

DIN EN ISO 22908



ICS 13.060.60; 13.280; 17.240

Einsprüche bis 2020-01-01

Entwurf

**Wasserbeschaffenheit –
Radium-226 und Radium-228 –
Verfahren mit dem Flüssigszintillationszähler (ISO/FDIS 22908:2019);
Deutsche und Englische Fassung FprEN ISO 22908:2019**

Water quality –
Radium 226 and Radium 228 –
Test method using liquid scintillation counting (ISO/FDIS 22908:2019);
German and English version FprEN ISO 22908:2019

Qualité de l'eau –
Radium 226 et Radium 228 –
Méthode d'essai par comptage des scintillations en milieu liquide (ISO/FDIS 22908:2019);
Version allemande et anglaise FprEN ISO 22908:2019

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2019-11-01 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 76 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (FprEN ISO 22908:2019) 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 (CEN/TC 230, ISO/TC 147)“ 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 5725-1	siehe	DIN ISO 5725-1
ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2
ISO 5725-4	siehe	DIN ISO 5725-4
ISO 11929-1	siehe	DIN ISO 11929-1
ISO 11929-2	siehe	DIN ISO 11929-2
ISO 11929-3	siehe	DIN ISO 11929-3
ISO 80000-10	siehe	DIN EN ISO 80000-10
ISO/IEC 17025:2017	siehe	DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

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

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

DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2017); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2017*

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

DIN ISO 5725-1, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen — Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN ISO 5725-4, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 4: Grundlegende Methoden für die Ermittlung der Richtigkeit eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN ISO 11929-1, *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Überdeckungsintervalls) bei Messungen ionisierender Strahlung — Teil 1: Elementare Anwendungen*

DIN ISO 11929-2, *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Überdeckungsintervalls) bei Messungen ionisierender Strahlung — Teil 2: Fortgeschrittene Anwendungen*

DIN ISO 11929-3, *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Überdeckungsintervalls) bei Messungen ionisierender Strahlung — Grundlagen und Anwendungen — Teil 3: Anwendung von Entfaltungstechniken*

— Leerseite —

Wasserbeschaffenheit — Radium-226 und Radium-228 — Verfahren mit dem Flüssigszintillationszähler (ISO/FDIS 22908:2019)

Qualité de l'eau — Radium 226 et Radium 228 — Méthode d'essai par comptage des scintillations en milieu liquide (ISO/FDIS 22908:2019)

Water quality — Radium 226 and Radium 228 — Test method using liquid scintillation counting (ISO/FDIS 22908:2019)

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	8
3 Begriffe, Symbole und Einheiten	9
3.1 Begriffe	9
3.2 Symbole, Begriffe und Einheiten	9
4 Kurzbeschreibung	10
5 Reagenzien und Geräte	11
5.1 Reagenzien	11
5.2 Geräte	12
6 Probenahme	13
7 Geräteeinstellung und -kalibrierung	13
7.1 Optimierung der Zählbedingungen	13
7.1.1 Quellenherstellung	13
7.1.2 Optimierungsprozess	14
7.2 Zählkreisbeuten von ^{226}Ra und ^{228}Ra	14
7.2.1 Herstellung der ^{226}Ra - und ^{228}Ra -Standardquellen	14
7.2.2 Bestimmung der Zählkreisbeuten	15
7.3 Messungen von Blindproben	15
8 Durchführung	15
8.1 Allgemeines	15
8.2 Abtrennung von Radium durch Fällung	15
8.3 Reinigung des Radiums	16
8.4 Herstellung der Messprobe	16
8.5 Messung	17
8.6 Chemische Ausbeute	17
8.6.1 Allgemeines	17
8.6.2 Herstellung einer Qualitätskontrollprobe mit bekannten ^{226}Ra - und ^{228}Ra -Aktivitäten	17
8.6.3 Bestimmung der Gesamtzählkreisbeuten	18
8.6.4 Bestimmung der chemischen Ausbeute	18
9 Qualitätskontrolle	18
10 Angabe der Ergebnisse	19
10.1 Berechnung der massenbezogenen Aktivitäten von ^{226}Ra und ^{228}Ra am Probenahmedatum	19
10.2 Standardunsicherheit	19
10.3 Erkennungsgrenze	20
10.4 Nachweisgrenze	20
10.5 Vertrauensgrenzen	21
11 Prüfung auf Störungen	21

12	Analysenbericht.....	21
	Anhang A (informativ) Flussdiagramm für das Verfahren	23
	Anhang B (informativ) Für Radium-Isotope relevante Zerfallsreihen.....	24
	Anhang C (informativ) Einstellungsparameter und Verfahren.....	25
C.1	Geräteeinstellung und -kalibrierung	25
C.2	Zählausbeuten	26
C.3	Durchführung	27
C.4	Typische Spektren.....	28
C.5	Gesamtzählausbeuten und chemische Ausbeuten	30
	Anhang D (informativ) Validierungsdaten	32
D.1	Allgemeines	32
D.2	Linearität, Messbereich.....	32
D.3	Prüfung der Wiederholpräzision.....	33
D.4	Prüfung der Vergleichpräzision.....	37
D.5	Präzision unter Wiederholbedingungen	37
D.6	Genauigkeit (Richtigkeit)	38
D.7	Nachweisgrenze	38
D.8	Unsicherheit.....	38
	Literaturhinweise.....	39

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (FprEN ISO 22908:2019) 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 Umfrage vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/FDIS 22908:2019 wurde von CEN als FprEN ISO 22908:2019 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.

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

In der Umwelt tritt Radioaktivität aus verschiedenen natürlichen und anthropogenen Quellen auf. Wasserkörper (z. B. Oberflächenwasser, Grundwasser, Meerwasser) können die folgenden Radionuklide natürlichen oder künstlichen Ursprungs enthalten:

- Natürliche Radionuklide, einschließlich ^{40}K , ^3H , ^{14}C und Zerfallsprodukte der Thorium- und Uran-Reihe, insbesondere ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U , ^{238}U und ^{210}Po und ^{210}Pb , können aufgrund von natürlichen Ursachen in Wasser nachgewiesen werden (z. B. Desorption aus dem Boden oder Auswaschung durch Regenwasser) oder sie können durch technologische Prozesse freigesetzt werden, bei denen natürlich vorkommende radioaktive Materialien gehandhabt werden (z. B. Abbau und Verarbeitung von Mineralsanden oder Herstellung und Verwendung von Phosphatdüngern).
- Künstliche Radionuklide wie Transuran-Elemente (Americium, Plutonium, Neptunium, Curium), ^3H , ^{14}C , ^{90}Sr und gamma-emittierende Radionuklide können ebenfalls in natürlichen Gewässern vorkommen. Kleine Mengen dieser Radionuklide werden als Ergebnis behördlich genehmigter Einleitungen aus nuklearen Anlagen zur Brennstoffverarbeitung in die Umwelt freigesetzt. Einige dieser Radionuklide, die in Medizin oder Industrieanwendungen verwendet werden, werden nach Gebrauch auch in die Umwelt abgegeben. Anthropogene Radionuklide sind in Gewässern auch infolge radioaktiver Niederschläge in der Vergangenheit zu finden, die durch die Explosion von Nuklearwaffen in der Atmosphäre und durch Unfälle wie in Tschernobyl und Fukushima verursacht wurden.

