

Détermination du radium dans les échantillons de l'environnement

Sommaire

1. Méthodes existantes pour les échantillons aqueux
 - Détermination du Ra-226/8 dans les échantillons aqueux
 - Ra-226 via Disques Ra NucFilm
2. Méthode rapide pour la détermination du Ra-226 dans les échantillons environnementaux
3. Méthode rapide pour la détermination du Ra-228 dans les échantillons aqueux

Méthodes existantes pour les échantillons aqueux (Détermination de Ra-226/8)

- Méthodes Eichrom
 - RAW03 (résine cationique et résine LN) et
 - RAW04 (résines MnO₂ et DGA)
- Résine MnO₂ permet d'analyser des échantillons très riches en Ca
- Variation de la méthode RAW04 (optimisée par Sherrod Maxwell)
- Ra-226 via Disque NucFilm Ra
- Disque MnO₂ Subatech

Méthode RAW04 optimisée par S. Maxwell

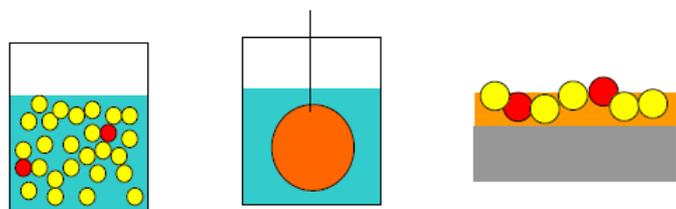
- 1,25g MnO₂ par 1L eau (en routine: 1 – 1,5L), pH 6 – 7
- Rajout de 25 mg Ca
- Rajout de ¹³³Ba (standard interne)
- Chargement de la solution sur colonne MnO₂ à 15 mL.min⁻¹
- Elution du Ra avec 4M HCl/1.5% H₂O₂ (destruction de la résine MnO₂)
- Attente de 36h en cas de détermination du ²²⁸Ra (croissance de ²²⁸Ac)
- Chargement de l'éluat sur cartouches LN/DGA
 - LN: rétention de U et Th
- Ba et Ra dans l'éluat, Ac retenu sur DGA
 - Préparation de la source pour spectro-alpha par microprécipitation (BaSO₄), rendement chimique via ¹³³Ba
- Purification du ²²⁸Ac sur DGA
 - Mesure directe via LSC ou Cerenkov, rendement chimique via Ce
 - Préparation de la source pour CPG: via microprécipitation (CeF₃), rendement chimique via Ce

Améliorations récentes sur la méthode RAW04 optimisée

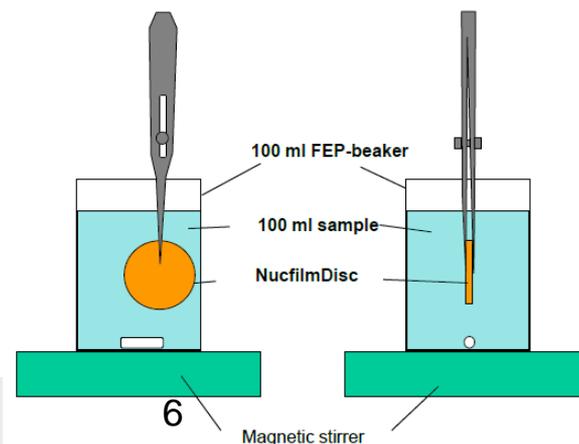
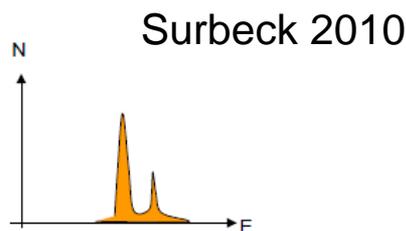
- Cerium déterminé via ICP-MS
- Micro-précipitation dans une solution d'isopropanol
 - 23 mL 1.5 mL HCl
 - Rajout de 3g sulfate d'ammonium, 50 μ g entraîneur de Ba et 5 mL d'isopropanol
 - Bain glacé / vortex
 - Pas de 'Seeding suspension' nécessaire
- Résine MnO₂-PAN
 - MnO₂ mieux fixé sur la résine
 - Elution avec 5M HCl => pas de destruction complète de la résine

Ra-226 via Disques Ra NucFilm

- Fine couche de MnO_2 sur disque nylon
 - Surface très lisse
- Extraction directe du Ra de l'échantillon
 - 100 mL
 - Min. 4 – 6h, pH 4 – 8
 - EDTA pour diminuer interférences
- Rendement chimique (R_C) via Ba-133
- Après rinçage, disque prêt pour spectro-alpha
- R_C typiquement 75 – 90% (en fonction de la matrice)
 - Ca, Ba



