

Nouvelle méthode de dosage du radon dans l'eau par scintillation dans l'ortho-xylène

A new method for the determination
of radon in water
by scintillation in ortho-xylene

BADR CHAH¹, L. ZIKOVSKY¹

RÉSUMÉ

Une nouvelle méthode de dosage du radon dans l'eau a été mise au point. Elle consiste à purger le radon par l'argon, à le dissoudre dans l'o-xylène contenant les scintillateurs organiques 2,5 diphényloxazole (PPO) et 2,2' p-phénylènebis-5-phényloxazole (POPOP) et à compter les particules alpha et bêta par scintillation induite. La méthode est rapide, relativement simple, reproductible et sans interférences. Elle est très sensible ; la limite de détection est de 0,01 Bq/L pour un échantillon de 2 litres et un temps de comptage de 1 heure. La méthode a été utilisée pour mesurer les concentrations du radon dans l'eau de certains puits au Québec. Celles-ci varient de 1,6 à 627 Bq/L. Ces concentrations sont similaires à celles mesurées dans d'autres pays

Mots clés : radon, eau, dosage, scintillation liquide, ortho-xylène.

SUMMARY

A new method for the determination of radon in ground water has been developed. It consists of purging radon with argon and dissolving it in 180 mL of ortho-xylene containing the organic scintillators 2,5 diphenyloxazole (PPO) and 2,2' p-phenylenebis-5-phenyloxazole (POPOP). The scintillation yield of radon in o-xylene, toluene, benzene and hexane has been measured at -20, 0 and +20 °C and the highest efficiency was obtained in o-xylene at -20 °C.

The concentration of PPO in o-xylene was varied and the maximum yield occurs at a concentration of 4 g/L. The optimal purging volume of argon was found to be 3 liters. The counting efficiency increases from 2.7 to 3.9 counts per disintegration after 3 hours decay time due to the build-up of radon daughters and then starts to decrease with the half-life of radon (3.824 days). The detection limit at 95 % confidence level for a 2 liter sample and for 1 hour counting time is 0.01 Bq/L.

1. École polytechnique de Montréal, CP 6079, Succ. « A », Québec, Canada, H3C 3A7.

The method is virtually interference free. Due to the argon purging only radioactive gases can interfere with the measurement. Among these, thoron (Rn-220) and actinon (Rn-219) will decay before counting due to their short half-lives (56s and 4s resp.). The concentration of Kr-85 in air is low (0.0006 Bq/L) when compared with radon, and only 0.05 % of the Kr-85 is transferred to soil and ground water. Kr-85 is also 35 times less soluble than Rn-222 in toluene. The decay products of radon will remain in the water and it is not necessary to know the degree of equilibrium between them and Rn-222. Consequently the counting can begin soon (10 minutes) after the purging of radon and it is not imperative to wait for equilibrium.

The method was used to determine the concentration of radon in ground water in Quebec. The activities found ranged from 1.6 to 627 Bq/L ; they are similar to those measured in other countries.

Key-words : *radon, water, determination, liquid scintillation, ortho-xylene.*

INTRODUCTION

Le radon (^{222}Rn), gaz radioactif naturel, est produit par désintégration du radium (^{226}Ra). Grâce à sa grande solubilité dans l'eau froide, le radon se propage dans l'eau potable d'où il se libère quand celle-ci est exposée à l'air ou chauffée (COTHERN, 1987).

Dû au radon, chaque année entre 5 000 à 20 000 nouveaux cas de cancer du poumon sont répertoriés aux États-Unis (USEPA, 1986), dont 1 à 7 % sont directement liés à la manipulation de l'eau contenant du radon (COTHERN, 1986). Par ingestion, l'estomac reçoit la plus grande dose du radon restant dans l'eau (HEMS, 1966).

Considérant sa radiotoxicité, il serait pertinent de doser de faibles concentrations de radon dans l'eau. Le but de notre recherche est de développer une méthode nouvelle, simple et sensible pour le dosage du radon dans l'eau.

Méthodes concurrentes

Cette partie traite des méthodes les plus utilisées de dosage du radon dans l'eau : la spectrométrie gamma, la chambre d'ionisation, la scintillation solide et la scintillation liquide.