Die Aktivitätskonzentration von Radionukliden in Gewässern kann je nach den lokalen geologischen Merkmalen und klimatischen Bedingungen variieren und kann lokal und zeitlich durch Freisetzung aus kerntechnischen Einrichtungen während geplanter, bestehender und notfallbedingter Expositionen erhöht sein [1]. Trinkwasser kann daher Radionuklide in Aktivitätskonzentrationen enthalten, die eine Gefahr für die menschliche Gesundheit darstellen könnten.

Die in Abwässern vorhandenen Radionuklide werden in der Regel kontrolliert, bevor sie in die Umwelt [2] und in Gewässer eingeleitet werden. Trinkwasser werden auf ihre Radioaktivität hin überwacht, wie von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) [3] empfohlen, so dass angemessene Maßnahmen ergriffen werden können, um sicherzustellen, dass es keine gesundheitlichen Auswirkungen für die Öffentlichkeit gibt. Nach diesen internationalen Empfehlungen enthalten nationale Vorschriften in der Regel zulässige Grenzwerte für Radionuklidkonzentrationen für Abwässer, die in die Umwelt eingeleitet werden, und Radionuklidorientierungswerte für Gewässer und Trinkwasser für geplante, bestehende und notfallbedingte Expositionssituationen. Die Einhaltung dieser Grenzwerte kann anhand von Messergebnissen mit den damit verbundenen Unsicherheiten beurteilt werden, wie in ISO/IEC Guide 98-3 und ISO 5667-20 [4] angegeben.

Je nach Expositionssituation gibt es unterschiedliche Grenzwerte und Orientierungswerte, die zu einer Maßnahme zur Verringerung des Gesundheitsrisikos führen würden. Zum Beispiel betragen die Orientierungswerte für Trinkwasser nach den WHO-Leitlinien während einer geplanten oder bestehenden Situation 1 Bq/l für die Aktivitätskonzentration von ^{226}Ra bzw. 0,1 Bq/l für die Aktivitätskonzentration von ^{228}Ra .

ANMERKUNG 1 Der Orientierungswert ist die Aktivitätskonzentration bei der Aufnahme von 2 l Trinkwasser je Tag für ein Jahr, die zu einer effektiven Dosis von 0,1 mSv je Jahr für die Bevölkerung führt. Dies ist eine effektive Dosis, die ein sehr geringes Risiko darstellt und von der nicht erwartet wird, dass sie nachweisbare schädliche Gesundheitsauswirkungen zur Folge hat [3].

Für den Fall einer nuklearen Notfallsituation wird zu den Leitlinienwerten im WHO-Codex [5] angemerkt, dass die Aktivitätskonzentrationen höher sein könnten.

ANMERKUNG 2 Die Leitlinienwerte des Codex gelten für Radionuklide in international gehandelten Nahrungsmitteln für den menschlichen Verzehr, die in der Folge eines nuklearen oder radiologischen Notfalls kontaminiert wurden. Diese Leitlinienwerte gelten für Nahrungsmittel nach Aufbereitung oder wie für den Verzehr vorbereitet, d. h. nicht für getrocknete oder konzentrierte Nahrungsmittel, und beruhen auf einem Ausnahme-Eingreifschwollenwert von 1 mSv je Jahr bei Menschen (Kinder und Erwachsene) [5].

So kann das Prüfverfahren so angepasst werden, das die charakteristischen Grenzen, die Erkennungsgrenze, die Nachweisgrenze und die Unsicherheiten sicherstellen, dass die Prüfergebnisse der Aktivitätskonzentration der Radionuklide unter den von einer nationalen Behörde sowohl für geplante/bestehende Situationen als auch für Notfallsituationen festgelegten Orientierungswerten liegen [6], [7].

In der Regel können die Prüfverfahren so angepasst werden, dass die Aktivitätskonzentration der Radionuklide entweder in den Abwässern vor der Zwischenspeicherung oder im Ablauf vor der Einleitung in die Umwelt gemessen wird. Die Prüfergebnisse ermöglichen es dem Anlagebetreiber, zu prüfen, dass die Radioaktivitätskonzentrationen der Abwässer/Abläufe vor ihrer Einleitung die zulässigen Grenzwerte nicht überschreiten.

Das/die in diesem Dokument beschriebene(n) Prüfverfahren darf/dürfen sowohl in geplanten, bestehenden und notfallbedingten Expositionssituationen als auch für Abwässer und Abläufe mit spezifischen Modifikationen verwendet werden, die die Gesamtunsicherheit, die Nachweisgrenze und den Schwellenwert erhöhen könnten.

Das/die Prüfverfahren darf/dürfen für Wasserproben nach korrekter Probenahme, Probenvorbehandlung und Probenvorbereitung angewendet werden (siehe entsprechender Teil der Reihe ISO 5667).

Dieses Dokument wurde entwickelt, um dem Bedarf der Prüflaboratorien gerecht zu werden, die diese Messungen – in einigen Fällen durch nationale Behörden gefordert – durchführen, da Labore möglicherweise eine besondere Akkreditierung für die Messung von Radionukliden in Trinkwasserproben erlangen müssen.

Dieses Dokument gehört zu einer Reihe von Internationalen Normen, in denen Prüfverfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Radionukliden in Wasserproben behandelt werden.

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 Arbeitgebers, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und die Anwendbarkeit anderer Einschränkungen festzustellen.

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

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Radium-226 (^{226}Ra) und Radium-228 (^{228}Ra) in Trinkwasserproben durch chemische Abtrennung von Radium und seine Messung mit dem Flüssigszintillationszähler fest.

Mit diesem Prüfverfahren können mit derzeit erhältlichen Flüssigszintillationszählern massenbezogene Aktivitätskonzentrationen an ^{226}Ra und ^{228}Ra bis zu einer Untergrenze von 0,01 Bq/kg (^{226}Ra) bzw. 0,06 Bq/kg (^{228}Ra) bestimmt werden, wenn in einem Flüssigszintillationszähler mit niedrigem Nulleffekt 0,5 kg Probenmasse und eine Messdauer von 1 h verwendet werden [8].

