

# **Schnellverfahren zur Bestimmung von Radon-222 im Trinkwasser**

H-Rn-222-TWASS-01

Bearbeiter:

Th. Bünger

H. Rühle

Leitstelle für die Überwachung der Radioaktivität in Trinkwasser,  
Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen

ISSN 1865-8725

Version Dezember 1994

Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“



## 7 Schnellverfahren zur Bestimmung von Radon-222 im Trinkwasser

### 1 Anwendbarkeit

Die hier beschriebene Methode zur Bestimmung der Rn-222-Aktivitätskonzentration ist geeignet für klare und farblose Wasserproben beliebiger Herkunft, insbesondere Trink-, Grund-, Quell- und Oberflächenwasser. Im allgemeinen liegt das Ergebnis einige Stunden nach Eingang der Wasserprobe vor. Es ist jedoch zu beachten, daß die Gleichgewichtseinstellung mit den Radon-Tochterprodukten eine Zeit von etwa 3 Stunden erfordert (s. Abschnitt 4).

### 2 Probeentnahme

Zur Bestimmung des Rn-222 sind etwa 15 bis 200 ml Wasser erforderlich. Vor der Probeentnahme werden Standard-Fläschchen aus Glas (Volumen: 20 ml), wie sie in der Flüssigkeitsszintillations-Meßtechnik üblich sind, mit 5 ml Szintillatorlösung gefüllt. Meßfläschchen aus Polyethylen sind nicht geeignet, weil sowohl Toluol als auch Rn-222 durch die Wandung diffundieren.

Bei Entnahme aus Wasserleitungen, Brunnen, Peilrohren oder dergleichen ist vor dem Abfüllen der Probe das abgestandene Wasser in der Leitung auszuspülen, indem man z. B. das Wasser hinreichend lange ablaufen läßt oder abpumpt. Einen guten Hinweis darauf, ob die Ablaufzeit ausreicht, geben die Wassertemperatur oder die elektrische Leitfähigkeit, die konstante Werte annehmen müssen.

Mit einer Injektionsspritze werden aus der Mitte des ablaufenden Wasserstrahls 15 ml der zu messenden Wasserprobe entnommen und in das Meßfläschchen, in dem sich 5 ml Szintillatorlösung befinden, eingefüllt. Zweckmäßig ist ein vorsichtiges Unterschichten des Wassers unter die Szintillatorlösung im Meßfläschchen. Nach dem Verschließen wird die Flasche kräftig geschüttelt. Nachdem sich der Inhalt entmischt hat, schwimmt der Szintillator, der nun das Rn-222 enthält, auf der Wasseroberfläche.

Kann die Wasserprobe nicht sofort gemessen werden, wird ein hinreichendes Volumen (mindestens 100 ml) randvoll (ohne Luftvolumen) in eine Glasschliffflasche gefüllt. Aus dieser Probenflasche wird später die zu messende Teilprobe mittels Injektionsspritze entnommen.

Radonhaltige Wasserproben neigen zur Entgasung, insbesondere in der Wärme und beim Belüften. Deswegen ist bei der Probeentnahme sorgfältig zu verfahren. Verluste an Rn-222 sind hierbei nicht auszuschließen.