La spectrométrie gamma est la méthode la plus simple et la plus rapide. Elle consiste à compter les rayons γ émis par les descendants du radon dans un échantillon d'eau, ^{214}Pb et ^{214}Bi (LUCAS, 1964). Cette méthode utilise un cristal NaI(Tl) ou un détecteur à semi-conducteur au Ge(Li) pour la détection des rayons γ . La sensibilité de cette méthode peut être améliorée en utilisant un becher de Marinelli modifié (COUNTESS, 1978 ; BRESLIN, 1980). Elle reste toutefois limitée à cause des interférences des rayons γ provenant du radium contenu dans les matériaux qui entourent le détecteur.

La deuxième méthode utilise une chambre d'ionisation (TANNER, 1964). Cette méthode est assujettie à des problèmes d'auto-absorption et de contamination interne de l'appareil de comptage par les descendants du radon (HOMMA, 1977). L'auto-absorption est d'autant plus importante à mesure que le volume de la chambre augmente.

Le comptage par scintillation solide consiste en la dé-émanation directe du radon dans la cellule de Lucas (LUCAS, 1957). Cette cellule, tapissée intérieurement d'une couche de ZnS(Ag), est connectée à un photomultiplicateur et à une électronique sensible seulement aux impulsions des particules α . La présente méthode nécessite un temps de préparation de 15 min par échantillon (PRICHARD, 1977) et souffre aussi du problème de contamination interne.

La scintillation liquide peut être utilisée soit par extraction liquide-liquide (MURAKAMI, 1979), soit par comptage direct (PRICHARD, 1977 ; BLANCHARD, 1985). Par l'extraction liquide-liquide, 500 mL d'eau sont mélangés à 20 mL de toluène (YANG, 1987) et le radon est extrait en secouant le mélange. Après leur séparation en deux couches, le toluène est transféré dans une fiole pour comptage par scintillation liquide. Cette méthode manque de précision. En effet, tout émetteur α et/ou β autre que le radon et ses descendants sous forme soluble dans le toluène, peut contribuer au comptage (YANG, 1987). Par comptage direct, 10 mL d'eau sont mélangés à 5 mL d'un scintillateur à base de toluène. En plus des problèmes d'interférences des émetteurs α et β pouvant exister dans l'échantillon d'eau, cette méthode souffre d'une faible sensibilité (MCMANUS, 1987) et d'affaiblissement lumineux dû à l'eau (MCDOWELL, 1986).

Le but du présent travail est de mettre au point une nouvelle méthode de dosage du radon qui évite les lacunes des méthodes présentées ci-haut tout en étant simple, sensible, reproductible et sans interférences.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

La détection par scintillation liquide est le résultat de la transformation des rayonnements émis par une source radioactive en photons lumineux. Ces derniers sont captés par un photomultiplicateur qui les transforme en impulsions électriques. Ces impulsions sont amplifiées, triées et comptées.

Dans notre méthode, le radon est dosé par absorption à basse température ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) dans un scintillateur liquide. Ce dernier sera constitué de xylène contenant les scintillateurs organiques 2,5 diphényloxazole et 2,2' p-phénylènebis (5-phényloxazole).

Recueil de l'échantillon

Afin de simuler les conditions normales d'utilisation dans un foyer, nous avons analysé l'eau de robinet d'un certain nombre de puits autour de la ville

de Montréal (tableau 1). Chaque échantillon représente 2,5 litres d'eau dans une bouteille remplie à ras bord afin d'éviter toute émanation du radon. Le procédé de l'échantillonnage est comme suit :

1. Laisser couler l'eau du robinet pendant environ 2 minutes, afin de régénérer l'eau dans la tuyauterie.
2. Régler le débit de l'eau pour minimiser l'agitation dans la bouteille.
3. Remplir la bouteille en la tenant penchée, afin de minimiser l'agitation.
4. Garder au réfrigérateur jusqu'au comptage.

Préparation

Le volume de l'échantillon utilisé durant les expériences est de 2 litres. Avant chaque expérience, nous éliminons 0,5 litre de l'échantillon initial pour libérer de la place pour le barbotage dans la bouteille.

Nous plaçons ensuite la valve étanche pour le transfert du radon dans le scintillateur. Cette valve est connectée à une extrémité à un disperseur de gaz qui baigne dans l'échantillon et l'autre extrémité est en contact avec l'espace inoccupé de la bouteille.

