanal und der Westküste Dänemarks [17].....	97
Abbildung 62: Auftragung der Iodat/Iodid-Verhältnisse des $\text{I-127}$ gegen die des $\text{I-129}$ der Wasserproben La Hague 1 - 10 und DK 2014.....	99
Abbildung 63: Konzentrationsverlauf von Iodat, Iodid und anderer Ionen in Meerwasser in Abhängigkeit vom pH-Wert [100].....	107
Abbildung 64: Zusammenfassung der entwickelten Analysemethode für die Speziation von $\text{I-127}$ und $\text{I-129}$ . .....	113

Abbildung 65: Messwerte aus dem Glas 1 des zweiten Batch Experimentes.  
 Synthetisches Meerwasser mit  $^{125}\text{I}$ -Zugabe. pH = 7,4 und Eh = 464,1 mV.  
 ♦  $^{125}\text{IO}_3^-$ -, ■  $^{125}\text{I}^-$ -, ▲  $^{125}\text{I}^-$ - rechnerisch..... 116

Abbildung 66: Messwerte aus dem Glas 2 des zweiten Batch Experimentes.  
 Synthetisches Meerwasser mit  $^{125}\text{I}$ -Zugabe. pH = 7,6 und Eh = 445,4 mV.  
 ♦  $^{125}\text{IO}_3^-$ -, ■  $^{125}\text{I}^-$ -, ▲  $^{125}\text{I}^-$ - rechnerisch..... 116

Abbildung 67: Zählraten aus dem Glas 5 des zweiten Batch Experimentes.  
 Synthetisches Meerwasser mit  $^{125}\text{IO}_3^-$ -Zugabe. pH = 8,2 und Eh = 401,5 mV. ♦  
 $^{125}\text{IO}_3^-$ -, ■  $^{125}\text{I}^-$ -, ▲  $^{125}\text{IO}_3^-$ - rechnerisch..... 117

Abbildung 68: Zählraten aus dem Glas 6 des zweiten Batch Experimentes.  
 Synthetisches Meerwasser mit  $^{125}\text{IO}_3^-$ -Zugabe. pH = 7,8 und Eh = 413,7 mV. ♦  
 $^{125}\text{IO}_3^-$ -, ■  $^{125}\text{I}^-$ -, ▲  $^{125}\text{IO}_3^-$ - rechnerisch..... 118

## 10.6 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften des Iods [47].	19
Tabelle 2: KOH Gradient für die IC-Trennung.	48
Tabelle 3: Probenentnahmeorte mit Namen und GPS Koordinaten.	59
Tabelle 4: Gemessene Redoxpotentiale und pH-Werte der Wasserproben mit den Temperaturen während der Messungen.	59
Tabelle 5: Parameter der ICP-MS Messungen.	62
Tabelle 6: Masse der verwendeten Chemikalien für synthetisches Meerwasser.	72
Tabelle 7: Berechnete effektive Halbwertszeiten für I-125 in deionisiertem und synthetischem Meerwasser.	77
Tabelle 8: Zugegebene Volumina an I-127 Lösungen in Form von Iodat und Iodid mit $[I] = 10 \text{ mg/kg}$ , zugegebene I-125 Spezies, Volumen an Toluol und Massen an Benzoat und Glucose in den sechs Bechergläsern.	80
Tabelle 9: I-127-Gehalte der Wasserproben von Mai 2016 mit Probennummern und Ortsnamen.	89
Tabelle 10: Isotopenverhältnisse I-129/I-127 und die berechneten I-129-Konzentrationen in den Proben. Fett gedruckt: Probennahmeorte liegen westlich bzw. südlich von La Hague. Die übrigen Probennahmeorte liegen nördlich bzw. östlich von La Hague.	90
Tabelle 11: Gesamtgehalte an I-129 in den Proben von Hou et. al. [17].	93
Tabelle 12: Massenanteil des Iods aus den Spezies Iodat und Iodid in den Wasserproben. Fett gedruckt: Probennahmeorte liegen westlich bzw. südlich von La Hague. Die übrigen Probennahmeorte liegen nördlich bzw. östlich von La Hague.	95

