

APPLICATION NOTE AN-003_DE

Bestimmung der Radonkonzentration in Wasserproben

Version Juni 2007

Diese Applikationsschrift beschreibt die einfache und schnelle Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Radon in Wasserproben mit Hilfe eines Radonmonitors und einer Gaswaschflasche.

Physikalische Grundlagen

Die Bestimmung der Radonaktivitätskonzentration mittels Radonmonitor beruht auf der Ausbildung eines Gleichgewichtes zwischen den Aktivitätskonzentrationen des Radons im Wasser und in der Luft innerhalb eines geschlossenen Volumens.

Das Gleichgewichtsverhältnis beider Konzentrationen ist nur von der Temperatur der Wasserprobe abhängig und wird mit Hilfe des sogenannten „Oswald-Koeffizienten“ beschrieben. Dieser besagt, dass die Löslichkeit des Radons im Wasser mit zunehmender Temperatur geringer wird, d.h. das Verhältnis zugunsten einer höheren Luftkonzentration verschoben wird.

$$K_{\text{Oswald}} = C_{\text{Rn}}(\text{Wasser})/C_{\text{Rn}}(\text{Luft}) \quad (1)$$

Der Oswald-Koeffizient kann für den praktikablen Temperaturbereich von 0 bis 40°C durch folgende Funktion genähert werden:

$$K_{\text{Oswald}} = 0,425 * \text{EXP}(0,05 * \text{-Temperatur in } ^\circ\text{C}) + 0,1 \quad (2)$$

Die innerhalb eines geschlossenen Systems resultierenden Konzentrationen werden durch das Verhältnis von Luft- und Wasser-Volumen bestimmt. Je größer das Wasservolumen im Verhältnis zum Luftvolumen ist, desto höher ist die im Luftkreislauf zu erwartende Aktivitätskonzentration. Da die Gesamtaktivität im geschlossenen System für den Messzeitraum als konstant angenommen werden kann, lässt sich dieser Zusammenhang wie folgt darstellen:

$$A(\text{Wasser}) = A_1(\text{Wasser}) + A(\text{Luft}) \quad (3)$$

mit: $A(\text{Wasser})$ = Gesamt-Aktivität der Wasserprobe vor der Entgasung
 $A_1(\text{Wasser})$ = im Wasser verbleibende Aktivität nach der Entgasung
 $A(\text{Luft})$ = Aktivität im geschlossenen Luftkreislauf

$$\text{Für die Aktivitäts-Konzentrationen gilt wegen } C_A = A/V: \quad (4)$$

$$C_A(\text{Wasser}) * V(\text{Wasser}) = C_{A1}(\text{Wasser}) * V(\text{Wasser}) + C_A(\text{Luft}) * V(\text{Luft}) \quad (5)$$

mit: $C_A(\text{Wasser})$ = Aktivitätskonzentration der Wasserprobe vor der Entgasung

$V(\text{Wasser})$ = Volumen der Wasserprobe (bleibt konstant)

$C_{A1}(\text{Wasser})$ = Aktivitätskonzentration der Wasserprobe nach der Entgasung

$V(\text{Luft})$ = Luftvolumen im geschlossenen Kreislauf

$C_A(\text{Luft})$ = Aktivitätskonzentration im Luftkreislauf nach der Entgasung

Durch Einsetzen von Gleichung (1) in Gleichung (5) ergibt sich:

$$C_A(\text{Wasser}) * V(\text{Wasser}) = K_{\text{Oswald}} * C_A(\text{Luft}) * V(\text{Wasser}) + C_A(\text{Luft}) * V(\text{Luft}) \quad (6)$$

bzw.

$$C_A(\text{Wasser}) = \{C_A(\text{Luft}) * [K_{\text{Oswald}} * V(\text{Wasser}) + V(\text{Luft})]\} / V(\text{Wasser}) \quad (7)$$