Das Prüfverfahren kann für die Schnellerkennung der Kontamination von Trinkwasser mit Radium in Notfallsituationen verwendet werden.

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 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/IEC 17025:2017, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*

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

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

3 Begriffe, Symbole und Einheiten

3.1 Begriffe

In diesem Dokument werden keine Begriffe aufgeführt.

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, Begriffe und Einheiten

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe, Symbole und Abkürzungen nach ISO 80000-10, ISO/IEC Guide 98-3 und die folgenden Symbole, Einheiten und Begriffe.

Symbol	Einheit	Definition
A_x	Bq/kg	zertifizierte massenbezogene Aktivität des Analyten in der zertifizierten Standardlösung am Referenzdatum
A_x^t	Bq/kg	massenbezogene Aktivität des Analyten in der Qualitätskontrollprobe am Referenzdatum
a_x	Bq/kg	massenbezogene Aktivität des Analyten in der Messprobe am Probenahmedatum
a^*	Bq/kg	Erkennungsgrenze des Analyten
$a^\#$	Bq/kg	Nachweisgrenze des Analyten
$a^<, a^>$	Bq/kg	untere und obere Grenze des Vertrauensbereichs
c_a	Bq/l	massenbezogene Aktivität des Analyten in der Messprobe am Probenahmedatum
C_x	Bq/kg	massenbezogene Zielaktivität des Analyten in der Qualitätskontrollprobe, die zur Validierung des Verfahrens hergestellt wurde
m_{s-x}	kg	Masse der zertifizierten Standardlösung, die für die Analyse des Analyten verwendet wird
m_{t-x}	kg	Masse der Qualitätskontrollprobe, die für die Analyse des Analyten verwendet wird
m_s	kg	Masse der Messprobe
n_x^s	1/s	Netto-Zählrate des Analyten in der zertifizierten Standardlösung
n_x^t	1/s	Netto-Zählrate des Analyten in der Qualitätskontrollprobe
n_x	1/s	Netto-Zählrate des Analyten in der Messprobe
PI	%	Präzisionsindex
R_L	Bq/kg	Vergleichsgrenze
r_L	Bq/kg	Wiederholgrenze
r_{g-x}	1/s	Brutto-Zählrate des Analyten in der Messprobe
r_{0-x}	1/s	Brutto-Zählrate des Analyten in der Blindprobe

Symbol	Einheit	Definition
S_r	Bq/kg	Standardabweichung der Wiederholpräzision
S_R	Bq/kg	Standardabweichung der Vergleichpräzision
T_{s-x}	s	Messdauer des Analyten in der Messprobe
t_{0-x}	s	Messdauer des Analyten in der Blindprobe
t_{s-x}	s	Zeitspanne zwischen dem Messdatum und dem Referenzdatum des Analyten in der zertifizierten Standardlösung
t_{t-x}	s	Zeitspanne zwischen dem Messdatum und dem Referenzdatum des Analyten in der Qualitätskontrollprobe
t_x	s	Zeitspanne zwischen dem Messdatum und dem Probenahmedatum des Analyten in der Messprobe
$u(a)$	Bq/kg	Standardunsicherheit in Bezug auf das Messergebnis
$u(x)$	Bq/kg	Standardunsicherheit in der Menge x
U	Bq/kg	erweiterte Unsicherheit nach folgender Berechnung: $U = ku(a)$, mit $k = 1, 2, \dots$
w	1/kg	Faktor gleich $1/\varepsilon_x m_s$
ε_x	—	Zählausbeute des Analyten
ε_x^c	—	Gesamtausbeute des Analyten in der Qualitätskontrollprobe
λ_x	1/s	Zerfallskonstante des Analyten
$\overline{X}_x$	Bq/kg	Mittelwert aller Messwerte des Analyten in der Qualitätskontrollprobe, die zur Validierung des Verfahrens hergestellt wurde
δ	%	relative systematische Messabweichung des Verfahrens
ρ	kg/l	Dichte

4 Kurzbeschreibung

Als Verfahren zur Abtrennung von Radium wird aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Eigenschaften von Barium und Radium die Mitfällung mit Barium verwendet. Die Ausnutzung der Fähigkeit von Barium, mit einem Überschuss an Sulfat-Ionen unter Bildung einer Ausfällung zu reagieren, ermöglicht die quantitative Analyse der Umweltaktivitätskonzentrationen von Radium in Wasser. Die Zugabe eines Blei-Rückhalte-trägers ermöglicht die Entfernung von ^{210}Pb aus der Lösung, wodurch sich die Genauigkeit der ^{228}Ra -Bestimmung erhöht, da ^{210}Pb spektrale Störungen verursachen kann. Das ^{210}Pb wird entfernt, indem der pH-Wert der Lösung zur Wiederfällung des Bariumsulfats mithilfe von Essigsäure, in der Bleisulfat löslich ist, gesenkt wird. Auf diese Weise bleibt das ^{210}Pb in Lösung und kann entfernt werden.

Die Quellenherstellung erfolgt durch Suspendierung des gefällten Bariumsulfats in EDTA-Lösung. Während Bariumsulfat in Wasser, Basen und Säuren unlöslich ist, wird seine Löslichkeit durch EDTA aufgrund der Komplexbildung mit Barium sowie des Speziationseffekts erhöht. Das EDTA-Molekül unterdrückt die Keimbildung von Bariumsulfat. Dadurch besteht die Möglichkeit, einen Szintillationscocktail auf Naphtalin-basis zu verwenden, mit dem eine bessere Spektralauflösung erreicht wird als mit einem gelbildenden Szintillationscocktail.

Das Flussdiagramm für das Verfahren ist in Anhang A angegeben.

Die massenbezogenen Aktivitäten von ^{226}Ra und ^{228}Ra in der Probe werden anhand der Netto-Zählraten der Probenquelle, der Probenmenge und der Gesamtausbeute berechnet, die für eine aufgestockte Probe mit bekannten Aktivitäten von ^{226}Ra und ^{228}Ra bestimmt werden kann und die Eignung des Verfahrens für das Herauslösen von Radium (chemische Ausbeute) sowie die Eignung des Instruments (Zählausbeute) für die Erkennung von Radium zeigt.

Das Prüfverfahren eignet sich für die Untersuchung einer Messprobe von Trinkwasser, das weniger als 100 mg/kg an Barium enthält. Bei Bariumkonzentrationen von mehr als 100 mg/kg wird empfohlen, das Volumen der zu untersuchenden Messprobe zu verringern, sodass der Gesamtgehalt an Barium in der Probe nicht mehr als 50 mg beträgt.