Montage expérimental

La figure 1 décrit le montage que nous utilisons dans nos expériences. Nous disposons d'un ballon en plastique, rempli d'argon, connecté à une pompe péristaltique qui transfère l'argon dans l'échantillon. Le barbotage ainsi créé extrait le radon de l'échantillon. Ce gaz est conduit par un tube dans le barboteur rempli de scintillateur. Nous utilisons un bain à température constante pour maintenir la température du scintillateur à -20°C . Un débit-mètre connecté au barboteur donne une mesure du débit utilisé.

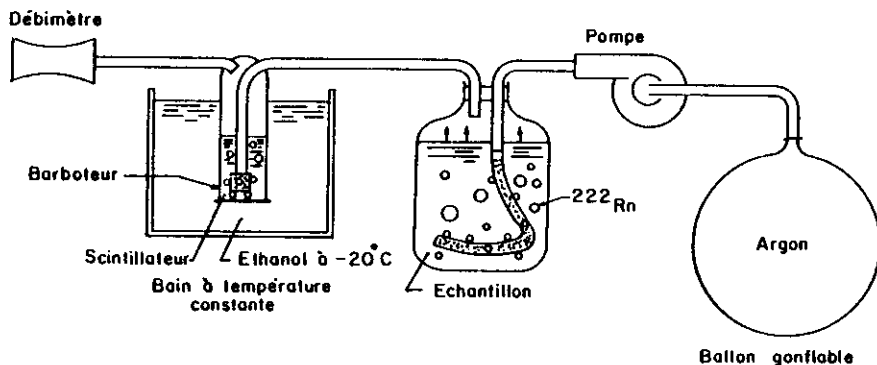


Figure 1 Montage expérimental.
Experimental arrangement.

Calibration de la méthode

Pour la calibration, nous utilisons le même montage. L'échantillon utilisé est constitué de 2 litres d'eau distillée et d'une solution liquide de 1 mL de Ra-226 d'une activité de 59 Bq.

Lors de la calibration, nous avons relevé plusieurs mesures de l'efficacité globale du dosage à différentes activités de radon. Ces différentes activités ont été obtenues en dégazant le radon de la solution pour des temps d'entreposage variant de 11 heures à 21 jours. La figure 2 montre la linéarité du signal en fonction de l'activité du radon dans l'échantillon.

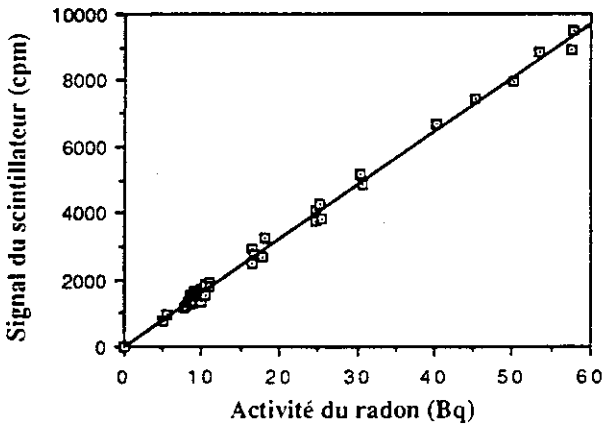


Figure 2 Courbe de calibration.
Calibration curve.

Transfert du radon

Un barboteur de 250 mL de volume rempli de 180 mL de solution scintillante est placé dans un bain à température constante ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). La bouteille d'échantillon est connectée d'un côté à une pompe péristaltique et de l'autre au barboteur. L'entrée de la pompe est reliée à un ballon rempli d'argon. À l'aide de la pompe péristaltique, le radon est purgé de la bouteille d'échantillon en barbotant 3 litres d'argon à un débit de 2 L/min. La solution scintillante est ensuite transférée dans le système de comptage.

