

DIN EN ISO 22125-1

ICS 13.060.60; 17.240

Einsprüche bis 2019-10-23

Entwurf**Wasserbeschaffenheit –****Technetium 99 –****Teil 1: Verfahren mit dem Flüssigszintillationszähler****(ISO/FDIS 22125-1:2019);****Deutsche und Englische Fassung FprEN ISO 22125-1:2019**

Water quality –

Technetium-99 –

Part 1: Test method using liquid scintillation counting (ISO/FDIS 22125-1:2019);

German and English version FprEN ISO 22125-1:2019

Qualité de l'eau –

Technétium-99 –

Partie 1: Méthode de test par comptage des scintillations en milieu liquide

(ISO/FDIS 22125-1:2019);

Version allemande et anglaise FprEN ISO 22125-1:2019

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2019-08-23 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an naw@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin, Saatwinkler Damm 42/43, 13627 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 61 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (FpEN ISO 22125-1:2019) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Unterausschuss NA 119-01-03-08 UA „Radioaktivitätsmessung im Wasser“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfs gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 3696	siehe	DIN ISO 3696
ISO 5667-1	siehe	DIN EN ISO 5667-1
ISO 5667-3	siehe	DIN EN ISO 5667-3
ISO 5667-5	siehe	DIN ISO 5667-5
ISO 5667-6	siehe	DIN EN ISO 5667-6
ISO 5667-14	siehe	DIN EN ISO 5667-14
ISO 11885	siehe	DIN EN ISO 11885
ISO 11929	siehe	DIN ISO 11929
ISO 15586	siehe	DIN EN ISO 15586
ISO 80000-10	siehe	DIN EN ISO 80000-10
ISO/IEC 17025	siehe	DIN EN ISO/IEC 17025

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 5667-1, Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken

DIN EN ISO 5667-3, Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben

DIN EN ISO 5667-5, Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 5: Anleitung zur Probenahme von Trinkwasser aus Aufbereitungsanlagen und Rohrnetzsystemen

DIN EN ISO 5667-6, Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 6: Anleitung zur Probenahme aus Fließgewässern

DIN EN ISO 5667-14, Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 14: Anleitung zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle bei der Entnahme und Handhabung von Wasserproben

DIN EN ISO 11885, Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)

DIN EN ISO 15586, Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Spurenelementen mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit dem Graphitrohr-Verfahren

DIN EN ISO 80000-10, Größen und Einheiten — Teil 10: Atom- und Kernphysik

DIN EN ISO/IEC 17025, Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien

DIN ISO 3696, Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen

DIN ISO 5667-5, Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 5: Anleitung zur Probenahme von Trinkwasser aus Aufbereitungsanlagen und Rohrnetzsystemen

DIN ISO 11929, Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Vertrauensbereichs) bei Messungen ionisierender Strahlung — Grundlagen und Anwendungen

— Leerseite —

Wasserbeschaffenheit — Technetium 99 — Teil 1: Verfahren mit dem Flüssigszintillationszähler (ISO/FDIS 22125-1:2019)

Qualité de l'eau — Technétium-99 — Partie 1 : Méthode d'essai par comptage des scintillations en milieu liquide (ISO/FDIS 22125-1:2019)

Water quality — Technetium-99 — Part 1: Test method using liquid scintillation counting (ISO/FDIS 22125-1:2019)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokumentstufe: parallele formelle Abstimmung vorgelegt

Dokumentsprache: D

STD Version 2.9p

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	8
2 Normative Verweisungen	9
3 Begriffe, Symbole und Abkürzungen	9
4 Kurzbeschreibung des Verfahrens	11
5 Probenahme und Lagerung	12
6 Durchführung	12
6.1 Probenvorbereitung für die Messung	12
6.2 Messung der Probe	13
7 Qualitätssicherungs- und Qualitätskontrollprogramm	13
7.1 Allgemeines	13
7.2 Variablen, die die Messung beeinflussen könnten	13
7.3 Überprüfung der Geräte	13
7.4 Verunreinigung	13
7.5 Prüfung auf Störungen	13
7.6 Überprüfung des Verfahrens	14
7.7 Nachweis der Eignung der analysierenden Person	14
7.8 Messung der Probe	14
8 Angabe der Ergebnisse	14
8.1 Probenaktivität, Wiederfindung und Messunsicherheiten	14
8.2 Erkennungsgrenze	17
8.3 Nachweisgrenze	17
8.4 Grenzen des Vertrauensintervalls	17
8.5 Berechnung bei Verwendung der Aktivität je Volumeneinheit	18
8.6 Umrechnung der Aktivitätskonzentration auf die Massenkonzentration	18
8.7 Umrechnung der Massenkonzentration auf die Volumeneinheit	18
9 Prüfbericht	19
Anhang A (informativ) Verfahren 1 — TEVA ¹)-Harz	20
A.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens	20
A.2 Reagenzien und Geräte	20
A.2.1 Reagenzien	20
A.2.2 Geräte	21
A.3 Durchführung	21
A.3.1 Probenvorbereitung	21
A.3.2 Probenreinigung durch Extraktionschromatographie	21
A.3.3 Probenvorbereitung für die LSC-Messung	22
A.3.4 Messung	22
Anhang B (informativ) Verfahren 2 — TRU ²)-Harz	23
B.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens	23