Selective adsorption on thin film



Ra-226 disque MnO₂ (Subatech)

- Echantillon 50 - 100 mL (eau filtré, acidifié à pH = 0,5 - 2)
- Rajout de Ba-133 (10 - 100 Bq, standard interne)
 - **Ba < 10µg!**
- Rajout de EDTA pour complexer les interférences



- Ajustement du pH à 7 - 8,5 avec NaOH et NaHCO₃ (tampon, complexation d'U)
- Mesure de l'activité de Ba-133 dans la solution (spectro gamma) – avant extraction



- Placer disque MnO₂ dans l'échantillon
- Agiter pour 10 h



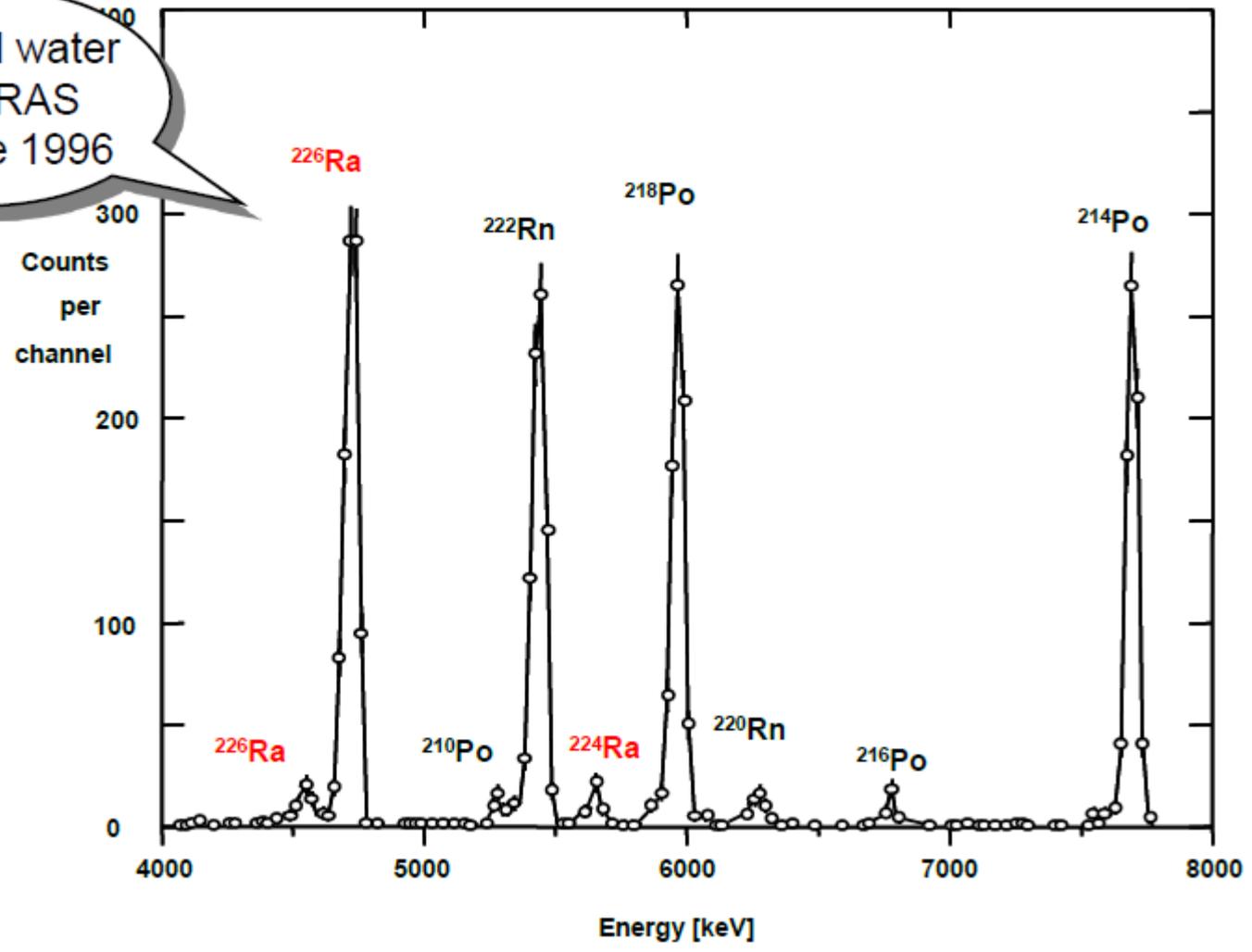
- Enlever le disque MnO₂, rincer et sécher
- Mesure de l'activité de Ba-133 dans la solution (spectro gamma) – après extraction



spectro alpha

- LD: 5 - 10 mBq.L⁻¹ pour échantillons de 50 – 100 mL et temps de comptage de 24 – 48h