Comptage

Le compteur à scintillation liquide utilisé lors de ces mesures est fabriqué dans nos ateliers. Il consiste en un cylindre en cuivre (de 60 mm de diamètre et de 100 mm de hauteur) muni d'un photomultiplicateur de marque RCA de modèle 6342A. Ce dernier transforme les photons lumineux en impulsions électriques. Ces impulsions sont amplifiées, traitées électroniquement et

comptées. Afin d'améliorer le rendement du comptage, nous éliminons la diffraction de la lumière en plaçant le photomultiplicateur en contact avec le scintillateur.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Solvants et températures de barbotage

Un des solvants les plus utilisés en scintillation liquide est le toluène (SIMONNET, 1980). Afin d'augmenter l'efficacité globale de dosage, plusieurs solvants aromatiques (xylène, toluène, benzène), hexane ainsi que des scintillateurs commerciaux (Atomlight, Aquasol) ont été testés. Le xylène a été retenu comme le solvant le plus adéquat (fig. 3). Cette même étude confirme que la solubilité du radon dans les solvants aromatiques croît quand la température diminue.

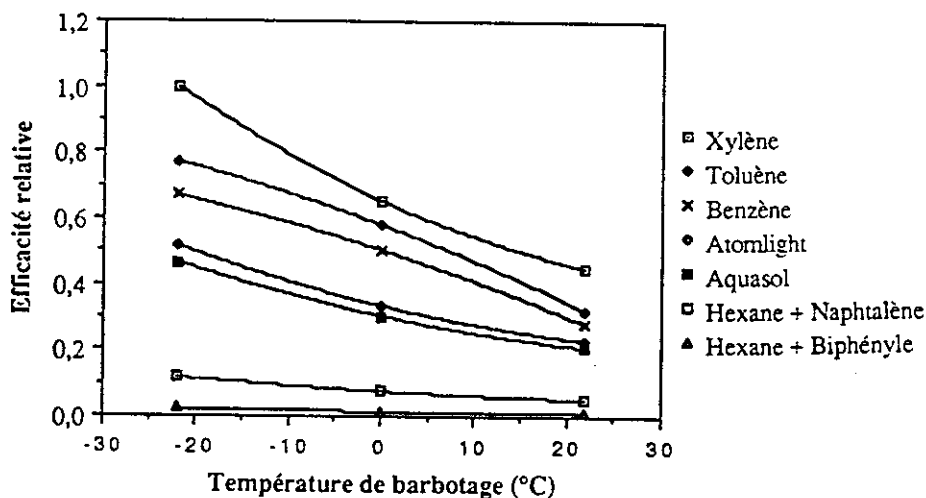


Figure 3 Effets des solvants et des températures de barbotage.
Effect of purging temperature for different solvents.

Concentration des solutés

Le phénomène de fluorescence se produit avec des solvants aromatiques. Cependant, le rendement de scintillation est très faible et la lumière émise est localisée dans l'ultra-violet et donc entièrement absorbée par la paroi de verre de la photocathode. Pour remédier à ces problèmes, il est nécessaire d'utiliser

un mélange composé d'un solvant et de solutés. Généralement, deux solutés sont utilisés ; un soluté primaire et un soluté secondaire. Nous optons pour le PPO (2,5 diphényloxazole) comme soluté primaire et pour le POPOP (2,2' p-phénylènebis (5-phényloxazole)) comme soluté secondaire. La grande solubilité du PPO dans les solvants aromatiques nous amène à trouver la concentration optimale à dissoudre dans le xylène afin d'avoir le meilleur rendement. Un excès de PPO interviendra, en partie, comme agent d'affaiblissement lumineux. Ainsi, nous avons calculé le rendement de la méthode en variant la concentration de PPO ; la figure 4 montre que la concentration optimale est de 4 g/L de xylène. Le POPOP n'est pas très soluble dans les solvants aromatiques, la solution nécessite 0,9 g/L de soluté pour atteindre la saturation. Dans les expériences effectuées, cette saturation est assurée en utilisant une concentration de 1 g/L de POPOP. En effet, 0,1 g/L de POPOP se dépose dans la solution, que nous éliminons par filtration.

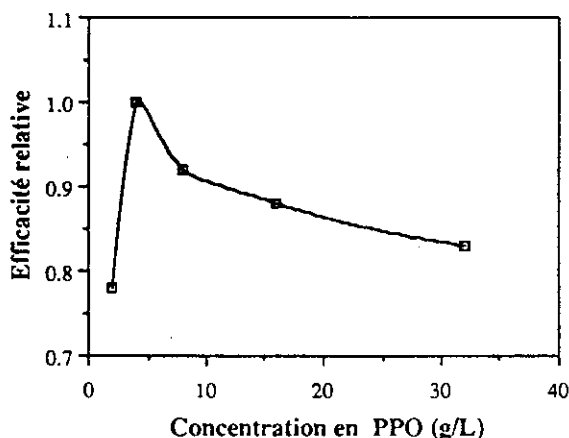


Figure 4 Concentration optimale de PPO à dissoudre dans le xylène.
Optimal concentration of PPO in xylene.