Tabelle 13: I-129-Gehalte in den Iodat- und Iodidfraktionen. Fett gedruckt: Probennahmeorte liegen westlich bzw. südlich von La Hague. Die übrigen Probennahmeorte liegen nördlich bzw. östlich von La Hague. ....	96
Tabelle 14: I-129-Gehalte in Iodat und Iodid in Proben aus dem Ärmelkanal von Hou et. al. [17] umgerechnet auf g/kg. ....	96
Tabelle 15: Iodat/Iodid-Verhältnisse der Iodisotope I-127 und I-129. Fett gedruckt: Probennahmeorte liegen westlich bzw. südlich von La Hague. Die übrigen Probennahmeorte liegen nördlich bzw. östlich von La Hague. ....	98
Tabelle 16: Iodat/Iodid-Verhältnisse der Iodisotope I-127 und I-129 in den Proben von Hou et. al. [17]. ....	100
Tabelle 17: Eingegebene Konzentrationen der verwendeten Ionen in der Spezies Software Medusa. ....	106
Tabelle 18: In der Software Medusa verwendete Gleichgewichtskonstanten möglicher Reaktionen im Meerwasser [100]. ....	107
Tabelle 19: Standards mit 1 g/kg NaCl für die IC-ICP-MS Kalibration mit tatsächlichen Konzentrationen an Iodat und Iodid und die gemessenen Peakflächen. ....	118
Tabelle 20: Iodat und Iodid Peakflächen der Proben La Hague 1 - 10 und DK 2014 mit Standard-abweichungen aus den IC-ICP-MS Messungen. ....	119
Tabelle 21: Tatsächliche Iodkonzentrationen und gemessenen Isotopenverhältnisse I-127/Xe-129 der Kalibrierstandards für die ICP-MS Messungen der Proben 1 - 5 und 8. ....	120
Tabelle 22: Tatsächliche Iodkonzentrationen und gemessenen Isotopenverhältnisse I-127/Xe-129 der Kalibrierstandards für die ICP-MS Messungen der Proben 6, 7, 9, 10 und DK 2014. ....	120

Tabelle 23: Gemessene Isotopenverhältnisse I-127/Xe-129 der Proben 1 - 10 und DK 2014.....	121
Tabelle 24: Zählraten inklusive Standardabweichungen der sechs Bechergläser aus dem ersten Batch Experiment mit unterschiedlichen Lösungen in cps. ....	122
Tabelle 25: Zählraten inklusive Standardabweichungen der Iodat Messungen aus dem zweiten Batch Experiment mit unterschiedlichen I-125 Spezies in cps.....	122
Tabelle 26: Zählraten inklusive Standardabweichungen der Iodid Messungen aus dem zweiten Batch Experiment mit unterschiedlichen I-125 Spezies in cps.....	123
Tabelle 27: Verwendete Abkürzungen. ....	134
Tabelle 28: Verwendete Chemikalien. ....	139

## 10.7 Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 27: Verwendete Abkürzungen.

Abkürzung	Bedeutung
°	Grad
∅	Durchmesser
°C	Grad Celsius
[I]	Iod Konzentration
a	Jahr
AgNO <sub>3</sub>	Silbernitrat
AgI	Silberiodid
AMS	Beschleunigermassenspektrometrie (accelerated mass spectrometry)
Ar	Argon
c	Konzentration
Ca(OCl) <sub>2</sub>	Calciumhypochlorit
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Toluol
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	Benzoat
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> IO <sub>2</sub>	Iodessigsäure
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	Glucose

---

Abkürzung	Bedeutung
CH <sub>3</sub> I	Methyljodid
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	Diiodmethan
CH <sub>2</sub> ICI	Chloriodmethan
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> Br	Bromiodmethan
cm <sup>2</sup>	Quadratcentimeter
cps	Counts pro Sekunde
cts	Counts
d	Tag
e	Elementarladung
E <sup>0</sup>	Normalredoxpotential
Eh	Redoxpotential gegen eine Normalwasserstoffelektrode
ESA	elektrostatischer Analysator
g	Gramm
Gl.	Gleichung
h	Stunde
HI	Iodwasserstoff
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
H <sub>2</sub> O	Wasser

---

Abkürzung	Bedeutung
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Wasserstoffperoxid
HOI	Hypoiodige Säure
I	elementares Iod
I <sup>-</sup>	Iodid
IC	Ionenchromatographie
ICP-MS	induktive gekoppeltes Plasma - Massenspektrometrie
IEC	Ionenausschlusschromatographie (ion exclusion chromatography)
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Iodat
IPC	Ionenpaarbildungschromatographie
k	Kilo, Tausend
K	Kelvin
<i>K</i>	Gleichgewichtskonstante
k*	Erkennungsgrenze
k <sup>#</sup>	Nachweisgrenze
KOH	Kaliumhydroxid
KZ	Koordinationszahl
L	Liter

Abkürzung	Bedeutung
log	dekadischer Logarithmus
$\mu$	Mikro, Millionstel
m	Meter
<i>m</i>	Masse
M	mol/L
<i>M</i>	mobile Phase
Mio	Million
min	Minute
mol	Das Mol entspricht $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen
n	Nano, Milliardstel
NaCl	Natriumchlorid
NaI	Natriumiodid
NaIO <sub>3</sub>	Natriumiodat
NaOH	Natriumhydroxid
$\Omega$	Ohm, elektrischer Widerstand
Pb	Blei
pH	negativ dekadischer Logarithmus der Protonenaktivität
pK <sub>S</sub>	negativdekadischer Logarithmus der Säurekonstanten

Abkürzung	Bedeutung
$r$	Ablenkradius
s	Sekunde
s	stationäre Phase
SEV	Sekundärionenvervielfacher
$T_{1/2}$	Halbwertszeit
$T_{\text{pH}}$	Temperatur bei der Messung des pH-Wertes
$T_{\text{Redox}}$	Temperatur bei der Messung des Redoxpotentials
TMAH	Trimethylammoniumhydroxid
U	Uran
$U$	Spannung
$\tilde{U}(0)$	Unsicherheit bei der Berechnung der Erkennungsgrenze
$\tilde{U}(k\#)$	Unsicherheit bei der Berechnung der Nachweisgrenze
$v$	Geschwindigkeit
Xe	Xenon
$z$	Ladung eines Ions

## 10.8 Verwendete Chemikalien

Tabelle 28: Verwendete Chemikalien.