Mineral water
PEDRAS
vintage 1996



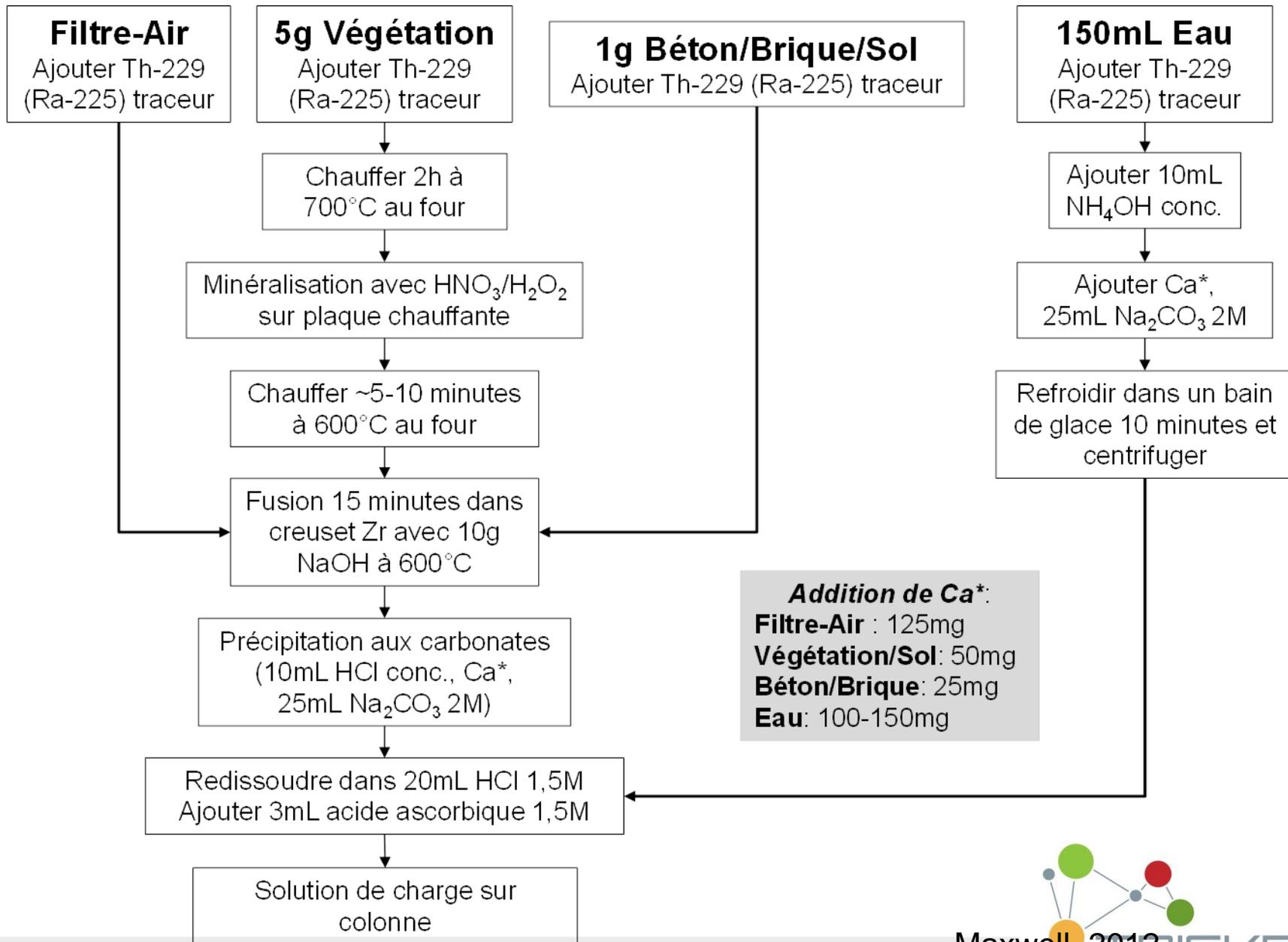
Méthode rapide pour la détermination du ^{226}Ra dans les échantillons environnementaux