B.2	Reagenzien und Geräte.....	23
B.2.1	Reagenzien.....	23
B.2.2	Geräte.....	24
B.3	Durchführung	24
B.3.1	Probenvorbereitung.....	24
B.3.2	Calciumphosphat-Präzipitation.....	25
B.3.3	Probenreinigung durch Extraktionschromatographie	25
B.3.4	Messung	25
Anhang C (informativ) Verfahren 3 — Anionenaustauscherharz		27
C.1	Kurzbeschreibung des Verfahrens	27
C.2	Reagenzien und Geräte.....	27
C.2.1	Reagenzien.....	27
C.2.2	Geräte.....	27
C.3	Durchführung	28
C.3.1	Probenvorbereitung.....	28
C.3.2	Probenreinigung durch Anionenaustauscherchromatographie	28
C.3.3	Probenvorbereitung für die LSC-Messung.....	28
C.3.4	Messung	29
Literaturhinweise.....		30

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (FprEN ISO 22125-1:2019) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen formellen Abstimmung vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/FDIS 22125-1:2019 wurde von CEN als FprEN ISO 22125-1:2019 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Themen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147, *Water quality*, Unterkomitee SC 3, *Radioactivity measurements* erarbeitet.

Eine Auflistung aller Teile der Normenreihe ISO 22125 ist auf der ISO-Internetseite abrufbar.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

Radioaktivität aus natürlich vorkommenden und anthropogenen Quellen ist in der gesamten Umwelt vorhanden. Daher können Wasserkörper (z. B. Oberflächengewässer, Grundwässer, Meerwasser) Radionuklide aus natürlichen oder anthropogenen Quellen enthalten:

- natürliche Radionuklide, einschließlich ^{40}K , ^3H , ^{14}C , und solche aus der Thorium- und Uran-Zerfallsreihe, insbesondere ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U , ^{238}U , ^{210}Po und ^{210}Pb , können in Wässern aufgrund natürlicher Ursachen auftreten (z. B. Desorption aus Böden und Auswaschung durch Regenwasser) oder können durch technologische Prozesse unter Verwendung von natürlich auftretenden radioaktiven Materialien freigesetzt werden (z. B. Abbau und Aufbereitung von Mineralsanden oder Produktion und Anwendung von Phosphat-Düngern);
- anthropogene Radionuklide, wie Elemente der Transurane (Americium, Plutonium, Neptunium, Curium), ^3H , ^{14}C , ^{90}Sr und gamma -strahlende Radionuklide, können ebenfalls in natürlichen Wässern als Ergebnis genehmigter betrieblicher Freisetzungen geringen Umfangs in die Umwelt über Einleitungen aus Einrichtungen zur Gewinnung nuklearer Energie vorkommen. Radionuklide werden ebenfalls über die medizinische und industrielle Anwendung in ungekapselter Form in die Umwelt freigesetzt. Sie werden im Wasser auch als Ergebnis von Kontaminationen durch Fallouts aus der Explosion von Nuklearwaffen in der Atmosphäre und Störfällen, wie solchen, die in Tschernobyl und Fukushima erfolgt waren, gefunden.

Radionuklidaktivitätskonzentrationen in Wasserkörpern können aufgrund lokaler geologischer und klimatischer Bedingungen variieren und können lokal und zeitweise durch Freisetzungen aus Nukleareinrichtungen während geplanter, tatsächlicher und notfallbedingter Expositionssituationen [1] erhöht sein. Trinkwasser kann daher Radionuklide in Aktivitätskonzentrationen enthalten, die ein Risiko für die menschliche Gesundheit darstellen könnten.