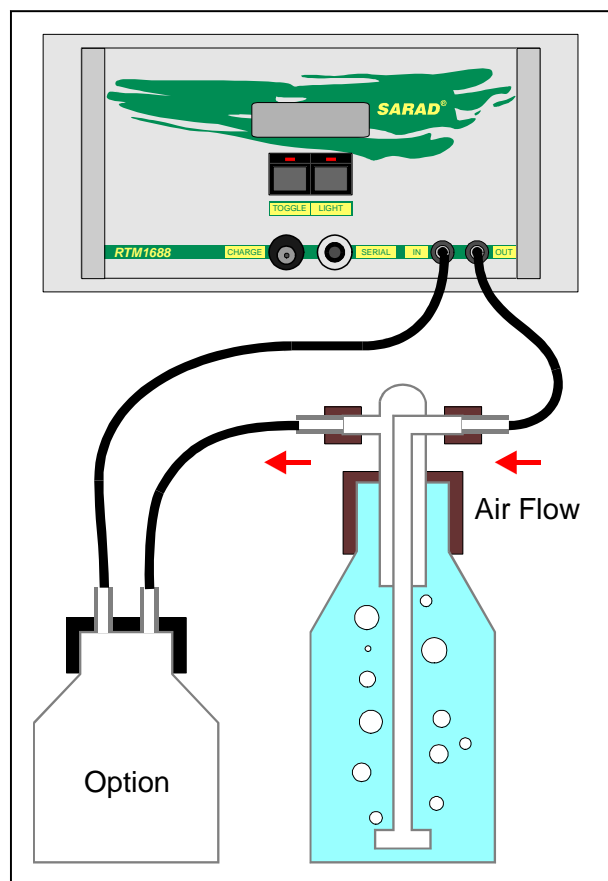
Messverfahren

Im vorgestellten Messverfahren wird das in der Wasserprobe gelöste Radon mit Hilfe einer Gaswaschflasche entgast. Dazu wird diese an den Radonmonitor angeschlossen, so dass ein geschlossener Kreislauf entsteht (siehe Grafik). Das Luftvolumen der Messkammer kann mittels geräteinterner Pumpe durch die Wasserprobe zirkulieren. Die dabei entstehenden Bläschen ermöglichen aufgrund ihrer großen resultierenden Oberfläche einen optimalen Konzentrationsaustausch.

Unbedingt zu beachten ist, dass die Konzentration im Luftkreislauf bei Beginn der Messung Null ist und der Radonmonitor keinerlei Aktivierung durch eine vorangegangene Messung aufweist.

Aus diesem Grund muss vor jeder Probe eine 15-minütige Spülung des Monitors, der Verbindungsschläuche und des optionalen Sicherheitsgefäßes mit Frischluft durchgeführt werden.

Der Gleichgewichtszustand der Konzentrationen von Wasser und Luft wird nach ca. 30 Minuten erreicht. Erst jetzt kann die eigentliche Messung durchgeführt werden.



Geeignete Radonmonitore

Das beschriebene Messverfahren stellt einige Forderungen an den verwendeten Radonmonitor, die hier erläutert werden sollen.

Zunächst kann nur ein Monitor mit einem geschlossenen Gaskreislauf (d.h. gedichtete Kammer mit Schlauchanschlüssen) verwendet werden. Vorteilhaft ist eine interne Pumpe. Auch diese muss dicht sein. Gut eignen sich Membranpumpen während Drehschieberpumpen in der Regel zu große Leckraten erzeugen.

Um eine hinreichend kurze Messzeit (Abklingen der Aktivierung) zu erhalten, ist ein spektroskopisch (Alpha-Spektroskopie) arbeitender Monitor unerlässlich. Das interne

Volumen des Radonmonitors muss möglichst gering sein, da dieses sowie die Sensitivität des Monitors entscheidend für die Nachweisgrenzen des Verfahrens sind.

Für die Wassermessung empfiehlt sich deshalb das RTM 1688-2 oder RTM 2200 mit einem internen Volumen von nur 250 ml bei einer Sensitivität von mehr als 3 cpm/(kBq/m³) im „Fast-Mode“. Beide Monitore arbeiten spektroskopisch und verfügen über eine interne Membranpumpe.

Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenze des Messverfahrens wird im Wesentlichen durch die Messanordnung selbst (Volumina), die Sensitivität des verwendeten Radonmonitors sowie die Dauer des zur Konzentrationsbestimmung verwendeten Messintervalls bestimmt. Da die Nachweisgrenze bzw. der statistische Fehler einer Messung ausschließlich von der Anzahl der innerhalb des gewählten Messzeitraumes registrierten Zerfallsereignisse abhängig ist, gelten folgende Optimierungsregeln:

- möglichst großes Wasservolumen im Vergleich zum Luftvolumen (erzeugt hohe Luftkonzentrationen)
- Verwendung eines Radonmonitors mit hoher Sensitivität
- Möglichst langes Messintervall für die Bestimmung der Luftkonzentration

Zur Optimierung der Messanordnung sollten 500 ml Gaswaschflaschen in Verbindung mit einem Radonmonitor RTM 1688-2 verwendet werden. Die Messzeit sollte nicht mehr als 2 Stunden betragen, da trotz absoluter Druckdichtheit des Luftkreislaufes Radon durch Diffusion (Schlauchverbindungen usw.) entweicht. Die folgende Tabelle zeigt einen Vergleich unterschiedlicher Messanordnungen hinsichtlich der zu erwartenden Nachweisgrenze.

Wasser-Volumen	Luft-Volumen	Sensitivität des Radonmonitors	Dauer des Messintervalls	Nachweisgrenze (2-Sigma)
ml	l	cpm/(kBq/m ³)	min	Bq/l
500	250	3	5	0,096
500	380	3	30	0,033
500	1200	5	5	0,315
100	1200	5	30	0,244

Um die Nachweisgrenze für eine beliebige Messanordnung zu berechnen, muss zunächst die Nachweisgrenze des Radonmonitors für das verwendete Messintervall bestimmt werden. Dieser Wert kann als „Displayed Radon Concentration“ in der Software „Radon In Water Calculator“ eingegeben werden. Der daraus berechnete Wert für die Wasserkonzentration entspricht der Nachweisgrenze für die Wassermessung.

Detailliertere Betrachtungen zu Nachweisgrenze, statistischem Fehler sowie Hinweise zur Planung einer Messung finden Sie in der Applikationsschrift AN-002 („Funktionsprinzipien, Zerfallsstatistik und Versuchsplanung“).

Kondensation

Ein Problem bei der Analyse von Wasserproben ergibt sich aus der möglichen Kondensation von Wasserdampf im Radonmonitor. Da an der Messkammer eine Hochspannung anliegt, führt Kondensation zu Leckströmen, die wiederum einen Spannungseinbruch zur Folge haben. Dadurch wird das Messprinzip gestört, so dass keine gültigen Ergebnisse erzielt werden können. Eine Beschädigung des Monitors erfolgt nicht – nach der Trocknung kann das Gerät wieder verwendet werden. Es ist sinnvoll den am Display ausgegebenen Messwert für die Feuchtigkeit zu beobachten und bei relativer Feuchtigkeiten größer als 90%

das Alpha-Spektrum nach der Messung zu kontrollieren. Bei Kondensation verliert dieses seine charakteristische Form.

Zur Vermeidung von Kondensation sollte die Temperatur der Wasserprobe stets etwas unter der des Monitors liegen. Eventuell muss die Probe vor der Analyse gekühlt werden. In der Regel reicht es allerdings aus, wenn Probe und Monitor einige Zeit am selben Platz gelagert wurden, da sich der Monitor durch seine Leistungsaufnahme immer geringfügig aufheizt. In diesem Fall kann der Anzeigewert des im Radonmonitor integrierten Temperatursensors als die aktuelle Wassertemperatur angesehen werden. Der Einsatz von Trockenmitteln oder Gas-Trocknern ist nicht zu empfehlen, da u.U. Radon absorbiert wird bzw. undefinierte Volumina (z.B. Porenvolumen) in den Kreislauf eingebracht werden.

Als zusätzliche Sicherheit gegen das direkte Ansaugen von Wasser aus der Gaswaschflasche sollte ein kleines Glasgefäß (keine Kunststoffe oder Metall) zwischen den Lufteintritt des Radonmonitors und die Gaswaschflasche geschaltet werden.