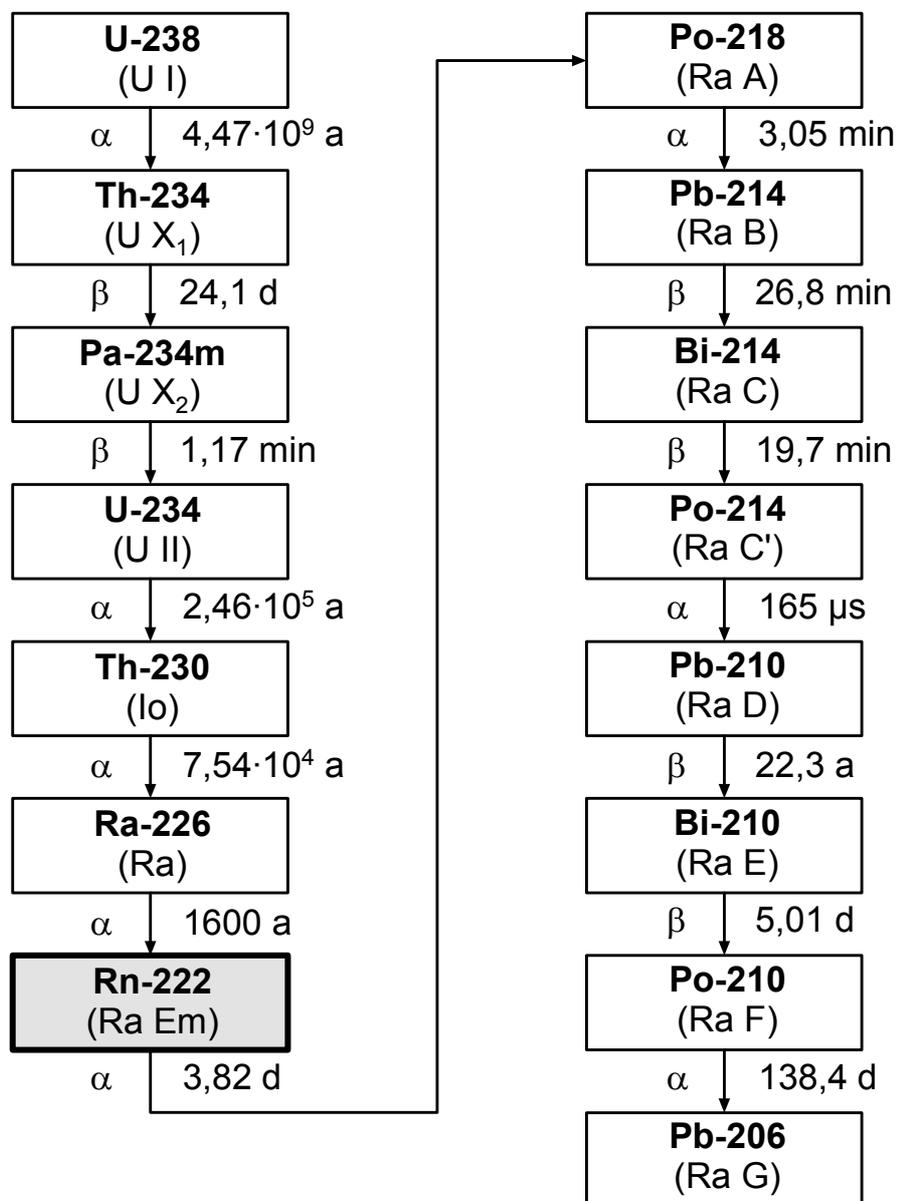
Sind niedrige Rn-222-Aktivitätskonzentrationen oder störende Radionuklide wie z. B. Uran oder Ra-226 in relativ hohen Konzentrationen zu erwarten, werden im Scheidetrichter 200 ml Probenwasser mit 20 ml Szintillator intensiv geschüttelt. Nach der Phasentrennung wird die (untere) wäßrige Phase abgelassen und verworfen. Der Szintillator mit dem Rn-222 wird in das Meßfläschchen überführt.

Es sollten immer Parallelproben entnommen und Doppelbestimmungen durchgeführt werden, um mögliche Fehler bei der Probeentnahme und -behandlung auszuschließen.

### 3 Analytik

#### 3.1 Prinzip der Methode

Zur Messung wird die Tatsache ausgenutzt, daß sich Radon in Toluol etwa 17mal besser löst als in Wasser. Das Radon wird mittels der Szintillatorlösung auf Toluolbasis aus der Wasserprobe extrahiert und anschließend im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer (LSC) gemessen. Nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts wird die  $\alpha$ -Strahlung des Rn-222 sowie der kurzlebigen Tochternuklide Po-218 und Po-214 zusammen mit der  $\beta$ -Strahlung der Tochternuklide Bi-214 und Pb-214 gemessen. (Die Nuklide der U-238-Zerfallsreihe sind in Abb. 1 zusammengestellt.)



**Abb. 1:** Zerfallsreihe des Uran-238. Zerfallsprozesse mit Emissionswahrscheinlichkeiten  $< 0,1\%$  wurden nicht dargestellt. Die historischen Bezeichnungen der einzelnen Isotope sind in Klammern angegeben.

### 3.2 Probenvorbereitung

Eine weitergehende Probenvorbereitung ist nicht erforderlich.

### 3.3 Radiochemische Trennung

Eine chemische Aufarbeitung der Probe ist nicht erforderlich.

## 4 Messung der Aktivität

### 4.1 Kalibrierung

Zur Herstellung einer Kalibrierprobe werden 15 ml einer Ra-226-Standardlösung in einem Glas-Meßfläschchen mit 5 ml Szintillator überschichtet. Die Probe ist gut zu verschließen und mit dem Verschuß nach unten im Kühlschrank aufzubewahren. Nach einer Gleichgewichtseinstellung von mindestens 14 Tagen (Halbwertszeit des Radon-222; 3,82 Tage) wird kräftig geschüttelt (Zeitpunkt  $t_s$ ) und die Probe nach einer Wartezeit von 3 Stunden zur Bestimmung des Kalibrierfaktors im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer gemessen (vgl. Abschnitt 4.2).