Radionuklide in flüssigen Einleitungen werden üblicherweise vor der Einleitung in die Umwelt und in Wasserkörper kontrolliert [2]. Die Radioaktivität von Trinkwasser wird nach den Empfehlungen der World Health Organization (WHO) [3] überwacht, sodass geeignete Maßnahmen getroffen werden können, um negative Auswirkungen auf die Gesundheit der Bevölkerung abzuwenden. Unter Befolgung dieser internationalen Empfehlungen werden durch nationale Rechtsvorschriften üblicherweise zulässige Grenzwerte für Radionuklidkonzentrationen in flüssigen Einleitungen in die Umwelt und Radionuklid-Richtwerte für Wasserkörper und Trinkwasser für geplante, tatsächliche und notfallbedingte Expositionssituationen festgelegt. Die Übereinstimmung mit solchen Grenzwerten kann mittels Messergebnissen und den dazu gehörenden Messunsicherheiten, entsprechend ISO/IEC Guide 98-3 und ISO 5667-20 [4] geprüft werden.

In Abhängigkeit von der Expositionssituation bestehen unterschiedliche Grenzwerte und Richtwerte, die für Maßnahmen zur Verminderung von Gesundheitsrisiken gelten. Zum Beispiel beträgt der Richtwert der WHO-Leitlinien in einer geplanten oder tatsächlichen Situation für Trinkwasser $100 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ für die ^{99}Tc -Aktivitätskonzentration.

ANMERKUNG 1 Der Richtwert ist die Aktivitätskonzentration, die mit der Aufnahme von 2 l/d Trinkwasser über den Zeitraum von einem Jahr auftritt und zu einer effektiven Dosis von 0,1 mSv/a bei Erwachsenen führt. Dies ist eine effektive Dosis, die nicht Anlass zu nachweisbaren negativen gesundheitlichen Wirkungen gibt [3].

Für den Fall eines nuklearen Notfalls wird in den Leitlinienwerten des Codex Alimentarius der WHO [5] erwähnt, dass die Aktivitätskonzentration für ^{99}Tc nicht größer als $10\,000 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ sein darf.

ANMERKUNG 2 Die Leitlinienwerte des Codex Alimentarius (en: Codex Guidelines Levels) gelten für Radionuklide in für die menschliche Ernährung bestimmten Lebensmitteln, die international gehandelt werden und nach einem nuklearen oder radiologischen Notfall kontaminiert worden sind. Diese Leitlinienwerte gelten für Lebensmittel nach der Rekonstituierung bzw. im verzehrfertigen Zustand, d. h. sie gelten nicht für getrocknete oder konzentrierte Lebensmittel und basieren auf einem Eingreifschwellenwert von 1 mSv je Jahr für die allgemeine Öffentlichkeit (Kinder und Erwachsene) [5].

Daher kann das Prüfverfahren so angepasst werden, dass die charakteristischen Grenzen, Entscheidungsschwellenwert, Nachweisgrenze und Messunsicherheiten sicherstellen, dass die Radionuklidaktivitätskonzentrationen verifizierbar unterhalb der Richtwerte liegen, die von einer nationalen Behörde zur Einhaltung in geplanten Routine-Situationen oder in Notfallsituationen festgelegt sind [5] [6] [7].

Üblicherweise können die Prüfverfahren für die Messung der Aktivitätskonzentration der Radionuklide entweder in Abwasser vor der Endlagerung und Einleitungen vor deren Freisetzung in die Umwelt angepasst werden. Die Untersuchungsergebnisse setzen den Betreiber der Anlage/Einrichtung in die Lage, vor der Freisetzung von Abwasser/Einleitungen zu verifizieren, dass Radioaktivitätskonzentrationen nicht die behördlichen Grenzen überschreiten.

Die in diesem Dokument beschriebenen Prüfverfahren dürfen sowohl in geplanten, tatsächlichen und notfallbedingten Expositionssituationen als auch für Abwasser und Einleitungen mit besonderen Modifikationen, die die Gesamtmessunsicherheit, die Nachweisgrenze und den Schwellenwert erhöhen könnten, angewendet werden.

Die Prüfverfahren dürfen für Wasserproben nach geeigneter Probenahme, Probenbehandlung und Vorbereitung der Untersuchungsprobe verwendet werden (siehe betreffenden Teil der Normenreihe ISO 5667).

Dieses Dokument wurde als Antwort auf den Bedarf von Prüflaboren entwickelt, die diese Messungen durchführen, die in einigen Fällen von nationalen Behörden gefordert werden, da diese Labore möglicherweise eine besondere Akkreditierung für die Messung von Radionukliden in Trinkwasserproben erlangen müssen.

Dieses Dokument gehört zu einer Reihe von Internationalen Normen über Prüfverfahren für die Messung von Aktivitätskonzentrationen von Radionukliden in Wasserproben.

WARNUNG — Anwender dieses Dokuments sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Dieses Dokument gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, geeignete Verhaltensregeln zur Sicherheit und Gesundheit festzulegen und die Gültigkeit etwaiger anderer Einschränkungen zu bestimmen.

WICHTIG — Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach diesem Dokument Fachleute einzuschalten.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Messung von ^{99}Tc in allen Wasserarten durch Flüssigszintillationszählung (en: liquid scintillation counting, LSC) fest.