ANMERKUNG Durch Anpassungen der Masse der Messprobe und der Messdauer können sich die Nachweisgrenzen verringern. Zum Beispiel kann für ^{228}Ra eine Nachweisgrenze von 0,04 Bq/kg erreicht werden, wenn eine Messprobe von 0,5 kg und eine Messdauer von 2 h verwendet werden, aber ebenso eine Nachweisgrenze von 0,02 Bq/kg, wenn eine Messprobe von 1 kg und eine Messdauer von 2 h verwendet werden.

5 Reagenzien und Geräte

5.1 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen von anerkannter analytischer Qualität sein und dürfen mit Ausnahme von 5.1.12, 5.1.13 und 5.1.14 keine nachweisbare Alpha- und Beta-Aktivität enthalten.

5.1.1 Laborwasser, destilliert oder entionisiert, entsprechend dem Qualitätsgrad 3 nach ISO 3696.

5.1.2 Blei-Trägerlösung, hergestellt mit 2,397 g Bleinitrat und 0,5 ml Salpetersäurelösung (5.1.4), mit Laborwasser (5.1.1) auf 100 ml aufgefüllt.

5.1.3 Barium-Trägerlösung, hergestellt mit 2,836 g Bariumchlorid und 0,5 ml Salpetersäurelösung (5.1.4), mit Laborwasser (5.1.1) auf 100 ml aufgefüllt.

5.1.4 Salpetersäurelösung, $c(\text{HNO}_3) = 15,8 \text{ mol/l}$, $\rho = 1,42 \text{ g/ml}$, $w(\text{HNO}_3) = 700 \text{ g/kg}$.

5.1.5 Salzsäurelösung, $c(\text{HCl}) = 10,2 \text{ mol/l}$, $\rho = 1,16 \text{ g/ml}$, $w(\text{HCl}) = 320 \text{ g/kg}$.

5.1.6 Schwefelsäurelösung, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9,2 \text{ mol/l}$, $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$, $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 980 \text{ g/kg}$.

5.1.7 Ammoniaklösung, $c(\text{NH}_3) = 13,4 \text{ mol/l}$, $\rho = 0,91 \text{ g/ml}$, $w(\text{NH}_3) = 250 \text{ g/kg}$.

5.1.8 Eisessiglösung, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 16,8 \text{ mol/l}$, $\rho = 1,05 \text{ g/ml}$, $w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 960 \text{ g/kg}$.

5.1.9 Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), $M(\text{EDTA}) = 292,2 \text{ g/mol}$.

ANMERKUNG Für die Zwecke dieses Dokuments wird eine auf 60 °C bis 80 °C erwärmte EDTA-Lösung als heiße EDTA-Lösung bezeichnet.

5.1.10 Ammoniumsulfat, analysenrein, $M([\text{NH}_4]_2\text{SO}_4) = 132,1 \text{ g/mol}$.

5.1.11 Szintillationscocktail, im Handel erhältlich, mit Wasser nicht mischbarer Szintillationscocktail, der für Alpha-/Beta-Diskriminierung geeignet ist (zum Beispiel Cocktails auf Diisopropylnaphthalin-Basis).

5.1.12 ^{226}Ra - und ^{228}Ra -Standardlösungen

Den ^{226}Ra - und ^{228}Ra -Standardlösungen müssen Kalibrierzertifikate beigelegt sein, die mindestens die Aktivitätskonzentration, die Messunsicherheit und eine Erklärung über die Einhaltung einer bestimmten messtechnischen Spezifikation enthalten.

5.1.13 Alphastrahler-Standardlösung (^{241}Am oder ^{210}Po oder ^{242}Pu)

Der Alphastrahler-Standardlösung muss ein Kalibrierzertifikat beigelegt sein, das mindestens die Aktivitätskonzentration, die Messunsicherheit und eine Erklärung über die Einhaltung einer bestimmten messtechnischen Spezifikation enthält.

5.1.14 Betastrahler-Standardlösung ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ oder ^{36}Cl)

Der Betastrahler-Standardlösung muss ein Kalibrierzertifikat beigelegt sein, das mindestens die Aktivitätskonzentration, die Messunsicherheit und eine Erklärung über die Einhaltung einer bestimmten messtechnischen Spezifikation enthält.

5.2 Geräte

5.2.1 Übliche Laborgeräte.

5.2.2 Analysenwaage mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg.

5.2.3 Heizplatte mit Magnetrührer und Rührstab.

5.2.4 Zentrifuge.

5.2.5 pH-Messgerät oder pH-Indikatorpapier.

5.2.6 Wasserbad mit Temperaturregler.

5.2.7 Vortex-Mischer.

5.2.8 Weithalsprobeflaschen aus HDPE, Volumen von 500 ml bis 1 l.

5.2.9 Becherglas, Volumen 600 ml.

5.2.10 Zentrifugenröhrchen, Volumen 50 ml, aus HDPE oder PP.

5.2.11 Präzisionspipetten, Volumen 50 µl, 5 ml, 10 ml.

5.2.12 Elementanalysetechnik zur Bestimmung von Barium und Calcium.

5.2.13 Flüssigszintillationszähler, mit optionaler Alpha- und Beta-Diskriminierung, thermostatisierter Zählkammer und vorzugsweise einem Zähler für extrem niedrige Messwerte für bessere Nachweisgrenzen.

5.2.14 Szintillationsfläschchen aus Polyethylen, PTFE-beschichtet, 20 ml.

PTFE-beschichtete Polyethylen-Fläschchen sind empfehlenswert, da sie die Diffusion des Cocktails in die Wände des Fläschchens verhindern. Glasfläschchen weisen einen deutlich höheren Nulleffekt auf und verringern in der Regel die erreichbare Alpha- und Beta-Diskriminierung.

5.2.15 Transferpipette.

6 Probenahme

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

Die Probe wird nach ISO 5667-1 entnommen. Die Wasserprobe wird in einer Kunststoffflasche nach ISO 5667-3 gelagert. Gegebenenfalls wird unmittelbar bei der Entnahme und vor dem Ansäuern filtriert.

Ansäuern der Wasserprobe minimiert den Verlust von radioaktivem Material aus der Lösung durch Abscheidung an der Wand des Probenbehälters. Ist eine Filtration der Probe erforderlich, wird erst danach angesäuert, da andernfalls bereits auf den Partikeln adsorbiertes radioaktives Material desorbiert werden kann.

Wird die Probe nicht angesäuert, sollte möglichst schnell und immer früher als einen Monat nach dem Probenahmedatum mit der Probenvorbereitung begonnen werden (ISO 5667-3).