Volume de barbotage

Pour transférer le radon dans le scintillateur, nous procédons par barbotage de l'échantillon avec de l'argon. La figure 5 montre qu'il existe un volume optimal d'argon à barboter. Cet optimum correspond à la quantité d'argon qui entraîne le maximum d'atomes de radon dans le scintillateur. En effet, après cet optimum, le scintillateur perd plus d'atomes de radon qu'il n'en reçoit de l'échantillon. La figure 5 montre que le volume optimal de barbotage est de 3 litres d'argon pour l'échantillonnage utilisé.

Cinétique

Quatre produits de filiation du radon sont générés dans le scintillateur ; deux émetteurs α (Po-214, Po-218) et deux émetteurs β (Pb-214, Bi-214). La

figure 6 montre que le signal maximum est atteint 3 heures après le barbotage, ce qui correspond à l'équilibre radioactif entre le radon et ses produits de filiation (PRICHARD, 1983). Certains de ces radionucléides sont également des émetteurs de rayons γ qui contribuent au comptage.

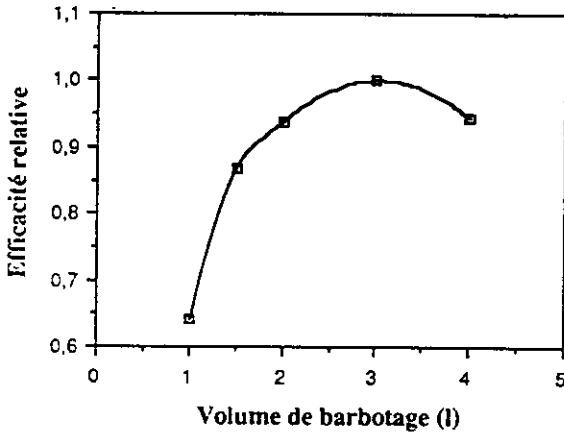


Figure 5 Volume optimal de barbotage.
Optimal purging volume.

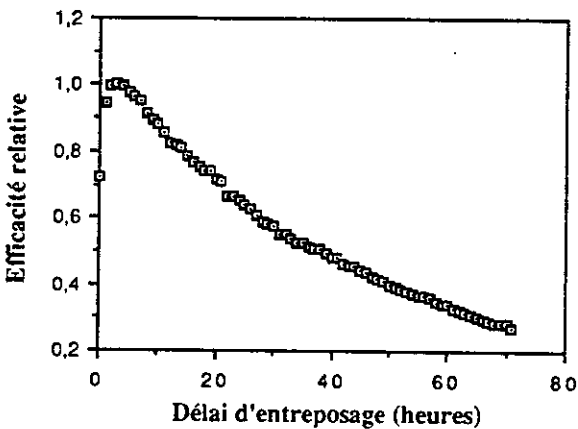


Figure 6 Cinétique du Rn-222 et de ses produits de filiation.
Kinetics of the decay of Rn-222 and its daughters..

Résultats et discussion

Nous avons mesuré le bruit de fond du scintillateur 46 fois sur une période d'un an ; il est de $1,87 \pm 0,11$ coups par seconde. La solution utilisée pour la calibration du système contient 59 Bq de Ra-226 ; elle est fournie par « National Bureau of Standards (US) ». L'efficacité globale de dosage du radon dans l'eau a été mesurée 46 fois pour différentes activités ; elle dépend du délai d'entreposage (de 0 à 3 heures) après le barbotage. Elle varie entre 2,70 et 3,90 coups par désintégration avec une erreur de 8 %. L'efficacité de 2,70 coups par désintégration correspond au comptage juste après le barbotage, alors que l'efficacité de 3,90 coups par désintégration correspond au comptage 3 heures plus tard.