Das Verfahren ist auf Untersuchungsproben von Versorgungs-/Trinkwasser, Regenwasser, Oberflächen- und Grundwasser sowie Kühlwasser, Prozesswasser, häusliches und gewerbliches Abwasser nach geeigneter Probenahme, Probenbehandlung und Vorbereitung der Untersuchungsprobe anwendbar. Es ist eine Filtration der Untersuchungsprobe notwendig.

Die Nachweisgrenze hängt vom Probenvolumen und dem verwendeten Gerät ab. Das in diesem Dokument beschriebene Verfahren hat, bei Verwendung der derzeit verfügbaren Flüssigszintillationszähler, eine Nachweisgrenze von etwa $5 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ bis $20 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$; dies liegt unter den WHO -Kriterien für den sicheren Verzehr von Trinkwasser ($100 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$) [3]. Diese Werte lassen sich bei einer Messdauer von 30 min bei einem Probenvolumen von 14 ml bis 40 ml erreichen. Das in diesem Dokument beschriebene Verfahren ist nicht für die Bestimmung von ^{99}Tc im Ultraspurenbereich vorgesehen.

In diesem Dokument werden die Aktivitätskonzentrationswerte bezogen auf die Masseneinheit statt auf die Volumeneinheit der Probe ausgedrückt, wie dies üblicherweise in vergleichbaren Normen der Fall ist. Der Grund dafür ist, dass ^{99}Tc in verschiedenen Matrixtypen wie Süßwasser oder Meerwasser gemessen wird, die sich hinsichtlich ihrer Dichte signifikant unterscheiden. Durch Messen des Probenvolumens können die Aktivitätskonzentrationswerte auf einfache Weise auf die Volumeneinheit der Probe bezogen umgerechnet werden. Dies führt allerdings zur Erhöhung der Messunsicherheit des Aktivitätskonzentrationsergebnisses.

Das in diesem Dokument beschriebene Verfahren ist bei Notfallsituationen anwendbar; dies gilt allerdings nicht, wenn $^{99\text{m}}\text{Tc}$ in Mengen vorhanden ist, die eine Interferenz verursachen könnte, und auch nicht, wenn $^{99\text{m}}\text{Tc}$ als Ausbeutetracer verwendet wird.

Die Analyse von Tc, das an Schwebstoffen adsorbiert ist, wird nicht durch dieses Verfahren abgedeckt.

Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, die Validität dieses Prüfverfahrens für die zu prüfenden Wasserproben sicherzustellen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO/IEC Guide 98-3, *Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)*

ISO/IEC Guide 99, *International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)*

ISO 3696, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*

ISO 5667-1, *Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques*

ISO 5667-3, *Water quality — Sampling — Part 3: Preservation and handling of water samples*

ISO 5667-10, *Water quality — Sampling — Part 10: Guidance on sampling of waste waters*

ISO 10703, *Water quality — Determination of the activity concentration of radionuclides — Method by high resolution gamma-ray spectrometry*

ISO 11929, *Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the confidence interval) for measurements of ionizing radiation — Fundamentals and application*

ISO/IEC 17025, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*

ISO 19361, *Measurement of radioactivity — Determination of beta emitters activities — Test method using liquid scintillation counting*

ISO 20042, *Measurement of radioactivity — Gamma emitting radionuclides — Generic test method using gamma spectrometry*

ISO 80000-10, *Quantities and units — Part 10: Atomic and nuclear physics*

3 Begriffe, Symbole und Abkürzungen

3.1 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 80000-10, ISO 11929, ISO/IEC Guide 98-3 und ISO/IEC Guide 99.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

3.2 Symbole und Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Symbole und Bezeichnungen nach ISO 80000-10, ISO 11929, ISO/IEC Guide 98-3 und ISO/IEC Guide 99 sowie die folgenden Symbole und Bezeichnungen.