Verfahrensanweisung

- Spülen des Radonmonitors mit Frischluft (mindestens 15 Minuten pumpen)
- Völliges Befüllen der Gaswaschflasche mit der Wasserprobe (Turbulenzen vermeiden)
- Verschließen der Gaswaschflasche
- Wasserprobe falls notwendig auf Umgebungstemperatur des Monitors abkühlen (während dieser Zeit die beiden Schlauchanschlüsse mit einem kurzen PVC Schlauch zur Vermeidung von Ausdiffusion verbinden)
- Herstellen der Schlauchverbindungen zum Radonmonitor
- Starten des Radonmonitors, so dass die Luft kontinuierlich im Kreislauf durch die Gaswaschflasche gepumpt wird
- Nach ca. 30 Minuten ist das Gleichgewicht zwischen den Radonkonzentrationen im Wasser und in der Luft erreicht.
- Stoppen der Messung, die angezeigten Werte werden verworfen
- Erneutes Starten des Radonmonitors zur eigentlichen Messung der Gleichgewichtskonzentration mit dem gewählten Messintervall (z.B. 10 Minuten)
- Ablesen der Radonkonzentration sowie der Temperatur nach Ablauf des Messintervalls (eventuell direkte Messung der Wasserproben-Temperatur falls Monitor und Probe nicht die selbe Temperatur besitzen)
- Ermitteln der Radonkonzentration der Wasserprobe mit Hilfe der Software „Radon In Water Calculator“

ACHTUNG: Das beschriebene Verfahren sollte stets unter Aufsicht durchgeführt werden. Es darf kein Wasser in den Radonmonitor gesaugt werden. Dies kann zur Zerstörung der Pumpe sowie der Sensoren/Detektoren führen. Arbeiten Sie deshalb, wenn möglich, mit einem Sicherheitsgefäß, das u.U. die gesamte Wassermenge der Gaswaschflasche aufnehmen kann.

Software „Radon In Water Calculator“

Diese einfache Software berechnet unter Verwendung des im Abschnitt „Physikalische Grundlagen“ angegebenen Formelapparates die Radon-Aktivitätskonzentration einer Wasserprobe unter den anzugebenden Bedingungen (Volumina, Temperatur). Zunächst sind die Volumina für Wasser und Luft innerhalb des Systems anzugeben.

„Water Volume“:

- Füllvolumen der Gaswaschflasche

„Air Volume“:

- internes Volumen des Radonmonitors
- Schlauchverbindungen
- evtl. nicht befülltes Volumen der Gaswaschflasche.
- Zusatzgefäße (z.B. Wasserabscheider)

Die Volumina sowie ein zusätzlicher Korrekturfaktor sind unter dem Begriff „Configuration“ zusammengefasst. Die verwendeten Werte können gemeinsam mit einer Beschreibung (Memo-Feld „Description“) in eine Datei gespeichert (SAVE-Button) und später wieder geladen (OPEN-Button) werden.

Danach können die gemessenen Werte für die Temperatur und die Radonkonzentration in die entsprechenden Editierfelder („Water Temperature“ bzw. „Displayed Radon Concentration“) eingegeben werden.

Durch Betätigen des Buttons CALCULATE werden der Konversionskoeffizient und die Radonkonzentration des Wassers berechnet und angezeigt („Conversion Factor“ und „Radon in Water Concentration“).

Der Korrekturfaktor („Correction“) dient zur Berücksichtigung eventueller Radon-Verluste bei der Probenahme bzw. durch Adsorption an den Oberflächen im geschlossenen Luftkreislauf. Der Faktor wird auf den Wert 1 gesetzt, wenn die genannten Einflüsse unberücksichtigt bleiben sollen. Ein Wert von 0,8 gibt an, dass 20% des Radons bei der Probenahme entweichen bzw. an die Oberflächen des Systems gebunden werden.

Abschlussbemerkungen

Aufgrund der verschiedenen objektiven Einflussfaktoren sowie der stets subjektiven Probenahme kann eine verlässliche und reproduzierbare Bestimmung der Radonkonzentration nur erfolgen, wenn die Messbedingungen möglichst konstant gehalten werden. Unter Laborbedingungen dürfte das wenig problematisch sein, für Feldmessungen sind allerdings erhöhte Ungenauigkeiten einzukalkulieren.

Es sollte auf jeden Fall eine Kalibriermessung unter Verwendung einer definierten Wasserprobe und unter strikter Einhaltung des späteren Messablaufes durchgeführt werden. Abweichungen zu den theoretisch berechneten Werten können mittels Korrekturfaktor in der Software ausgeglichen werden.