La limite de décision (D) de cette méthode est de 0,01 Bq/L. Elle a été calculée en utilisant la formule de CURRIE (1968) à un niveau de confiance de 95 %.

$$D = \frac{2,71 + 3,29 \sqrt{N}}{\epsilon V 600} \quad (1)$$

Dans l'équation 1, N est le nombre de coups dus au bruit de fond durant une période de comptage de 1 heure, ϵ est l'efficacité globale de la méthode et V est le volume de l'échantillon. Nous utilisons un compteur à scintillation liquide car l'efficacité de comptage des particules α est pratiquement de 100 % (HORROCKS, 1973). Sa géométrie 4π le rend aussi avantageux (MCDOWELL, 1986).

La limite de détection peut être réduite davantage en augmentant le volume de l'échantillon et/ou en comptant plus longtemps. Mais pour des raisons pratiques, un comptage d'une durée de 1 heure et un volume de 2 litres paraissent raisonnables.

Comme le transfert du radon dans le scintillateur se fait par barbotage, tout passage de radioéléments solides dans le scintillateur est alors évité. Ceci élimine les interférences que causent ces radioéléments pendant le comptage.

Quant aux interférences dues aux gaz radioactifs, elles sont négligeables. En effet, le radon-219 et -220, grâce à leur période relativement courte par rapport à celle du radon-222, s'éliminent dans l'échantillon d'eau tandis que leurs produits de filiation, qui sont à l'état solide, y restent.

D'autre part, le krypton-85 pourrait interférer dans le comptage. Celui-ci est un gaz rare, émetteur β , produit par interaction des rayons cosmiques avec l'atmosphère et pendant le retraitement du combustible nucléaire.

Sa concentration atmosphérique est de 0,6 Bq/m³ dans l'hémisphère nord (OMS, 1987). Le krypton-85 libéré dans l'environnement s'élimine très peu de l'atmosphère, sauf par désintégration. Il peut être entraîné par la pluie et diffusé dans les couches superficielles du sol et des océans, mais sa faible solubilité aqueuse limite son accumulation dans les eaux de pluie. Les estimations montrent que ce mode de transfert représente environ 0,05 % seulement de la quantité de krypton contenue dans l'atmosphère (OMS, 1987). Sa contribution serait très faible, comparativement à la concentration moyenne du radon dans

l'eau. De plus, le krypton est environ 35 fois moins soluble que le radon dans le toluène à $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (conditions expérimentales similaires à cette étude), il ne présente donc aucune source d'interférences pour cette méthode.

Dosage autour de Montréal

Une fois la méthode mise au point, des échantillons d'eau recueillis dans plusieurs régions autour de Montréal ont été analysés. Le tableau 1 résume les résultats obtenus selon les régions concernées. Chaque valeur représente un puits distinct. Celles-ci varient de 1,6 à 627 Bq/L et sont similaires à celles mesurées dans d'autres pays. Par exemple, une étude de dosage du radon dans l'eau a été faite à l'échelle des États-Unis, et la moyenne géométrique des 6 298 échantillons de ces eaux souterraines était de 4,82 Bq/L (HESS, 1985).

Tableau 1 Activités de radon de quelques échantillons d'eau de puits autour de Montréal.

Table 1 Activity of radon in ground water collected near Montréal.

Région	Activité (Bq/L)
Mascouche	2,28
Québec (Lac Sergent)	23,10
Saint-Donat	2,04
Notre-Dame-de-la-Merci	2,23
Lac des Sables	3,53
Lac Provost	1,63
Saint-Bruno	1,66
	1,82
	2,51
	3,20
Saint-Jovite	1,90
Bois-Briand	2,23
	2,24
	3,12
	7,64
	3,26
	3,43
Saint-Eustache	9,04
	5,95
	7,58
	2,47
	2,88
	2,98
Oka	6,34
	626,84
	50,63
	48,62
	29,92
	99,94
	47,97
	15,71
	62,22

CONCLUSION

Nous avons développé une nouvelle méthode de dosage du radon dans l'eau. Cette technique est relativement simple, rapide, reproductible, très sensible et sans interférences. Le temps de préparation est d'environ 2 minutes.

Comme cette technique évite le transfert des produits de filiation du radon et les autres interférants présents dans l'échantillon, nous n'avons pas à attendre l'équilibre radioactif entre le radon et ses descendants dans le scintillateur. Le comptage peut se faire tout de suite après le dégazage. De plus, différents échantillons peuvent être analysés sans délai puisqu'il suffit de changer le scintillateur.