Um sowohl die  $\alpha$ -Strahlung des Rn-222 als auch die der Tochternuklide Po-218 und Po-214 sowie die  $\beta$ -Strahlung der Tochternuklide Bi-214 und Pb-214 zu erfassen (vgl. Abb. 1), ist das LSC-Gerät optimal so einzustellen, daß ein Energiebereich von 19 bis 1710 keV erfaßt wird. (Bei Geräten, bei denen die Kanaleinstellung nicht der Energie in keV entspricht, wird die Kanaleinstellung zur Abdeckung dieses Energiebereichs zweckmäßigerweise durch die Aufnahme des Spektrums einer Standardprobe ermittelt.)

Der Kalibrierfaktor  $\varphi$  ergibt sich nach Gleichung (1):

$$\varphi_A = \frac{a_s \cdot V_s}{(R_s - r_o)} \cdot f_1 \quad (1)$$

$$\text{mit } f_1 = \exp(-\lambda \cdot t_A) = \exp\left(-\ln 2 \cdot \frac{t_A}{t}\right)$$

Dabei bedeuten:

$\varphi_A$	=	Kalibrierfaktor in Bq · s
$a_s$	=	Aktivitätskonzentration der Ra-226-Standardlösung in Bq · l <sup>-1</sup>
$V_s$	=	Volumen der eingesetzten Standardlösung in l
$R_s$	=	Bruttozählrate der Standardlösung in s <sup>-1</sup>
$R_o$	=	Nulleffektzählrate in s <sup>-1</sup>
$\lambda$	=	Zerfallskonstante des Rn-222 in s <sup>-1</sup>
$t$	=	Halbwertszeit des Rn-222 in s
$t_A = t_m - t_s$	=	Zeitspanne zwischen dem Zeitpunkt des Schüttelns $t_s$ und dem Ende der Messung $t_m$ in s

Zur Kontrolle der Kalibrierung kann der Vergleich mit anderen Methoden dienen, z. B. mit der in H-Ra-226-TWASS-01 beschriebenen Emanations-Methode.

## 4.2 Messung

Nach dem Herstellen der Meßprobe (Wasser und Szintillatorlösung) muß vor dem Beginn der Messung mindestens 3 Stunden zur Gleichgewichtseinstellung mit den Tochter-nukliden gewartet werden. Andererseits sollte mit der Messung des Rn-222 wegen der relativ kurzen Halbwertszeit von 3,82 Tagen und der Nachbildung aus Ra-226 innerhalb eines Tages begonnen werden. Außerdem ist zu beachten, daß infolge Diffusion durch den Deckel auch bei Kühlung Radonverluste auftreten können (maximale Aufbewahrungsdauer: 2 bis 4 Tage).

### Hinweis

Kann nicht unmittelbar nach der Herstellung der Proben gemessen werden, ist die Meßflasche mit dem Verschuß nach unten dunkel und kühl zu lagern.

Die Probe wird zweckmäßigerweise mehrfach (mindestens dreimal) gemessen, um die Stabilität der Meßanordnung, Einflüsse von Chemolumineszenz u. ä. erkennen zu können (siehe auch H-C-14-AWASS-01). Im gleichen Meßzyklus wird immer eine Nulleffektprobe mitgemessen, die aus entemanierem Wasser (siehe Abschnitt 7.1) hergestellt wurde.

Besteht der Verdacht auf störende Radionuklide, die nicht durch Toluol extrahierbar sind, sollte eine Teilmenge des Probenwassers entemaniert und als Nulleffektprobe mitgemessen werden.

Zur Kontrolle, ob ggf. in der Probe andere  $\alpha$ -Strahler vorhanden sind, kann eine Wiederholungsmessung nach etwa 3 Tagen durchgeführt werden und durch die Abnahme der Impulsrate entsprechend der Halbwertszeit des Radons kontrolliert werden.