Formel	Name	Hersteller	Reinheit / Maße
$\text{AgNO}_3$	Silbernitrat	Merck	zur Analyse
Ar	Argon	Linde	4,8
C	Aktivkohlefilter	Macherey-Nagel	Ø 50 mm
C	Aktivkohlepulver	Merck	0,5 - 1,0 mm
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Toluol	Sigma-Aldrich	p.a. ≥ 99,7 %
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$	Natriumbenzoat	Alfa Aesar	99 %
$\text{C}_2\text{H}_3\text{IO}_2$	Iodessigsäure	Sigma-Aldrich	≥ 98 %
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Glucose	Merck	-
$\text{Ca}(\text{OCl})_2$	Calciumhypochlorit	Sigma-Aldrich	technisch
$\text{HNO}_3$	Salpetersäure	VWR Chemicals	69 %
$\text{H}_2\text{O}_2$	Wasserstoffperoxid	Sigma-Aldrich	35 %
KI	Iodid IC Standard	Fluka	1000 mg/L
$\text{KIO}_3$	Kaliumiodat	Sigma-Aldrich	> 98 %
NaCl	Natriumchlorid	Merck	zur Analyse
NaI	Natriumiodid	Fluka	> 99,5 %

Formel	Name	Hersteller	Reinheit / Maße
NaOH	Natriumhydroxid	Merck	≥ 99 %
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10 H <sub>2</sub> O	Natriumsulfat Decahydrat	Fluka	zur Analyse
(NH <sub>3</sub> OH)Cl	Hydroxylammonium- chlorid	Merck	≥ 99 %
TMAH	Trimethylammonium- hydroxid	Fluka	25 %

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] G. Snyder, A. Aldahan und G. Possnert, „Global distribution and long-term fate of anthropogenic  $^{129}\text{I}$  in marine and surface water reservoirs,“ *Geochemistry Geophysics Geosystems* 11, pp. 1-19, 30 April 2010.
- [2] X. Hou, H. Dahlgard und 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* 51, pp. 571-584, 2000.
- [3] A. Aldahan, V. Alfimov und G. Possnert, „ $^{129}\text{I}$  anthropogenic budget: Major sources and sinks,“ *Applied Geochemistry* 22, pp. 606-618, 2007.
- [4] G. Steinhauser, „Fukushima's Forgotten Radionuclides: A Review of the Understudied Radioactive Emissions,“ *Environmental Science Technology* 48, pp. 4649-4663, 2014.
- [5] L. Tosch, „Dissertation: Untersuchung von Wasserproben aus der Nordsee auf I-129,“ Leibniz Universität Hannover, Hannover, 2010.
- [6] R. Michel, A. Daraoui, M. Gorny, D. Jakob, R. Sachse, L. Tosch, H. Nies, I. Goroncy, J. Herrmann, H.-A. Synal, M. Stocker und V. Alfimov, „Iodine-129 and iodine-127 in European seawaters and in precipitation from Northern Germany,“ *Science of The Total Environment*, pp. 151 - 161, 2012.
- [7] J. Moran, U. Fehn und R. T. Teng, „Variations in  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratios in marine sediments: evidence for a fossil organic component.,“ *Chemical Geology*, pp. 193-203, 1998.

- [8] U. Fehn, G. R. Holdren, D. Elmore, T. Brunelle, R. Teng und P. W. Kubik, „Determination of natural and anthropogenic  $^{129}\text{I}$  in marine sediments,“ *Geophysical Research Letters* 13, pp. 137-139, 1986.
- [9] J. Fabryka-Martin, H. Bentley, D. Elmore und P. L. Airey, „Natural iodine-129 as an environmental tracer,“ *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, pp. 337-347, 1985.
- [10] H. Reithmeier, V. Lazarev, W. Rühm, M. Schwikowski, H. W. Gäggeler und E. Nolte, „Estimate of European  $^{129}\text{I}$  Release Supported by  $^{129}\text{I}$  Analysis in an Alpine Ice Core,“ *Environmental Science Technology* 40, pp. 5891-5896, 2006.
- [11] X. Hou, H. Dahlgaard, S. P. Nielsen und J. Kucera, „Level and origin of iodine-129 in the Baltic Sea,“ *Journal of Environmental Radioactivity* 61, pp. 331-343, 2002.
- [12] H. Nies, I. Goroncy, J. Hermann, R. Michel, A. Daraoui, M. Gorny, D. Jakob, R. Sachse, L. Tosch, S. P. Nielsen, M. Dawdall, A. L. Rudjord, T. Gäfvert, H.-A. Synal, M. Stocker und V. Alfimov, „Kartierung von Tc-99, I-129 und I-127 im Oberflächenwasser der Nordsee,“ <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0221-201008263031>, Reportnummer: BfS-RESFOR-31/10, 2010.
- [13] A. Daraoui, R. Michel, M. Gorny, D. Jakob, R. Sachse, H.-A. Synal und V. Alfimov, „Iodine-129, Iodine-127 and Caesium-137 in the environment: soils from Germany and Chile,“ *Journal of Environmental Radioactivity* 112, pp. 8-22, 2012.