ANMERKUNG ^{226}Ra und ^{228}Ra kommen in der Umwelt als Radionuklide aus der ^{238}U - und der ^{232}Th -Zerfallsreihe vor, wie in Anhang B angegeben. Die massenbezogenen Aktivitätskonzentrationen von ^{226}Ra und ^{228}Ra können je nach den lokalen geologischen Merkmalen und klimatischen Bedingungen stark variieren. Die massenbezogene Aktivitätskonzentration von ^{226}Ra schwankt zwischen einigen mBq/kg in Oberflächengewässern und Bq/kg-Werten im mittleren zweistelligen Bereich in einigen natürlichen Grundwässern [10]. Die massenbezogene Aktivitätskonzentration von ^{228}Ra schwankt zwischen wenigen mBq/kg in Oberflächengewässern und mehreren Bq/l in einigen natürlichen Grundwässern [10].

7 Geräteeinstellung und -kalibrierung

7.1 Optimierung der Zählbedingungen

7.1.1 Quellenherstellung

Jeweils 2 ml Barium-Trägerlösung (5.1.3) werden mit einer Präzisionspipette (5.2.11) in zwei 50-ml-Zentrifugenröhrchen aus HDPE oder PP (5.2.10) gegeben.

Zu beiden Lösungsansätzen werden mit Präzisionspipetten (5.2.11) 3 ml der Ammoniumsulfatlösung 100 g/kg (5.1.10) und 1 ml Ammoniaklösung (5.1.7) hinzugefügt, um die Bariumsulfat-Ausfällungen zu erhalten. Die Ausfällungen werden durch etwa 5-minütiges Zentrifugieren (5.2.4) bei etwa 3 500 min⁻¹ abgetrennt.

Die Ausfällungen werden in 4 ml heißer EDTA-Lösung 0,25 mol/l (5.1.9), die mit einer Präzisionspipette (5.2.11) zugesetzt werden, gelöst und die Lösungen vorsichtig bewegt, bis sich die Ausfällungen gelöst haben bzw. in der Lösung suspendiert wurden. Dies kann den Einsatz eines Vortex-Mischers (5.2.7) erfordern.

Die Lösungen einschließlich der teilweise gelösten Bariumsulfat-Ausfällung werden mit Transferpipetten quantitativ in zwei 20-ml-Flüssigszintillationsfläschchen aus Kunststoff (5.2.14) überführt.

Die Zentrifugenröhrchen aus HDPE oder PP werden mit einem weiteren Volumen von 1 ml heißer EDTA-Lösung 0,25 mol/l (5.1.9) gespült, um sicherzustellen, dass keine Analyte in den Röhrchen zurückbleiben.

Beide 20-ml-Flüssigszintillationsfläschchen aus Kunststoff (5.2.14) werden mit 14 ml Flüssigszintillationscocktail (5.1.11) versetzt und entweder mit dem Vortex-Mischer oder durch gründliches Schütteln bewegt, bis die Lösung homogen erscheint. Die Zugabe des Cocktails sollte auf einmal oder in großen Teilmengen erfolgen, um eine Reaktion mit der Quellenlösung zu vermeiden, die zu einem trüben, inhomogenen Gemisch führen könnte.

Mit einer Präzisionspipette (5.2.11) werden (10 bis 100) Bq Alphastrahler (5.1.13) bzw. Betastrahler (5.1.14) zu Lösungsvolumen von 50 µl hinzugefügt.

Die Gefäße werden verschlossen und die Flüssigszintillationsquellen geschüttelt, bis die Suspensionen homogen erscheinen.

Die Fläschchen werden mit einem Alkoholtupfer gereinigt, um statische Interferenzen zu beseitigen.

7.1.2 Optimierungsprozess

Es wird der gesamte Bereich des Geräts von Kanal 0 bis Kanal 1 024 ausgewählt.

Die Kalibrierproben im Modus mit Alpha- und Beta-Diskriminierung (siehe Anweisungen des Herstellers) werden bei unterschiedlichen Diskriminatoreinstellungen für einen angemessenen Zeitraum gezählt.

Es werden die Anzahl der Alpha-Zählungen im Beta-Zählmodus und die Anzahl der Beta-Zählungen im Alpha-Zählmodus berechnet.

Es wird eine Kurve zu der Korrelation zwischen Übersprechen und Diskriminatoreinstellung erstellt.

Durch visuelle Auswertung der Kurve wird die Diskriminatoreinstellung (Arbeitspunkt) ausgewählt, mit der am besten ein Beta-Spektrum ohne Alpha-Zählungen erhalten wird (siehe Anhang C).

ANMERKUNG Zur Bestimmung einer optimalen Diskriminatoreinstellung sind zwei Standards erforderlich – ein reiner Alpha-Strahler, d. h. ^{241}Am oder ^{210}Po oder ^{242}Pu , und ein reiner Beta-Strahler, d. h. $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ oder ^{36}Cl . Diese Radionuklide werden statt ^{226}Ra und ^{228}Ra verwendet, da bei letzteren eine Nachbildung von Tochternukliden stattfindet, wodurch bei der Bestimmung der Diskriminatoreinstellung eine Unsicherheit eingeführt wird.

Es wird die Diskriminatoreinstellung ausgewählt, die für die Durchführung des Prüfverfahrens am besten geeignet ist.

Mithilfe der bekannten Emissionsenergien von ^{226}Ra und ^{228}Ra werden die Ober- und Untergrenze des Intervallbereichs für die Analyse eingestellt.

7.2 Zählausbeuten von ^{226}Ra und ^{228}Ra

7.2.1 Herstellung der ^{226}Ra - und ^{228}Ra -Standardquellen

Zwei Blindproben mit gefälltem Bariumsulfat in Laborwasser werden nach dem in 7.1.1 beschriebenen Verfahren hergestellt.

Eine der Blindproben wird mit der ^{226}Ra -Standardlösung (5.1.12) aufgestockt.

Die andere Blindprobe wird mit der ^{228}Ra -Standardlösung (5.1.12) aufgestockt.

Beide aufgestockten Proben werden so oft gezählt, dass eine ausreichende Datenmenge für die Berechnung der Zählausbeute zur Verfügung steht.

ANMERKUNG Durch das Aufstocken der Proben nach ihrer Herstellung entfällt die Variable für die chemische Ausbeute.

7.2.2 Bestimmung der Zählausbeuten

Die Zählausbeuten von ^{226}Ra und ^{228}Ra (siehe Anhang C) werden mithilfe von Gleichung (1) und Gleichung (2) berechnet:

$$\varepsilon_{226\text{Ra}} = \frac{n_{226\text{Ra}}^s}{A_{226\text{Ra}} \cdot m_{s-226\text{Ra}} \cdot e^{-\lambda_{226\text{Ra}} \cdot t_{s-226\text{Ra}}}} \quad (1)$$

$$\varepsilon_{228\text{Ra}} = \frac{n_{228\text{Ra}}^s}{A_{228\text{Ra}} \cdot m_{s-228\text{Ra}} \cdot e^{-\lambda_{228\text{Ra}} \cdot t_{s-228\text{Ra}}}} \quad (2)$$

Es sollten Annahmekriterien für die Zählausbeute festgelegt werden. Zu diesem Zweck ist die Verwendung von Regelkarten nach ISO 7870-2 [11] empfehlenswert.