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
c_A^*	Erkennungsgrenze	$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$
$c_A^\#$	Nachweisgrenze	$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$
$c_A^{\triangleleft}, c_A^{\triangleleft}$	untere und obere Grenze des Vertrauensintervalls	$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$
$c_{A\rho}^\#$	Nachweisgrenze, in Massenkonzentration	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
A	Aktivität der Kalibrierquelle	Bq
A_T	Traceraktivität	Bq
A_{Tm}	gemessene Traceraktivität	Bq
c_A	Aktivitätskonzentration	$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$
c_m	Massenkonzentration	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
C_s	spezifische Aktivität	$\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$
DPM	Zerfälle je Minute (en: disintegrations per minute)	
f_q	Quench-Faktor	
m	Masse der Untersuchungsprobe	kg
m_1	Masse der Teilprobe des Eluats für die Tc-Messung mittels LSC	g
m_2	Masse der Teilprobe des Eluats für die Messung der Wiederfindung	g
m_e	Eluatmasse	g
m_T	Tracermasse	g
m_{TB}	Masse des Tracers, die zur Reagenzien-Blindprobe zur Berechnung von r_b zugegeben wird	g
m_{te}	Masse des leeren Eluatgefäßes	g
m_{tf}	Masse des vollen Eluatgefäßes	g
m_{Tm}	gemessene Tracermasse	g
m_{TS}	Masse der Tracerlösung	g
r_b	Zählrate der Reagenzien-Blindprobe	$\text{Zählimpulse} \cdot \text{s}^{-1}$
R_c	chemische Wiederfindung	
r_g	Zählrate der Probe	$\text{Zählimpulse} \cdot \text{s}^{-1}$
R_m	Massenverhältnis	
r_s	Zählrate bei Kalibrierung	$\text{Zählimpulse} \cdot \text{s}^{-1}$
r_{sp}	Zählrate der aufgestockten Reagenzien-Blindprobe zur r_o -Berechnung	$\text{Zählimpulse} \cdot \text{s}^{-1}$
r_T	^{99}Tc -Zählrate aus dem Tracer	$\text{Zählimpulse} \cdot \text{s}^{-1}$

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
r_{us}	Zählrate der nicht aufgestockten Reagenzien -Blindprobe zur r_o -Berechnung	Zählimpulse·s ⁻¹
SQPE	spektraler Quench-Parameter des externen Standards	
t_0	Nulleffekt-Messdauer	s
TDCR	Dreifach-zu-zweifach-Zählratenverhältnis	
t_g	Messdauer der Probe	s
t_s	Messdauer der Kalibrierprobe	s
tSIE	transformierter spektraler Index des externen Standards	
$\mu(C_A)$	charakteristische Grenzen	Bq·kg ⁻¹
U	erweiterte Messunsicherheit nach folgender Berechnung: $U = ku(c_A)$ mit $k = 1, 2, \dots$	Bq·kg ⁻¹
$u(c_A)$	Standardunsicherheit in Bezug auf das Messergebnis	Bq·kg ⁻¹
V	Volumen der Untersuchungsprobe	l
ε	Nachweiswahrscheinlichkeit	
ρ	Dichte der Probe	kg·l ⁻¹

4 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Das Element Technetium stammt hauptsächlich aus anthropogenen Quellen, es kommt in Spuren aber auch in Uranerzen vor. Es besitzt kein stabiles Isotop. ⁹⁹Tc ist ein signifikantes Spaltprodukt von ²³⁵U (ungefähr 6 % Ausbeute [8]) mit einer maximalen Beta -Energie von (294 ± 1) keV und einer Halbwertszeit von $(2,1 \pm 0,1) \times 10^5$ Jahren [9].

Zur Bestimmung von ⁹⁹Tc in Wasser wird eine Wasserprobe genommen, filtriert, angesäuert und oxidiert (siehe Abschnitt 5). Vor der chemischen Trennung wird ein Tracer zugesetzt, um Wiederfindungsverluste während des Reinigungsschritts zu berücksichtigen. Dabei wird ausreichend Tracer zugegeben, sodass eine gute statistische Präzision erhalten und eine leichte Unterscheidbarkeit von einer Blindprobe erreicht wird. Tracer, die verwendet werden können, sind stabiles Re, ^{95m}Tc und ^{99m}Tc. Stabiles Re wird aufgrund seiner ähnlichen Reaktivität oft als Ausbeutetracer bei Tc -Messungen eingesetzt [8]. Es hat die Vorteile der leichten Verfügbarkeit und der Stabilität. Tc und Re zeigen bei Erwärmung in saurer Lösung ein unterschiedliches Verhalten. Tc ist flüchtiger [10] [11]; folglich kann Re nicht als Ausbeutetracer verwendet werden, wenn bei dem Verfahren ein Eindampfungsschritt vorgesehen ist.

- Bei Verwendung von Re als Tracer für die chemische Wiederfindung wird vor der LSC-Messung zur Bestimmung der Wiederfindung eine Teilprobe (m_2) von bekannter Masse entnommen. Es wird empfohlen, die Bestimmung der Wiederfindung vor der Zählung der Probe durchzuführen.