- [14] X. Hou, P. P. Povinec, L. Zhang, K. Shi, D. Biddulph, C.-C. Chang, Y. Fan, R. Golser, Y. Hou, M. Jeskovsky, T. A. Jull, Q. Liu, M. Luo, P. Steier und W. Zhou, „Iodine-129 in Seawater Offshore Fukushima: Distribution, Inorganic Speciation, Sources, and Budget,“ *Environmental Science Technology*, pp. 3091-3098, 5 März 2013.
- [15] N. Casacuberta, M. Christl, K. O. Buesseler, Y. Lau, C. Vockenhuber, M. Castrillejo, H.-A. Synal und P. Masque, „Potential Release of  $^{129}\text{I}$ ,  $^{236}\text{U}$ , and Pu Isotopes from Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plants to the Ocean from 2013 to 2015,“ *Environmental Science Technology* 51, pp. 9826-9835, 2017.
- [16] M. Raiwa, „Bachelorarbeit: Analyse von Iod-129 in Atlantikwasser,“ Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Hannover, 2013.
- [17] X. Hou, A. Aldahan, S. P. Nielsen, G. Possnert, H. Nies und J. Hedfors, „Speciation of  $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  in Seawater and Implications for Sources and Transport Pathways in the North Sea,“ *Environ. Sci. Technol.* 41, pp. 5993 - 5999, 2007.
- [18] A. Daraoui, „Dissertation: Migration von I-129 und Retrospektive Dosimetrie,“ Gottfried Wilhelm Leibniz Universität, Hannover, 2010.
- [19] K. Klipsch, „Dissertation: Bestimmung von  $^{129}\text{I}$  und  $^{127}\text{I}$  in Umweltproben zwecks der Ermittlung radiologischer Parameter des  $^{129}\text{I}$  auf seinem Weg von Quellen durch die Nahrungskette bis zum Menschen.,“ Leibniz Universität Hannover, Hannover, 2005.

- [20] A. Schmidt, „Diplomarbeit: Vergleich von Methoden zur Bestimmung von stabilem und radioaktivem Iod in Umweltproben.,“ Leibniz Universität Hannover, Hannover, 1995.
- [21] S. Szidat, „Dissertation: Iod-129: Probenvorbereitung, Qualitätssicherung und Analyse von Umweltmaterialien.,“ Leibniz Universität Hannover, Hannover, 2000.
- [22] A. A. Osman, S. Bister, B. Riebe, A. Daraoui, C. Vockenhuber, L. Wacker und C. Walther, „Radioecological investigation of  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  and  $^{129}\text{I}$  in natural waters from Fuhrberger Feld catchment, Northern Germany.,“ *Journal of Environmental Radioactivity*, Nr. 165, pp. 243-252, 2016.
- [23] A. M. Schwinger, „Dissertation: Deutschlandweite Untersuchung der  $^{129}\text{I}$ - und  $^{127}\text{I}$ -Inventare und ihres Isotopenverhältnisses in verschiedenen Umweltkompartimenten.,“ Leibniz Universität Hannover, Hannover, 2014.
- [24] D. I. Kaplan, S. Zhang, K. A. Roberts, K. Schwehr, C. Xu, D. Creeley, Y.-F. Ho, H.-P. Li, C. M. Yeager und P. H. Santschi, „Radioiodine concentrated in a wetland,“ *Journal of Environmental Radioactivity* 131, pp. 57-61, 2014.
- [25] X. Hou, H. Dahlgaard, B. Rietz, U. Jacobsen, S. Nielsen und A. Aarkrog, „Determination of Chemical Species of Iodine in Seawater by Radiochemical Neutron Activation Analysis Combined with Ion-Exchange Preseparation,“ *Analytical Chemistry* 71, pp. 2745-2750, 15 07 1999.
- [26] X. Hou, H. Dahlgaard und S. Nielsen, „Chemical speciation analysis of  $^{129}\text{I}$  in seawater and a preliminary investigation to use it as a tracer for