Maxwell S.L., Culligan B.K., J Radioanal Nucl Chem, 293, 2012, 149

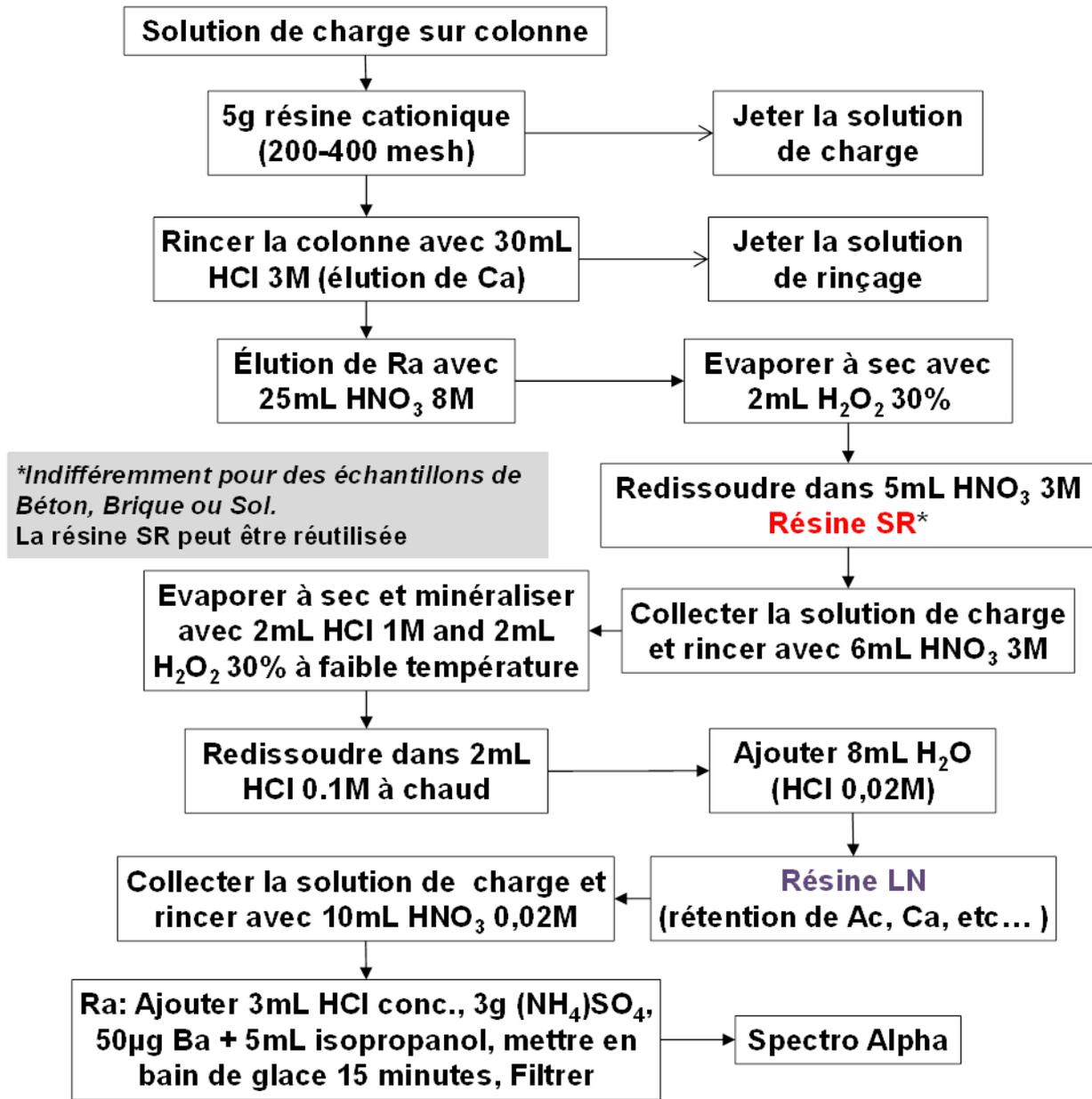
- Utilisation de la résine MnO_2 impossible pour les échantillons solides
 - Solutions très chargées après la solubilisation, précipitation à pH 7
- Echantillons solides souvent très chargés en Ba
 - Problématique pour la préparation des sources pour la spectro alpha
 - Interférences poly-atomiques (mesure par ICP-MS)
- Élimination du Ba nécessaire
 - Séparation Ba/Ra (ex. résine SR)
 - Ba-133 ne peut pas être utilisé comme standard interne
 - Alternative: Ra-225/At-217 (Th-229), avantage: spectro alpha

Méthode rapide pour la détermination du ^{226}Ra dans les échantillons environnementaux