Die Zählausbeuten werden in vom Labor festgelegten regelmäßigen Zeitabständen sowie immer dann verifiziert, wenn sich das Material (z. B. der Szintillationscocktail) ändert oder wenn Wartungsarbeiten am Flüssigszintillationszähler (5.2.13) durchgeführt werden. Eine Verifizierung oder Neukalibrierung ist erforderlich, wenn die Anforderungen der Gerätequalitätskontrolle (siehe ISO/IEC 17025:2017, 6.4.7) nicht erfüllt sind.

7.3 Messungen von Blindproben

Messungen von Blindproben werden in vom Labor festgelegten regelmäßigen Zeitabständen (z. B. für jeden Probensatz) sowie immer dann durchgeführt, wenn sich das Material ändert (z. B. Szintillationscocktail einer anderen Charge) oder wenn Wartungsarbeiten am Flüssigszintillationszähler (5.2.13) durchgeführt werden.

Es sollten Annahmekriterien für Blindproben auf der Grundlage der gewünschten Empfindlichkeit festgelegt werden. Zu diesem Zweck sollten Regelkarten nach ISO 7870-2 [11] verwendet werden.

Es wird empfohlen, Blindproben mit derselben Messdauer wie Messproben zu zählen.

8 Durchführung

8.1 Allgemeines

Für die Durchführung des Verfahrens werden übliche Laborgeräte (5.2.1) benötigt. Es wird empfohlen, vor dem Beginn der Bestimmung von ^{226}Ra und ^{228}Ra in der Wasserprobe deren Gehalte an Calcium und Barium mit einer Elementanalysetechnik (5.2.12) (zum Beispiel AAS, ICP-OES oder ICP-MS) zu bestimmen, da das für den ersten Schritt der Auflösung des gefällten Bariumsulfats (8.3, Schritt 1) benötigte Volumen an EDTA-Lösung (5.1.9) von diesen Gehalten abhängig ist.

Bei Bariumkonzentrationen von mehr als 100 mg/kg wird empfohlen, das Volumen der zu untersuchenden Messprobe zu verringern, sodass der Gesamtgehalt an Barium in der Probe nicht mehr als 50 mg beträgt.

8.2 Abtrennung von Radium durch Fällung

500 ml der Messprobe werden in einem Becherglas (5.2.9) durch tropfenweise Zugabe von Salzsäurelösung (5.1.5) auf einen pH-Wert von etwa 2 angesäuert.

Die angesäuerte Messprobe wird mit 2 ml der Blei-Trägerlösung (5.1.2) und 2 ml der Barium-Trägerlösung (5.1.3) versetzt. Bei einem Gesamtgehalt an Barium in der Prüflösung von 50 mg oder mehr ist die Zugabe von Barium-Trägerlösung zu der angesäuerten Messprobe nicht erforderlich.

Mit einer Präzisionspipette (5.2.11) werden 4 ml Schwefelsäurelösung (5.1.6) zugesetzt. Mit einer Analysenwaage (5.2.2) werden 5 g Ammoniumsulfat (5.1.10) genau eingewogen und hinzugefügt.

Die Lösung wird gerührt (5.2.3), bis alle Feststoffe gelöst sind, und stehen gelassen, bis sich die Ausfällung gebildet und abgesetzt hat.

Der Überstand wird ohne Aufwirbeln der Ausfällung in solcher Menge dekantiert, dass weniger als 30 ml Flüssigkeit in dem Glasgefäß zurückbleiben.

Die Ausfällung mit der verringerten Flüssigkeitsmenge wird quantitativ in ein 50-ml-Zentrifugenröhrchen aus HDPE oder PP (5.2.10) überführt und das Becherglas mit Laborwasser (5.1.1) ausgespült, um einen Verlust an Ausfällung zu vermeiden.

Die Lösung wird für 5 min bei $3\,500\text{ min}^{-1}$ zentrifugiert (5.2.4).

Der überschüssige Überstand wird ohne Aufwirbeln der Ausfällung vorsichtig dekantiert.

8.3 Reinigung des Radiums

Die Ausfällung wird in 10 ml heißer EDTA-Lösung 0,25 mol/l (5.1.9) und 3 ml Ammoniaklösung (5.1.7), die mit einer Präzisionspipette (5.2.11) zugesetzt werden, aufgelöst. Das Volumen der EDTA-Lösung variiert abhängig von den Gesamtgehalten an Calcium und Barium in der Messprobe und ist in Tabelle C.3 angegeben. Die Lösung wird vorsichtig bewegt, um die Ausfällung aufzulösen.

Mit einer Präzisionspipette (5.2.11) werden 5 ml Ammoniumsulfatlösung 100 g/kg (5.1.10) zugesetzt, und der pH-Wert wird mit Eisessiglösung (5.1.8) auf 4,2 bis 4,5 (5.2.5) eingestellt. Mit der Absenkung des pH-Werts sollte die Wiederausfällung einsetzen.

Die Lösung in dem Zentrifugenröhrchen aus HDPE oder PP (5.2.10) wird 2 min lang in einem Wasserbad (5.2.6) bei 80 °C erwärmt, unter kaltem Leitungswasser abgekühlt und anschließend für 5 min bei $3\,500\text{ min}^{-1}$ zentrifugiert (5.2.4). Die entstandene Ausfällung ist eine gereinigte Barium(Radium-)sulfatausfällung. Der Überstand wird verworfen.

Die Ausfällung wird in 10 ml heißer EDTA-Lösung 0,25 mol/l (5.1.9) aufgelöst und unter vorsichtigem Bewegen vollständig in Lösung überführt. Dies kann den Einsatz eines Vortex-Mischers (5.2.7) erfordern. Das Volumen der EDTA-Lösung variiert abhängig vom Gesamtgehalt an Barium in der Prüfprobe und ist in Tabelle C.4 angegeben.

Die Lösung wird mit einer Präzisionspipette (5.2.11) mit 3 ml Ammoniumsulfatlösung 100 g/kg (5.1.10) versetzt, und der pH-Wert wird mit Eisessiglösung (5.1.8) auf 4,2 bis 4,5 (5.2.5) eingestellt. Die Wiederausfällung sollte einsetzen. Die Ausfällung wird durch 5-minütiges Zentrifugieren (5.2.4) bei $3\,500\text{ min}^{-1}$ abgetrennt. Die Ausfällung darf nicht über Nacht stehen gelassen oder trocknen gelassen werden. Die Quelle muss unmittelbar nach dem Fällungsvorgang hergestellt werden.