Le seul inconvénient de la méthode serait le bruit de fond assez élevé et ce, à cause du volume du scintillateur.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BLANCHARD R.L., 1985. Radiological Sampling and Analytical Methods for National Primary Drinking Water Regulations. *Health Phys.*, 48(5) : 587-600.
- BRESLIN A.J., 1980. Techniques for Measuring Radon in Buildings dans Roundtable Discussion of Radon in Buildings. *National Bureau of Standards, Special Publication 581*.
- COTHERN C.R., LAPPENBUSCH W.L., MICHEL J., 1986. Drinking Water Contribution to Natural Background Radiation. *Health Phys.*, 50(1) : 33-47.
- COTHERN C.R., 1987. Estimating the Health Risks of Radon in Drinking Water. *Am Water Works Ass J.* 79(4) : 153-8.
- COUNTESS R.J., 1978. Measurement of Radon-222 in Water. *Health Phys.*, 34 : 390-391.
- CURRIE L.A., 1968. Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. *Anal. Chem.*, 40(3) : 586-93.
- HEMS G., 1966. Acceptable Concentrations of Radon in Drinking Water. *Air Water Pollut.*, 10(10) : 769-775.
- HESS C.T., MICHEL J., HORTON T.R., PRICHARD H.M., CONIGLIO W.A., 1985. The Occurrence of Radioactivity in Public Water Supplies in the United States. *Health Phys.*, 48(5) : 553-586.
- HOMMA Y., MURAKAMI Y., 1977. Study on the Application of the Integral Counting Method for the Determination of ^{226}Ra in Various Sample Forms using a Liquid Scintillation Counter. *J. Radioanal. Chem.*, 36 : 173-184.
- HORROCKS D.L., 1973. Measurement of Radioactive Noble Gases By Liquid Scintillation Techniques. *Nobles Gases*, 86 : 199-208.
- LUCAS H.F., 1957. Improved Low-Level Alpha-Scintillation Counter for Radon. *Rev. Scient. Instrum.*, 28(9) : 680-683.
- LUCAS H.F., 1964. A Fast and Accurate Survey Technique for Both Radon-222 and Radium-226 dans *The Natural Radiation Environment*. Adams J.A.S. and Lowder W.R., The University of Chicago Press, 315-329.
- McDOWELL W.J., 1986. *Alpha Counting and Spectrometry Using Liquid Scintillation Me-*

- thods. Technical Office of Scientific and Technical Information U.S. Department of Energy, p. 19 .
- McMANUS T.N., SMITH J.W., 1987. A Simple Compact System for the Extraction of Radon from Water Samples. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 48(3) : 276-286.
- MURAKAMI Y., KORIUCHI K., 1979. Simultaneous Determination Method of Radon-222 and Radon-220 by a Toluene Extraction-Liquid Scintillation Counter. *J. Radioanal. Chem.*, 52(2) : 275-283.
- OFFICE OF RADIATION PROGRAMS (ANR-460), USEPA, 1986. *A Citizen's Guide to Radon*. Washington, DC.
- ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTÉ (OMS), 1987. *Quelques radionucléides : tritium, carbone-14, krypton-85, strontium-90, iode, césium-137, radon, plutonium*. Organisation mondiale de la santé, Genève, 159-186.
- PRICHARD H.M., GESELL T.F., 1977. Rapid Measurements of ^{222}Rn Concentrations in Water with a Commercial Liquid Scintillation Counter. *Health Phys.*, 33 : 577-581.
- PRICHARD H.M., 1983. A solvent Extraction Technique for the measurement of ^{222}Rn at Ambient Air Concentrations. *Health phys.*, 45(2) : 493-9.
- SIMONNET G., ORIA M., 1980. *Les mesures de radioactivité à l'aide des compteurs à scintillation liquide*. Eyrolles.
- TANNER A.B., 1964. Physical and Chemical Controls on Distribution of Radium-226 and Radon-222 in Ground Water near Great Salt Lake, Utah dans *The Natural Radiation Environment*. Adams J.A.S. and Lowder W.R., The University of Chicago Press, 253-278.
- YANG I.C., 1987. Sampling and Analysis of Dissolved Radon-222 in Surface and Ground Water dans *Radon, Radium, and Other Radioactivity in Groundwater*. Barbara Graves, Lewis Publishers, 193-203.