## 5 Berechnung der Analysenergebnisse

Die Berechnung der Aktivitätskonzentration von Rn-222 erfolgt nach Gleichung (2):

$$c = \frac{\varphi_A \cdot (R_b - R_o)}{V} \cdot f_2 \quad (2)$$

$$\text{mit } f_2 = \exp(\lambda \cdot t_A) = \exp\left(\ln 2 \cdot \frac{t_A}{t}\right)$$

Hierbei bedeuten:

- c = Aktivitätskonzentration in  $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$
- $R_b$  = Bruttozählrate in  $\text{s}^{-1}$
- $R_o$  = Nulleffektzählrate in  $\text{s}^{-1}$
- V = Volumen der Probe in l
- $t_A$  = Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messung in s
- $\varphi_A$  = Kalibrierfaktor in  $\text{Bq} \cdot \text{s}$
- $\lambda$  = Zerfallskonstante des Rn-222 in  $\text{s}^{-1}$
- t = Halbwertszeit des Rn-222 in s

Die einfache Standardabweichung der Aktivitätskonzentration ergibt sich nach Gleichung (3):

$$s = \frac{\varphi_A}{V} \sqrt{\frac{R_o + R_b}{t}} \cdot f_2 \quad (3)$$

Die Fehler des Kalibrierfaktors, der Volumenbestimmung und des Faktors  $f_2$  sind klein gegenüber dem statistischen Zählfehler und deshalb vernachlässigbar.

## 5.1 Rechenbeispiele

Mit den Zahlenwerten

$$\begin{aligned} \varphi_A &= 0,30 \text{ Bq} \cdot \text{s} \\ R_b &= 1,76 \text{ s}^{-1} \\ R_o &= 0,44 \text{ s}^{-1} \\ V &= 0,015 \text{ l} \\ \lambda &= 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \\ t &= 3,3 \cdot 10^5 \text{ s} (= 3,82 \text{ d}) \\ t_A &= 2,45 \cdot 10^5 \text{ s} (= 2,8 \text{ d}) \\ t_m &= 600 \text{ s} \end{aligned}$$

erhält man für die Aktivitätskonzentration einer Trinkwasserprobe zum Zeitpunkt der Probeentnahme nach Gleichung (2):

$$c = 44 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Für die einfache Standardabweichung erhält man nach Gleichung (3):

$$s = 2,9 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Das Ergebnis lautet dann

$$c = (44 \pm 3) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

### Anmerkung

Aufgrund der Tatsache, daß bei dieser Messung die kurzlebigen Tochternuklide miterfaßt werden, ergibt sich ein auf Rn-222 bezogener Kalibrierfaktor  $\varphi_A < 1$ , was einer Nachweiswahrscheinlichkeit von  $\varepsilon > 1$  entspricht.

## 5.2 Fehlerbetrachtung

Die Gesamtunsicherheit des Verfahrens für die Bestimmung einer mittleren Radonkonzentration im Trinkwasser von ca.  $5 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  liegt bei etwa 20 %.

Zufällige Fehler können durch Mehrfachmessungen oder Parallelbestimmungen erkannt werden.

## 6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Zur Berechnung der Nachweisgrenzen wird auf das Kapitel IV.5, Abschnitt 2.1 dieser Meßanleitungen verwiesen. Nach Gleichung 2.6 dieses Abschnittes ergibt sich für die im Beispiel 5.1 gemachten Angaben mit einem Faktor  $k = k_{1-\alpha} + k_{1-\beta} = 4,645$  eine Nachweisgrenze von

$$g = 3,6 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Bezogen auf den Probenahmezeitpunkt im obigen Beispiel ergibt sich eine Nachweisgrenze von  $6 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ . In der Praxis sind unter den genannten Bedingungen und einer Meßzeit des Nulleffektes sowie der Probe von je 6000 s Nachweisgrenzen von etwa  $2 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  zu erreichen.

## 7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

### 7.1 Chemikalien

Nach Möglichkeit sind analysenreine Chemikalien zu verwenden.

- Szintillatorlösung  
(z. B. Packard-TOLUENE-SZINTILLATOR mit  $0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  POPOP und  $5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  PPO)
- Entemanisiertes Wasser:  
Kann beispielsweise aus Leitungswasser durch ca. 10 Minuten langes Kochen oder mittels Durchleiten von Stickstoff (Zeitdauer ca. 30 Minuten) hergestellt werden.
- Ra-226-Standardlösung zur Kalibrierung
- Herstellung der Szintillatorlösung:  
Zur Herstellung der Szintillatorlösung werden  $5 \text{ g}$  PPO und  $0,5 \text{ g}$  POPOP in  $1 \text{ l}$  Toluol gelöst. In lichtgeschützten Behältern kühl gelagert, ist der fertige Szintillator mindestens ein Jahr haltbar.