- geochemical cycle study of stable iodine," *Marine Chemistry* 74, pp. 145-155, 05 Januar 2001.
- [27] J. Qiao, V. Hansen, X. Hou, A. Aldahan und G. Possnert, „Speciation analysis of  $^{129}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$  in environmental soil and sediment," *Applied Radiation and Isotopes* 70, pp. 1698-1708, 16 April 2012.
- [28] L. Zhang, X. Hou und S. Xu, „Speciation of  $^{127}\text{I}$  and  $^{129}\text{I}$  in atmospheric aerosols at Risö, Denmark: insight into sources of iodine isotopes and their species transformation," *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, pp. 1971-1985, 2016.
- [29] Z. Chen, M. Megharaj und R. Naidu, „Speciation of iodate and iodide in seawater by non-suppressed ion chromatography with inductive coupled plasma mass spectrometry," *Talanta* 72, pp. 1842-1846, 14 Februar 2007.
- [30] S. Lai, Iodine Speciation in Atmospheric Aerosols in the Marine Boundary Layer, Mainz: Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2008.
- [31] W. Liu, H. Yang, B. Li und S. Xu, „Determination of Bromine and Iodine Speciation in Drinking Water Using High Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry," *Geostandards and Geoanalytical Research* 35, pp. 69-74, 05 August 2009.
- [32] S. Yoshida, Y. Muramatsu, S. Katou und H. Sekimoto, „Determination of the chemical forms of iodine with IC-ICP-MS and its application to environmental samples," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 273, pp. 211-214, 2007.

- [33] A. Spolaor, P. Vallelonga, J. Gabrieli, N. Kehrwald, C. Turetta, G. Cozzi, L. Poto, J. M. Plane, C. Boutrom und C. Barbante, „Speciation analysis of iodine and bromine at picogram-per-gram levels in polar ice,“ *Anal. Bioanal. Chem.* **405**, pp. 647-654, 2013.
- [34] S. Zhang, K. A. Schwehr, Y.-F. Ho, C. Xu, K. A. Roberts, D. J. Kaplan, R. Brinkmeyer, C. M. Yeager und P. H. Santschi, „A Novel Approach for the Simultaneous Determination of Iodide, Iodate and Organo-Iodide for  $^{127}\text{I}$  and  $^{129}\text{I}$  in Environmental Samples Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry,“ *Environmental Science Technology* **44**, pp. 9042-9048, 2010.
- [35] S. Zhang, C. Xu, D. Creeley, Y.-F. Ho, H.-P. Li, R. Grandbois, K. Schwehr, D. I. Kaplan, C. Yeager, D. Wellman und P. H. Santschi, „Iodine-129 and Iodine-127 speciation in groundwater at the Hanford Site, U.S.: Iodate incorporation into calcite,“ *Environmental Science Technology* **47**, p. 9635–9642, 2013.
- [36] H. N. Edmonds, Tracer Applications of Anthropogenic Iodine-129 in the North Atlantic Ocean, Dissertation, Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, 1997.
- [37] E. Englund, A. Aldahan, X. Hou, R. Petersen und G. Possnert, „Speciation of iodine ( $^{127}\text{I}$  and  $^{129}\text{I}$ ) in lake sediments,“ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **268**, pp. 1102-1105, 2010.
- [38] P. Yi, Iodine Isotops ( $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$ ) in the Baltic Sea, Dissertation, Uppsala: Uppsala University, 2012.

- [39] X. Hou, V. Hansen, A. Aldahan, G. Possnert, O. Lind und G. Lujaniene, „A review on iodine-129 in the environmental and biological samples.,“ *750th Anniversary Volume 632*, pp. 181-196, 2009.
- [40] X. Hou, „Chemical Speziation of Long-Lived Radionuclides in the Environment,“ Technical University of Denmark, Roskilde, 2008.
- [41] X. Hou, „Iodine Speciation in Foodstuffs, Tissues, and Environmental Samples: Iodine Species an Analytical Method.,“ Technical University of Denmark, Roskilde, 2009.
- [42] V. Hansen, P. Yi, X. Hou, A. Aldahan, P. Roos und G. Possnert, „Iodide and iodate ( $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$ ) in surface water of Baltic Sea, Kattegat and Skagerrak,“ *Science of the Total Environment*, pp. 296-303, 2011.
- [43] P. He, X. Hou, A. Aldahan, G. Possnert und P. Yi, „Iodine isotopes species fingerprinting environmental conditions in surface water along the northeastern Atlantic Ocean,“ *Scientific Reports 3*, 2013.
- [44] S. Xing, X. Hou, A. Aldahan, G. Possnert, K. Shi, P. Yi und W. Zhou, „Water Circulation and Marine Environment in the Antarctic Traced by Speciation of  $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$ ,“ *Scientific Reports 7*, 10 August 2017.
- [45] S. Otosaka, K. A. Schwehr, D. I. Kaplan, K. A. Roberts, S. Zhang, C. Xu, H.-P. Li, Y.-F. Ho, R. Brinkmeyer, C. M. Yeager und P. H. Santschi, „Factors controlling mobility of  $^{127}\text{I}$  and  $^{129}\text{I}$  species in an acidic groundwater plume at the Savannah River Site,“ *Science of the Total Environment 409*, pp. 3857-3865, 2011.