8.4 Herstellung der Messprobe

Die Ausfällung wird zweimal mit jeweils 20 ml Laborwasser (5.1.1) gewaschen, gut geschüttelt, zentrifugiert und der Überstand abgegossen, um etwaige Lösemittelrückstände vollständig zu entfernen.

Mit einer Präzisionspipette (5.2.11) werden 3 ml heiße EDTA-Lösung 0,25 mol/l (5.1.9) zugesetzt, um die Ausfällung zu suspendieren. Durch Verwendung eines Vortex-Mischers (5.2.7) oder Ansaugen mit einer Transferpipette (5.2.15) wird sichergestellt, dass die Ausfällung vollständig suspendiert wird.

Die Suspension wird mindestens 30 min lang in einem Wasserbad (5.2.6) bei mäßiger Temperatur (30 °C bis 50 °C) erwärmt.

Die Messprobe wird mit dem Vortex-Mischer (5.2.7) geschüttelt, bis die Ausfällung gut suspendiert ist und in der Suspension keine zusammengeballten Ausfällungsanteile mehr zu sehen sind. Es kann erforderlich sein, die Schritte der Erwärmung der Suspension und des Schüttelns der Probe mit dem Vortex-Mischer zu wiederholen, um eine homogene Suspension ohne zusammengeballte Ausfällungsanteile zu erreichen.

Die Stabilität der Messprobe wird vom Grad der Suspendierung der Ausfällung bestimmt. Wird die Ausfällung mit der EDTA-Lösung nicht ausreichend in Reaktion gebracht, fällt sie leichter und schneller wieder aus. Bei schwer zu verteilenden Ausfällungen wird empfohlen, sie in der EDTA-Lösung durch Verwendung eines Vortex-Mischers, Schütteln oder wiederholtes Ansaugen und Ausstoßen mit einer Transferpipette (5.2.15) zu suspendieren. Wärme ist bei der Reaktion zwischen Ausfällung und EDTA-Lösung ein wesentlicher Faktor. Ist eine gute Suspendierung schwierig, trägt erneutes Erwärmen im Wasserbad für weitere 30 min und anschließendes Schütteln im Vortex-Mischer oder per Hand dazu bei, die Reaktion zu forcieren. Diese Vorgänge sollten solange wiederholt werden, bis die Probe für einige Minuten still gehalten werden kann, ohne dass eine Absetzung stattfindet.

Die Lösung einschließlich der teilweise gelösten Bariumsulfat-Ausfällung wird mit einer Transferpipette (5.2.15) quantitativ in ein 20-ml-Flüssigszintillationsfläschchen aus Kunststoff (5.2.14) überführt.

Das Zentrifugenröhrchen aus HDPE oder PP wird mit einem weiteren Volumen von 1 ml heißer EDTA-Lösung 0,25 mol/l (5.1.9) gespült, um sicherzustellen, dass keine Analyte im Röhrchen zurückbleiben.

Die Quellenlösung wird mit 14 ml Flüssigszintillationscocktail (5.1.11) versetzt und entweder mit dem Vortex-Mischer oder per Hand gründlich geschüttelt, bis die Lösung homogen erscheint. Die Zugabe des Cocktails sollte auf einmal oder in großen Teilmengen erfolgen, um eine Reaktion mit der Quellenlösung zu vermeiden, die zu einem trüben, inhomogenen Gemisch führen könnte.

Das Gefäß wird verschlossen und die Flüssigszintillationsquelle geschüttelt, bis die Suspension homogen erscheint.

Das Fläschchen wird mit einem Alkoholtupfer gereinigt, um statische Interferenzen zu beseitigen.

8.5 Messung

Die Messprobe wird unter den gewählten optimalen Zählbedingungen gezählt.

Die Messdauer ist von der Zählrate der Messprobe und von der erforderlichen Genauigkeit und Nachweisgrenze abhängig.

Die Messprobe wird unmittelbar nach ihrer Herstellung gezählt, um eine übermäßige Nachbildung von Tochternukliden und die Degradierung des Alpha-Spektrums durch Keimbildung des Bariumsulfats im Szintillationscocktail zu vermeiden.

8.6 Chemische Ausbeute

8.6.1 Allgemeines

Für die Gesamtzählausbeute werden die chemische Ausbeute und die Zählausbeute berücksichtigt.

8.6.2 Herstellung einer Qualitätskontrollprobe mit bekannten ^{226}Ra - und ^{228}Ra -Aktivitäten

Es wird eine mit bekannten ^{226}Ra - und ^{228}Ra -Aktivitäten aufgestockte Qualitätskontrollprobe hergestellt.

Das Messverfahren wird durchgeführt.

Die aufgestockte Qualitätskontrollprobe wird so oft gezählt, dass eine ausreichende Datenmenge für die Berechnung der Gesamtzählausbeute zur Verfügung steht.

8.6.3 Bestimmung der Gesamtzählausbeuten

Die Gesamtzählausbeuten von ^{226}Ra und ^{228}Ra (siehe Anhang C) werden mithilfe der Gleichungen (3) und (4) berechnet:

$$\varepsilon_{226\text{Ra}}^c = \frac{n_{226\text{Ra}}^t}{A_{226\text{Ra}}^t \cdot m_{t-226\text{Ra}} \cdot e^{-\lambda_{226\text{Ra}} \cdot t_{t-226\text{Ra}}}} \quad (3)$$

$$\varepsilon_{228\text{Ra}}^c = \frac{n_{228\text{Ra}}^t}{A_{228\text{Ra}}^t \cdot m_{t-228\text{Ra}} \cdot e^{-\lambda_{228\text{Ra}} \cdot t_{t-228\text{Ra}}}} \quad (4)$$

Es sollten Annahmekriterien für die Gesamtzählausbeute festgelegt werden. Zu diesem Zweck ist die Verwendung von Regelkarten nach ISO 7870-2 [11] empfehlenswert.

Die Gesamtzählausbeuten werden in vom Labor festgelegten regelmäßigen Zeitabständen sowie immer dann verifiziert, wenn sich das Material (z. B. der Szintillationscocktail) ändert oder wenn Wartungsarbeiten am Flüssigszintillationszähler (5.2.13) durchgeführt werden. Eine Verifizierung oder Neukalibrierung ist erforderlich, wenn die Anforderungen der Gerätequalitätskontrolle (siehe ISO 17025:2017, 6.4.7) nicht erfüllt sind.