Rhenium kann zum Beispiel durch folgende Verfahren gemessen werden:

- ICP-OES nach ISO 11885 [12];
- AAS nach ISO 15586 [13];
- UV/VIS -Spektroskopie (Ultraviolett- und Spektroskopie im Sichtbaren) [14] [15];

- Bei Verwendung von ^{99m}Tc oder ^{95m}Tc als Tracer für die chemische Wiederfindung wird die chemische Wiederfindung durch Gamma-Spektroskopie bestimmt [8]. Es wird eine ausreichende Aktivität des ^{99m}Tc oder ^{95m}Tc hinzugegeben, um 10 000 Zählimpulse bei der Zählung der Probe zu erhalten. Die Probe wird direkt, ohne jegliche Vorbehandlung, in den Gamma-Zähler gestellt. Die Messung erfolgt entsprechend den gerätespezifischen Vorschriften und in Übereinstimmung mit ISO 10703 und ISO 20042.

^{95m}Tc bzw. ^{99m}Tc sollte vollständig zerfallen sein, bevor die Probe mittels LSC gemessen wird. Dies kann, je nach anfänglich zugegebener Menge, im Fall von ^{99m}Tc mehrere Tage, bei ^{95m}Tc mehrere Monate dauern. ^{99m}Tc ist als Tracer aufgrund des schnelleren Zerfalls üblicherweise gegenüber ^{95m}Tc vorzuziehen, auch weil die im Handel erhältlichen ^{95m}Tc -Standardlösungen eine signifikante Menge an ^{99}Tc enthalten können [8].

^{99}Tc wird chemisch von potentiellen Störstoffkomponenten gereinigt; bei diesen handelt es sich um Isotope, die in der Szintillatorflüssigkeit zur Emission von Lichtimpulsen im interessierenden Bereich (en: region of interest; ROI) von ^{99}Tc führen können. Verschiedene Verfahren zur Reinigung von ^{99}Tc werden in den Anhängen A bis C beschrieben.

Nach Entfernung der potentiellen Störstoffkomponenten wird die chemische Wiederfindung (R_c) bestimmt. Die gereinigte Probe wird in einem Zählfläschchen mit dem Szintillationscocktail gemischt, sodass ein homogenes Medium erhalten wird. Das Fläschchen wird zur Zählung in das LSC-Gerät gestellt:

5 Probenahme und Lagerung

Die Probenahme sowie die Handhabung und Lagerung des Wassers müssen wie in ISO 5667-1, ISO 5667-3 und ISO 5667-10 festgelegt erfolgen; Richtlinien für die verschiedenen Wasserarten sind den Literaturverweisungen [16] bis [23] zu entnehmen. Es ist wichtig, dass das Labor eine wirklich repräsentative Probe empfängt, die während des Transports oder der Lagerung nicht beschädigt oder verändert wurde.

Die Probe wird durch 0,45- μm -Filter filtriert, um Schwebstoffe zu entfernen. Es kann auch ein Filter mit kleinerer Porengröße verwendet werden, die Filtration könnte dann jedoch etwas schwieriger und zeitaufwendiger sein. Technetium (VII) adsorbiert nicht stark an Kunststoff- oder Glasbehältnisse, aber es kann durch organische Substanzen in der Probe zu Technetiumoxid (TcO_2) reduziert werden. Nach der Filtration wird die Probe durch Zugabe von Salpetersäure (HNO_3) auf eine Konzentration von $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HNO}_3$ angesäuert. Anschließend wird Wasserstoffperoxid (H_2O_2) zugegeben, um Tc in Form von TcO_4^- zu erhalten und seine Adsorption an die Gefäßwandung herabzusetzen. Es wird eine H_2O_2 -Zugabe empfohlen, sodass in der Probe eine Konzentration von $0,02 \text{ mol l}^{-1}$ gegeben ist.

6 Durchführung

6.1 Probenvorbereitung für die Messung

Die Proben sowie eine, wie in Abschnitt 5 angegeben, mit ultrareinem Wasser vorbereitete Blindprobe filtrieren, ansäuern und oxidieren. Für alle beschriebenen Verfahren ist mindestens eine Blindprobe erforderlich. Es kann jedoch auch der Durchschnittswert von mehreren Blindproben verwendet werden. Darüber hinaus ermöglicht die Messung von Blindproben in regelmäßigen Zeitintervallen, schnell ein Problem beim Hintergrund-Signal (Nulleffekt) zu erkennen, wenn die Proben gemessen werden (siehe Abschnitt 7 „Qualitätssicherungs- und Qualitätskontrollprogramm“). Den Tracer zur Probe hinzugeben.

Die Probe von potentiellen Störstoffkomponenten reinigen. Die Reinigungsverfahren sind in den informativen Anhängen A bis C beschrieben. Ein gleichwertiges Verfahren kann angewendet werden; dieses muss aber alle in diesem Dokument genannten Kriterien erfüllen.

Die chemische Wiederfindung bestimmen.

Das ^{99}Tc in der Probe mittels LSC messen.