- [46] H. Bowley, S. Young, E. Ander, N. Crout, M. Watts und E. Bailey, „Iodine binding to humic acid,“ *Chemosphere* 157, pp. 208 - 214, 2016.
- [47] M. Binnewies, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 1 Hrsg., München: Spektrum Akademischer Verlag, 2004.
- [48] G. T. F. Wong, „The marine geochemistry of iodine,“ *Reviews in Aquatic Science* 4, pp. 45-73, 1991.
- [49] V. Hansen, „Dissertation: Chemical Speciation Analysis and Environmental Behaviour of I-127 and I-129,“ Roskilde, 2011.
- [50] Q. Hu und J. E. Moran, *Radionuclides in the Environment*, 1 Hrsg., D. A. Atwood, Hrsg., Southern Gate, Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2010, pp. 167-189.
- [51] J. Magill, G. Pfennig, R. Dreher und Z. Sóti, „Karlsruher Nuklidkarte,“ Nucleonica GmbH, Karlsruhe, 2012.
- [52] R. Fuge und C. C. Johnson, „Iodine and human health, the role of environmental geochemistry and diet, a review,“ *Applied Geochemistry* 63, pp. 282-302, 25 September 2015.
- [53] T. Ernst, „Dissertation: Anthropogenes Iod-129 als Tracer für Umweltprozesse - Ein Beitrag zum Verhalten von Spurenstoffen bei der Migration in Böden und beim atmosphärischen Transport,“ Leibniz Universität Hannover, Hannover, 2003.

- [54] G. Rädlinger und K. G. Heumann, „Transformation of Iodide in Natural and Wastewater Systems by Fixation on Humic Substances,“ *Environmental Science Technology* 34, pp. 3932-3936, 2000.
- [55] L. J. Carpenter, „Iodine in the Marine Boundary Layer,“ *Chemical Reviews* 103, pp. 4953-4962, 2003.
- [56] Y. Sakamoto, A. Yabushita und M. Kawasaki, „Direct Emission of I<sub>2</sub> Molecule and IO Radical from the Heterogeneous Reactions of Gaseous Ozone with Aqueous Potassium Iodide Solution,“ *The Journal of Physical Chemistry Letters* 113, pp. 7707-7713, 2009.
- [57] Y. Sakamoto, S. Enami und K. Tonokura, „Enhancement of Gaseous Iodine Emission by Aqueous Ferrous Ions during the Heterogeneous Reaction of Gaseous Ozone with Aqueous Iodide,“ *The Journal of Physical Chemistry* 117, pp. 2980-2986, 2013.
- [58] B. Gantt, G. Sarwar, J. Xing, H. Simon, D. Schwede, W. T. Hutzell, R. Mathur und A. Saiz-Lopez, „The Impact of Iodide-Mediated Ozone Deposition and Halogen Chemistry on Surface Ozone Concentrations Across the Continental United States,“ *Environmental Science Technology* 51, pp. 1458-1466, 2017.
- [59] M. D. Shaw und L. J. Carpenter, „Modification of Ozone Deposition and I<sub>2</sub> Emissions at the Air-Aqueous Interface by Dissolved Organic Carbon of Marine Origin,“ *Environmental Science Technology* 47, pp. 10947-10954, 2013.

- [60] A. Saiz-Lopez, J. Plane, A. Baker, L. Carpenter, R. von Glasow, J. Gómez Martin, G. McFiggans und R. Saunders, „Atmospheric Chemistry of Iodine,“ *Chemical Reviews* 112, pp. 1773-1804, 2012.
- [61] C. Jones, K. Hornsby, R. Sommariva, R. Dunk, R. von Glasow, G. McFiggans und L. Carpenter, „Quantifying the Contribution of Marine Organic Gases to Atmospheric Iodine,“ *Geophys. Res. Lett.*, Nr. 37, 2010.
- [62] D. C. Whitehead, „The distribution and transformation of iodine in the environment,“ *Environment International* 10, pp. 321-339, 1984.
- [63] K. Rahn, R. Borys und R. Duce, „Tropospheric Halogen Gases. Inorganic and Organic Components,“ *Science* 192, pp. 549-550, 1976.
- [64] T. Jabbar, G. Wallner und P. Steier, „A review on <sup>129</sup>I analysis in air,“ *Journal of Environmental Radioactivity* 126, pp. 45-54, 2013.
- [65] D. J. Donaldson und C. George, „Sea-Surface Chemistry and Its Impact on the Marine Boundary Layer,“ *Environmental Science Technology* 46, pp. 10385-10389, 2012.
- [66] R. E. Moore, „Volatile Compounds from Marine Algae,“ *Accounts of Chemical Research* 10, pp. 40-47, 1977.
- [67] S. Enami, C. D. Vecitis, J. Cheng, M. R. Hoffmann und A. J. Colussi, „Global Inorganic Source of Atmospheric Bromine,“ *The Journal of Physical Chemistry Letters* 111, pp. 8749-8752, 2007.