8.6.4 Bestimmung der chemischen Ausbeute

Die chemische Ausbeute kann aus dem Verhältnis von Gesamtzählausbeute zu Zählausbeute berechnet werden. Aufgrund der chemischen Vorgänge bei diesem Verfahren und des Vorgehens bei der Quellenherstellung wird empfohlen, die chemische Ausbeute auf diese Weise indirekt zu berechnen, statt die konventionellen gravimetrischen oder tracerbasierten Verfahren anzuwenden. Die zusätzliche Verwendung von ^{133}Ba als Tracer hat in der Vergangenheit – womöglich aufgrund der in dem Verfahren verwendeten Chemikalien – zu widersprüchlichen Ausbeuten geführt und ist daher nicht geeignet. Die gravimetrische Bestimmung ist ebenfalls ungeeignet, da hierfür die Trocknung der Ausfällung erforderlich ist, was die Quellenherstellung uneinheitlich macht. Es ist darauf hinzuweisen, dass in diesem Verfahren die chemische Ausbeute nicht zur Berechnung der massenbezogenen Aktivitäten von ^{226}Ra und ^{228}Ra in der Messprobe herangezogen wird, sondern ausschließlich zu Zwecken der Qualitätskontrolle verwendet werden kann.

9 Qualitätskontrolle

Die Auswahl der Messverfahren und die Durchführung der zugehörigen Verfahren müssen durch qualifizierte Mitarbeiter unter Anwendung eines Qualitätssicherungsprogramms mit Qualitätskontrolle erfolgen.

Das Vertrauen in die Messergebnisse wird durch die regelmäßige Verwendung zertifizierter Referenzmaterialien und die Teilnahme an Ringversuchen und Eignungsprüfungen nach ISO/IEC 17025:2017, Abschnitt 6 gewahrt.

Die Laborverfahren müssen sicherstellen, dass Verunreinigungen im Labor und der Geräte sowie Querkontaminationen der Proben vermieden werden.

Es wird empfohlen, reale Proben gleichzeitig mit mindestens einer Qualitätskontrollprobe und einer Blindprobe zu untersuchen.

10 Angabe der Ergebnisse

10.1 Berechnung der massenbezogenen Aktivitäten von ^{226}Ra und ^{228}Ra am Probenahmedatum

Die massenbezogenen Aktivitäten von ^{226}Ra und ^{228}Ra in der Wassermessprobe werden mithilfe von Gleichung (5) und Gleichung (6) berechnet:

$$a_{226\text{Ra}} = \frac{n_{226\text{Ra}}}{\varepsilon_{226\text{Ra}}^c \cdot m_s} \cdot e^{\lambda_{226\text{Ra}} \cdot t_{226\text{Ra}}} \quad (5)$$

$$a_{228\text{Ra}} = \frac{n_{228\text{Ra}}}{\varepsilon_{228\text{Ra}}^c \cdot m_s} \cdot e^{\lambda_{228\text{Ra}} \cdot t_{228\text{Ra}}} \quad (6)$$

Die massenbezogenen Aktivitäten von ^{226}Ra und ^{228}Ra werden anhand der Gesamtzählausbeuten berechnet.

Es wird empfohlen, reale Proben zusammen mit mindestens einer Qualitätskontrollprobe und einer Blindprobe zu untersuchen. Der Messverantwortliche sollte auf die Qualitätskontrolle der Gesamtausbeuten von ^{226}Ra und ^{228}Ra achten. Es wird empfohlen, dass er Regelkarten für die Zählausbeute und die Gesamtausbeute von ^{226}Ra und ^{228}Ra erstellt, wie in Anhang C angegeben. Die Validierungsdaten zu dem Verfahren sind in Anhang D angegeben.

Um das Ergebnis als Aktivitätskonzentration c_a in Becquerel je Liter anzugeben, wird das ursprünglich in Becquerel je Kilogramm angegebene Ergebnis mit der Dichte ρ der Wasserprobe in Kilogramm je Liter multipliziert, d. h. $c_a = \rho a$.

10.2 Standardunsicherheit

Nach ISO/IEC Guide 98-3 wird die Standardunsicherheit der massenbezogenen Aktivität von ^{226}Ra anhand von Gleichung (7) berechnet:

$$u(a_{226\text{Ra}})^2 = \left(\frac{a_{226\text{Ra}}}{n_{226\text{Ra}}}\right)^2 \cdot u(n_{226\text{Ra}})^2 + \left(-\frac{a_{226\text{Ra}}}{\varepsilon_{226\text{Ra}}^c}\right)^2 \cdot u(\varepsilon_{226\text{Ra}}^c)^2 + \left(-\frac{a_{226\text{Ra}}}{m_s}\right)^2 \cdot u(m_s)^2 + (a_{226\text{Ra}} \cdot t_{226\text{Ra}})^2 \cdot u(\lambda_{226\text{Ra}})^2 + (a_{226\text{Ra}} \cdot \lambda_{226\text{Ra}})^2 \cdot u(t_{226\text{Ra}})^2 \quad (7)$$

Dabei wird die Unsicherheit der Messdauer vernachlässigt.

Die relative Unsicherheit der Netto-Zählrate von ^{226}Ra im interessierenden Bereich wird anhand von Gleichung (8) berechnet:

$$n_{226\text{Ra}}^s = r_{g-226\text{Ra}}^s - r_{0-226\text{Ra}} \quad \text{und} \quad u(n_{226\text{Ra}}^s) = \sqrt{\left(\frac{r_{g-226\text{Ra}}^s}{T_{s-226\text{Ra}}}\right)^2 + \left(\frac{r_{0-226\text{Ra}}}{t_{0-226\text{Ra}}}\right)^2} \quad (8)$$

Die relative Unsicherheit der Zählausbeute, $u(\varepsilon_{226\text{Ra}})$, wird anhand von Gleichung (9) berechnet:

$$u(\varepsilon_{226\text{Ra}})^2 = \left(\frac{\varepsilon_{226\text{Ra}}}{n_{226\text{Ra}}^s}\right)^2 \cdot u(n_{226\text{Ra}}^s)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{226\text{Ra}}}{A_{226\text{Ra}}}\right)^2 \cdot u(A_{226\text{Ra}})^2 + \left(\frac{\varepsilon_{226\text{Ra}}}{m_{s-226\text{Ra}}}\right)^2 \cdot u(m_{s-226\text{Ra}})^2 + (\varepsilon_{226\text{Ra}} \cdot t_{s-226\text{Ra}})^2 \cdot u(\lambda_{226\text{Ra}})^2 + (\varepsilon_{226\text{Ra}} \cdot \lambda_{226\text{Ra}})^2 \cdot u(t_{s-226\text{Ra}})^2 \quad (9)$$

Die relative Unsicherheit der Gesamtzählausbeute wird auf die gleiche Weise berechnet.