6.2 Messung der Probe

Zur Messung des ^{99}Tc in den Proben mittels LSC sind die vom Gerätehersteller bereitgestellten Anweisungen und die in ISO 19361 beschriebenen Schritte zu befolgen.

7 Qualitätssicherungs- und Qualitätskontrollprogramm

7.1 Allgemeines

Die Tätigkeiten zur Qualitätskontrolle müssen den Anforderungen von ISO/IEC 17025 entsprechen. Die Messverfahren müssen von entsprechend qualifizierten Mitarbeitern und unter Anwendung eines Qualitätssicherungsprogramms durchgeführt werden.

7.2 Variablen, die die Messung beeinflussen könnten

Besondere Sorgfalt muss einer möglichst vollständigen Einschränkung des Einflusses von Parametern gelten, die eine systematische Abweichungskomponente (Bias) bei der Messung darstellen und zu einem nicht repräsentativen Ergebnis führen könnten. Das Versäumnis, ausreichende Vorsichtsmaßnahmen zu ergreifen, könnte die Anwendung von Korrekturfaktoren auf das Messergebnis erforderlich machen. Die Größen, die jedes Messverfahren beeinflussen, werden in ISO 13164-2 [24] und ISO 13164-3 [25] behandelt.

Einflussgrößen können die folgenden Phasen des Messprozesses beeinflussen: Probenahme, Transport und Lagerung, Reagenzien, Transfer und die Aktivitätsmessung.

Das Auftreten von Lumineszenz verhindert die ordnungsgemäße Messung der Proben. Zur Reduktion der Lumineszenz werden die Proben für mehrere Stunden ins Dunkle gestellt, bevor sie gezählt werden. Falls ein Lumineszenz-Peak zu beobachten ist, wird erneut mehrere Stunden gewartet, bis keine Lumineszenz zu beobachten ist. Dann die Proben erneut zählen.

7.3 Überprüfung der Geräte

Die wesentlichen Geräteparameter (Wirkungsgrad, Nulleffekt) müssen in regelmäßigen Zeitabständen im Rahmen eines vom Labor festgelegten Qualitätssicherungsprogramms und entsprechend den Anweisungen des Herstellers verifiziert werden.

7.4 Verunreinigung

Die Reagenzien sind durch die regelmäßig durchgeführten Analysen von Reagenzien-Blindproben auf Verunreinigung zu überprüfen. Die Laborverfahren müssen sicherstellen, dass Verunreinigungen im Labor und der Geräte sowie eine Kreuzkontamination der Proben vermieden werden.

7.5 Prüfung auf Störungen

Es liegt in der Verantwortung des Anwenders sicherzustellen, dass alle potentiellen Störstoffkomponenten entfernt wurden. Die Entfernung potentieller Störstoffkomponenten wird durch den Dekontaminationsfaktor des Verfahrens und die instrumentelle Leistungsfähigkeit begrenzt.

7.6 Überprüfung des Verfahrens

Es sollte eine regelmäßige Überprüfung der Genauigkeit des Verfahrens durchgeführt werden. Dies kann durch Folgendes erreicht werden:

- Teilnahme an Ringvergleichen;
- Analyse von Referenzmaterialien;
- Analyse von aufgestockten Materialien.

Die Wiederholpräzision des Verfahrens sollte ebenfalls überprüft werden (z.B. durch wiederholte Messungen).

7.7 Nachweis der Eignung der analysierenden Person

Wenn ein/-e Analytiker/-in dieses Verfahren zuvor noch nie durchgeführt hat, sollte eine Untersuchung der Genauigkeit und systematischen Abweichung (des Bias) durch Messung eines Referenz- oder aufgestockten Materials als Doppelbestimmung durchgeführt werden. Vom Labor sollten Annahmekriterien festgelegt werden.

Eine ähnliche Untersuchung sollte von den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, die routinemäßig dieses Verfahren anwenden, durchgeführt werden, und zwar nach vom Labor festgelegten regelmäßigen Zeitintervallen. Die Annahmekriterien sollten festgelegt werden.

7.8 Messung der Probe

Die Messleistungen der Messgeräte regelmäßig mithilfe von Quellen mit konstanter Aktivität überprüfen, wobei der zu messende Energiebereich abzudecken ist. Die Nulleffekt-Zählrate des Systems wird für eine Dauer gemessen, die mindestens so lang ist wie die für die Untersuchungsprobe und die Standards angewendete Messdauer. Die Zählrate der Reagenzien-Blindprobe wird mit r_b bezeichnet. Die Zähleffizienz von ^{99}Tc wird mit einer ^{99}Tc -Standardlösung bestimmt, deren Aktivität und Reinheitsgrad bekannt sind.