- [68] W. Han, W. Clarke und S. Pratt, „Cycling of iodine by microalgae: Iodine uptake and release by a microalgae biofilm in a groundwater holding pond,“ *Ecological Engineering*, Nr. 94, pp. 286-294, 2016.
- [69] B. Giese, F. Laturus, F. C. Adams und C. Wiencke, „Release of Volatile Iodinated C1-C4 Hydrocarbons by Marine Macroalgae from Variuos Climate Zones,“ *Environmental Science Technology* 33, pp. 2432-2439, 1999.
- [70] M. F. Mesko, I. G. Toralles, C. A. Hartwig, G. S. Coelho, A. L. Muller, C. A. Bizzi und P. A. Mello, „Bromine and Iodine Contents in Raw and Cooked Shrimp and Its Parts,“ *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 64, pp. 1817-1822, 2016.
- [71] R. M. Dominguez-Gonzalez, G. M. Chiocchetti, P. Herbello-Hermelo, D. Velez, V. Devesa und P. Bermejo-Barrera, „Evaluation of Iodine Bioavailability in Seaweed Using in Vitro Methods,“ *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 65, pp. 8435-8442, 2017.
- [72] X. Hou, A. Aldahan, S. Nielsen und G. Possnert, „Time Series of  $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  Speciation in Precipitation from Denmark,“ *Environ. Sci. Technol.* 43, pp. 6522-6528, 2009.
- [73] C. Xu, S. Zhang, Y.-F. Ho, E. J. Miller, K. A. Roberts, H.-P. Li, K. A. Schwehr, S. Otosaka, D. I. Kaplan, R. Brinkmeyer, C. M. Yeager und P. H. Santschi, „Is soil natrual organic matter a sink or source for mibile radioiodine ( $^{129}\text{I}$ ) at the Savannah River Site?,“ *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, pp. 5716-5735, 2011.

- [74] B. Gilfedder, M. Petri, M. Wessels und H. Biester, „An iodine mass-balance for Lake Constance, Germany: Insights into iodine speciation changes and fluxes.,“ *Geochemicaet Cosmochimica Acta* 74, pp. 3090-3111, 2010.
- [75] Thermo Fisher Scientific Inc., „iCAP Q Betriebsanleitung,“ 2012.
- [76] D. A. Skoog, F. J. Holler und S. R. Crouch, Instrumentelle Analytik. Grundlagen - Geräte - Anwendungen., Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum Verlag, 1996.
- [77] K. Cammann, Instrumentelle Analytische Chemie, 1 Hrsg., Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 2010.
- [78] G. Schwedt, Analytische Chemie, 2 Hrsg., Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2008.
- [79] T. Eickhorst, „Dissertation: Anionenanalytik mit der Online-Kopplung von Ionenchromatographie und induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie,“ Marburg/Lahn, 2005.
- [80] Dionex Corporation, „www.thermofisher.com,“ Dionex, 2016. [Online]. Available: <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/4270-DS-Eluent-Suppressors-23Nov10-LPN1290-10.pdf>. [Zugriff am 10 09 2017].
- [81] Dionex Corporation, „ICS-2000 Ion Chromatography System Operator's Manual,“ Sunnyvale, 2006.
- [82] G. Schatz, A. Weidinger und M. Deicher, Nukleare Festkörperphysik: Kernphysikalische Meßmethoden und ihre Anwendungen, 4. Hrsg., Wiesbaden: Vieweg + Teubner Verlag, 2010.

- [83] M. Christl, J. Lachner, C. Vockenhuber, I. Goroncy, J. Herrmann und H.-A. Synal, „First data of uranium-236 in the north sea,“ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 294, pp. 530-536, 2013.
- [84] C. Vockenhuber, V. Alfimov, M. Christl, J. Lachner, T. Schulze-König, M. Suter und H.-A. Synal, „The potential of He stripping in heavy ion AMS,“ *Proceedings of the Twelfth International Conference on Accelerator Mass Spectrometry*, pp. 382-386, 20-25 März 2011.
- [85] F. Hinterberger, Physik der Teilchenbeschleuniger und Ionenoptik, 2. Hrsg., Heidelberg: Springer, 2008.
- [86] A. Müller, „Dissertation: Entwicklung von universellen AMS Anlagen bei tiefen Energien,“ Zürich, 2009.
- [87] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., „DIN ISO 11929 Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Vertrauensbereichs) bei Messungen ionisierender Strahlung - Grundlagen und Anwendungen,“ Berlin, 2011.
- [88] Google Maps, „<http://www.google.de/maps>,“ Google. [Online]. [Zugriff am 23 Januar 2017].
- [89] J.-D. Mao, W.-G. Hu, K. Schmidt-Rohr, G. Davies, E. A. Ghabbour und B. Xing, „Quantitative Characterization of Humic Substances by Solid-State Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance,“ *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, pp. 873-884, 2000.