### 7.2 Geräte

- Flüssigkeitsszintillationsspektrometer
- Injektionsspritzen, Nennvolumen  $20 \text{ ml}$
- Meßfläschchen aus K-40-armen Glas, Nennvolumen  $20 \text{ ml}$
- Scheidetrichter, Nennvolumen  $50$  und  $250 \text{ ml}$
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

### Literatur

- (1) Campisano, C. D.: Geochemical and Hydrologic Controls on Radon 222 and Radium 226 in Ground Water. Proceedings of Ground Water Geochemics Conference, Denver, Colorado 23 (1988)
- (2) Davis, R.M., Watson, J.E.: Influence of Ra 226 concentration in surrounding rock on Rn-222 concentrations in groundwater. Health Physics 58 No. 3 (1990), S. 369–371
- (3) Dowd, R.M.: EPAs Radon Study Results. Environmental Science & Technology 22 No. 1 (1988), S. 28–36
- (4) Rn-222 concentrations and variations in unconfined groundwater. Journal of Hydrology 79, 1/2 (1985), S. 83–94
- (5) Gans, L, H. U. Fusban, H. Wollenhaupt u. a.: Radium 226 und andere natürliche Radionuklide im Trinkwasser und in Getränken in der Bundesrepublik Deutschland. WaBoLu-Hefte 4/1987

- (6) Hewitt, C. N., Kelly, M.: Environmental Radon - A Brief Review. *Environmental Technology 11* No. 4 (1990), S. 387–392
- (7) Hoehn, E., Gunten, H. R. von: Radon in groundwater: a tool to assess infiltration from surfacewaters to aquifers. *Water Resources Bulletin 25* No. 8 (1989), S. 1795–1803
- (8) Lowry, J. D., et al.: Point-of-entry Removal of Radon from Drinking Water. *Journal of American Waterworks Association, 79*, 4 (1987), S. 162–169
- (9) Improved low-level alpha-scintillation Counter for Radon. *Rev. Scient. Instr.* 28 (1957), S. 680–683
- (10) Mathieu, G. G., et al.: System for measurement of Rn 222 at low levels in natural waters. *Health Physics 55*, No. 6 (1988), S. 989–992
- (11) McFarland, A. F., Hickman, P. D., Parnell, C. B.: A simple compact system for the extraction of Radon from water Samples. *Journal of Environmental Management 24* No. 2 (1987), S. 276ff.
- (12) Michel, J.: Relationship of Radium and Radon with Geological formations. *Radon, Radium and Uranium in Drinking Water*. Ed. C. R. Cothorn, Lewis Publication Inc. (1990)
- (13) Muth, H. A. Schraub, K. Aurand und H.-J. Handtke: Measurements of normal radium burdens. *Brit. J. Radiol. Suppl.* 7 (1957), S. 54–66
- (14) Nazaroff, W. W. et al.: Potable water as a source of airborne Rn-222 in U. S. dwellings: a review and assessment. *Health Physics 52*, 2 (1987), S. 281–295
- (15) Newman, H.J.: Detection and Measurement of Rn-222 in water using granular activated carbon. Dept. of Environm. Sci. and Eng., Univ. of N. Carolina, Chapel Hill, NC27599-7400
- (16) Oural, C. R., et al.: Radon progeny as sources of gross-alpha radioactivity anomalies in ground water. *Health Physics 55* No. 6 (1988), S. 899–894
- (17) Parsa, B.: Radon-222 in drinking water: an NJDEP-EERF collaborative study. *Health Physics 58* No. 2 (1990), S. 209–212
- (18) Prichard, H.M. und T. F. Gesell: Rapid measurements of Rn-222 concentrations in water with a commercial liquid scintillation Counter. *Health Physics 33* (1977), S. 577–581
- (19) Rannou, A.: Radon in dwellings: Physical and health properties. *Endeavour 14* No.1 (1990), S. 34–39
- (20) Vitz, Ed.: Toward a Standard method for determining waterborne Radon. *Health Physics 60* (1991), S. 817–829
- (21) WHO-Bericht, Genf: Radiactive Materials, Radon. *Guidelines for Drinking-Water Quality*, WHO (1985), S. 325ff.
- (22) Zikovsky, L., Chah, B.: The Lognormal Distribution of Radon Concentration in Ground Water. *Ground Water 28* No. 5 (1990), S. 673–676
- (23) Gans, I., Kahl, T. und H. Rühle: Radonmessungen im Rahmen der deutsch-deutschen Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Strahlenschutzes. *Schriftenreihe Reaktorsicherheit und Strahlenschutz BMU-1993-384* (1993), Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.)