Die nach der chromatographischen Trennung aufgefangenen Proben sollten einen ähnlichen Quenching-Index (z. B. tSIE, SQPE, TDCR, direkte DPM) für eine spezifische Matrixart aufweisen, weil das chemische Medium immer sehr ähnlich ist. Trotzdem kann eine Quench-Kalibrierkurve erstellt werden, um den gegebenen Wertebereich des Quenching-Index abzudecken. Diese Kurve wird erstellt, indem eine bekannte Menge an ^{99}Tc und variierende Konzentrationen eines Quenchers zu Aliquoten der Blindprobe gegeben werden. Eine Quench-Kurve kann erhalten werden, indem die Nachweiswahrscheinlichkeit gegen den Quenching-Indexwert aufgetragen wird.

8 Angabe der Ergebnisse

8.1 Probenaktivität, Wiederfindung und Messunsicherheiten

In dem besonderen Fall der Messung durch Flüssigszintillation können die Messunsicherheiten hinsichtlich des Volumens oder der Masse der Szintillationsflüssigkeit und der Messdauer vernachlässigt werden:

Zur Berechnung der Aktivitätskonzentration c_A von ^{99}Tc in der Probe wird Gleichung (1) angewendet:

$$c_A = R_m \cdot (r_g - r_b) / (m \cdot R_c \cdot \varepsilon \cdot f_q) = (r_g - r_0) \cdot w \quad (1)$$

Dabei ist

$$w = R_m / (m \cdot R_c \cdot \mu \cdot f_q)$$

und

$$\varepsilon = (r_s - r_0) / A$$

Wenn Re als Ausbeutetracer eingesetzt wird, ist r_b mit einer Blindproben-Zählrate des Verfahrens gleichzusetzen. Dies ist allerdings nicht der Fall, wenn ^{95m}Tc oder ^{99m}Tc als Ausbeutetracer verwendet wird, weil diese Tracer eine signifikante Menge an ^{99}Tc enthalten. Um diesen Beitrag berechnen zu können, müssen zwei Reagenzien-Blindproben ohne Zusatz von Tracer nach demselben Verfahren wie bei den Proben angesetzt werden. Nach der Trennung wird eine dieser Verfahrensblindproben mit einer bekannten Menge des Tracers (m_{TB}) aufgestockt. Es wird ausreichend Zeit für den Zerfall des Tracers eingeräumt, bis dieser nicht mehr nachweisbar ist. Im Sinne einer Zeitersparnis kann dies zur selben Zeit wie bei den zu untersuchenden Proben erfolgen. Die nicht aufgestockten und die aufgestockten Proben werden dann mittels LSC gemessen. Die Subtraktion der Zählraten der aufgestockten (r_{sp}) und der nicht aufgestockten (r_{us}) Reagenzien-Blindproben ermöglicht die Bestimmung des Beitrags der ^{99}Tc -Zählrate (r_T) aus dem Tracer nach Gleichung (2):

$$r_T = r_{sp} - r_{us} \quad (2)$$

Der Beitrag von ^{99}Tc aus dem Tracer (r_T) variiert als Funktion der Wiederfindungsrate der Probe (R_c); er ist aber unabhängig vom Nulleffekt des Messgeräts. Die Zählrate der Reagenzien-Blindprobe (r_b) wird für jede Probe durch Anwendung von Gleichung (3) bestimmt:

$$r_b = r_{us} + (R_c \cdot r_T \cdot m_T / m_{TB}) \quad (3)$$

Und die Messunsicherheit bezüglich r_b wird nach Gleichung (4) berechnet:

$$u(r_b) = \sqrt{(\mu(r_{us}))^2 + (\mu_{rel}^2(R_c) + \mu_{rel}^2(r_T) + \mu_{rel}^2(m_T) + \mu_{rel}^2(m_{TB}))^2} \quad (4)$$

Die Eluatmasse (m_e) ergibt sich durch Anwendung von Gleichung (5):

$$m_e = m_{tf} - m_{te} \quad (5)$$

Die Teil-Probenmasse für die LSC-Messung (m_1) bestimmt sich nach Gleichung (6):

$$m_1 = m_e - m_2 \quad (6)$$

Das Massenverhältnis (R_m) wird durch Anwendung von Gleichung (7) bestimmt:

$$R_m = m_e / m_1 \quad (7)$$

Die chemische Wiederfindung R_c wird nach Gleichung (8) berechnet:

$$R_c = (m_{Tm} / m_T) \cdot (m_e / m_2) \quad (8)$$

Dabei ist

m_{Tm} die Tracermasse, gemessen durch Anwendung eines der in Abschnitt 4 aufgeführten Verfahren;

m_T die zur Probe zugegebene Tracermasse und m_2 die Teil-Probenmasse.