- [90] H.-R. Schulten, B. Plage und M. Schnitzer, „A Chemical Structure for Humic Substances,“ *Naturwissenschaften* 78, pp. 311-312, 1991.
- [91] A. Holleman und E. Wiberg, Anorganische Chemie, 103 Hrsg., Bd. 1, Berlin: de Gruyter, 2016.
- [92] A. Moreda-Pineiro, V. Romaris-Hortas und P. Bermejo-Barrera, „A review in iodine speciation for environmental, biological and nutrition fields,“ *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26, pp. 2097-2308, November 2011.
- [93] A. Hölzer, „Masterarbeit: Simultane Quantifizierung von Iodid und Iodat in Flüssig- und Bodenproben mittels IC-ICP-OES,“ Leibniz Universität Hannover, Hannover, 2013.
- [94] E. Nakayama, T. Kimoto und S. Okazaki, „Automatic determination of iodine species in natural waters by a new flow-through electrode system,“ *Analytical Chemistry* 57, pp. 1157-1160, Mai 1985.
- [95] K. Ito, „Determination of iodide in Seawater by Ion Chromatography,“ *Analytical Chemistry* 69, pp. 3628-3632, 1997.
- [96] R. Chance, A. R. Baker, L. Carpenter und T. D. Jickells, „The distribution of iodide at the sea surface,“ pp. 1841-1859, 2014.
- [97] E. C. Butler, „The analytical chemist at sea: measurements of iodine and arsenic in marine waters,“ *Trends in Analytical Chemistry* 15, pp. 45-52, Januar 1996.

- [98] N. Springer, „Dissertation: Entwicklung einer GC-MS Methode zur Bestimmung von Iodspezies in wässrigen und gasförmigen Umweltproben,“ Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, 2007.
- [99] D. Liu, X. Hou, J. Du, L. Zhang und W. Zhou, „<sup>129</sup>I and its species in the East China Sea: level, distribution, sources and tracing water masses exchange and movement,“ *Scientific Reports*, pp. 1-9, 2016.
- [100] Medusa-Hydra Chemical equilibrium software, „<https://www.kth.se>,“ 11 Juni 2015. [Online]. Available: <https://www.kth.se/che/medusa/chemeq-1.369367>. [Zugriff am 5 Mai 2017].
- [101] P. He, A. Aldahan, G. Possnert und X. Hou, „Temporal Variation of Iodine Isotopes in the North Sea,“ *Environmental Science Technology*, pp. 1419-1425, 2014.

## 12 Lebenslauf

### Persönliche Angaben

Name: Alex Hölzer

Akademischer Grad: M.Sc. Analytik

Anschrift: Tiergartenstr. 179, 30559 Hannover

Email: alex.hoe@gmx.de

Geburtsdatum und -ort: 18.03.1986 in Nowosibirsk

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: verheiratet

### Bildungsweg

seit dem 01/2014 Promotion am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz der Leibniz Universität Hannover unter Anleitung von Prof. Dr. Clemens Walther mit dem Thema „Simultane Quantifizierung von  $^{127}\text{I}$ - und  $^{129}\text{I}$ -Spezies in Umweltproben mittels IC-ICP-MS und AMS“

10/2011 - 12/2013 M.Sc. Analytik an der Leibniz Universität Hannover und Masterarbeit am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz mit dem Thema „Simultane Quantifizierung von Iodid und Iodat in Wasser- und Bodenproben mittels IC-ICP-OES“

10/2007 - 10/2011 B.Sc. Chemie an der Leibniz Universität Hannover und Bachelorarbeit am Institut für Technische Chemie im Arbeitskreis Bahnemann mit dem Thema „Herstellung und Charakterisierung einer Anatas-Suspension“

06/2006 Abitur an der St. Ursula Schule Hannover

## 13 Publikationsliste

- Alex Hölzer, Beate Riebe, Monika Gorny, Christof Vockenhuber, Clemens Walther (eingereicht am 01.12.2017):  $^{127}\text{I}$  and  $^{129}\text{I}$  species in surface water from the vicinity of La Hague, Journal of Environmental Radioactivity.
- Gupta, D.K., Tawussi, F., Hölzer A., Hamann, L., Walther, C. (2017): Investigation of low level  $^{242}\text{Pu}$  contamination on nutrition disturbance and oxidative stress in *Solanum tuberosum* L., Environmental Science and Pollution Research 24:16050-16061
- Luis Iglesias, Clemens Walther, Francisco Medina, Alex Hölzer, Andreas Neumann, M. Janeth Lozano-Rodriguez, Mayra G. Álvarez, Natallia Torapava (2015): A comprehensive study on iodine uptake by selected LDH phases via coprecipitation, anionic exchange and reconstruction, J. Radioanal. Nucl. Chem., received: 2 December 2014
- Alex Hölzer (2013): Simultane Quantifizierung von Iodid und Iodat in Flüssig- und Bodenproben mittels IC-ICP-OES, Masterarbeit am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

## 14 Poster

- $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  Species in Surface Waters from the vicinity of La Hague, prämiert mit dem 3. Platz des Best Poster Awards bei der ICRER 2017 in Berlin (03.-08.09.2017)