- Méthode rapide (Sherrod Maxwell, SRS)
 - Matrices = Filtres, 5g végétation, 1g sol, brique ou béton, 150 mL eau
 - Minéralisation (2h 700°C, eau régale, 5 – 10 min 600°C)
 - Fusion NaOH dans creuset Zr
 - Précipitation (carbonate)
 - Résine cationique (élimination du Ca)
 - Optionnel: résine SR (pour échantillons riches en Ba)
 - Résine LN (élimination Ac, Ca,...)
 - Micro-précipitation et spectro alpha



Addition de Ca*:
Filtre-Air : 125mg
Végétation/Sol: 50mg
Béton/Brique: 25mg
Eau: 100-150mg

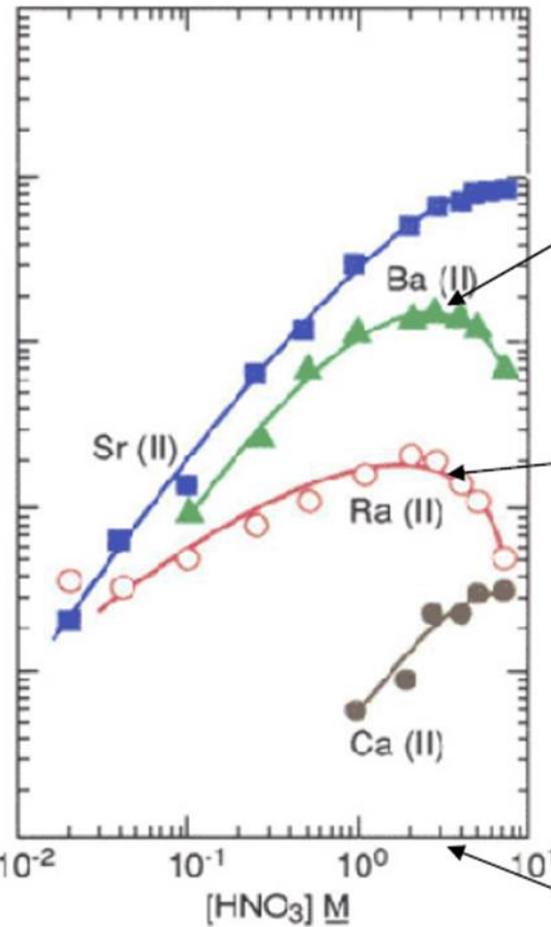
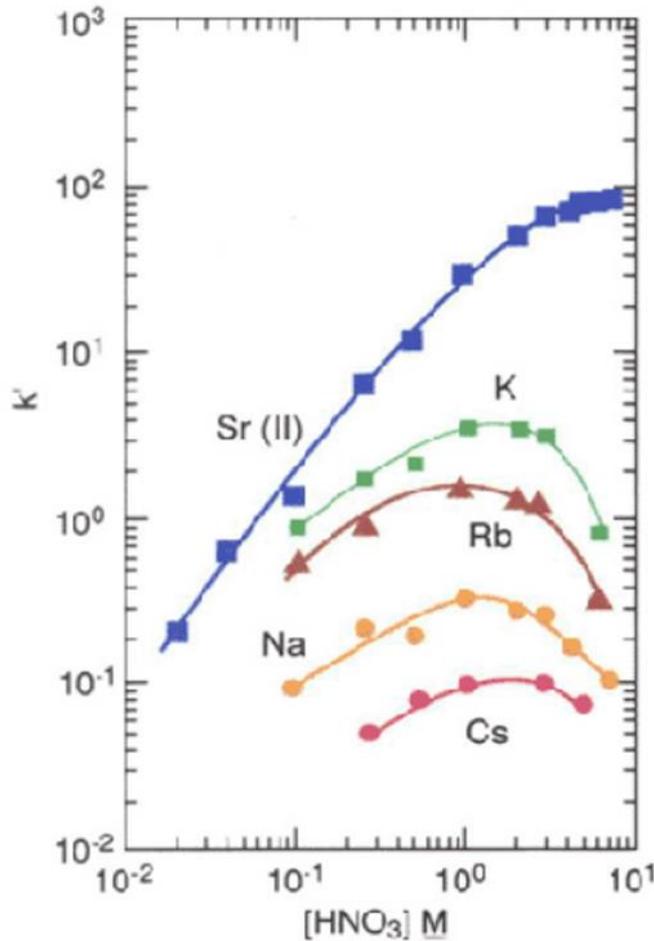


Maxwell, 2012

Figures 2 and 3

Acid dependency of k' for various ions at 23-25°C.

Sr Resin



Rétention Sr/Ba

Elution Ra

Maxwell, 2012

3M HNO_3 < 10 volumes morts

Horwitz, et al., (HP292)

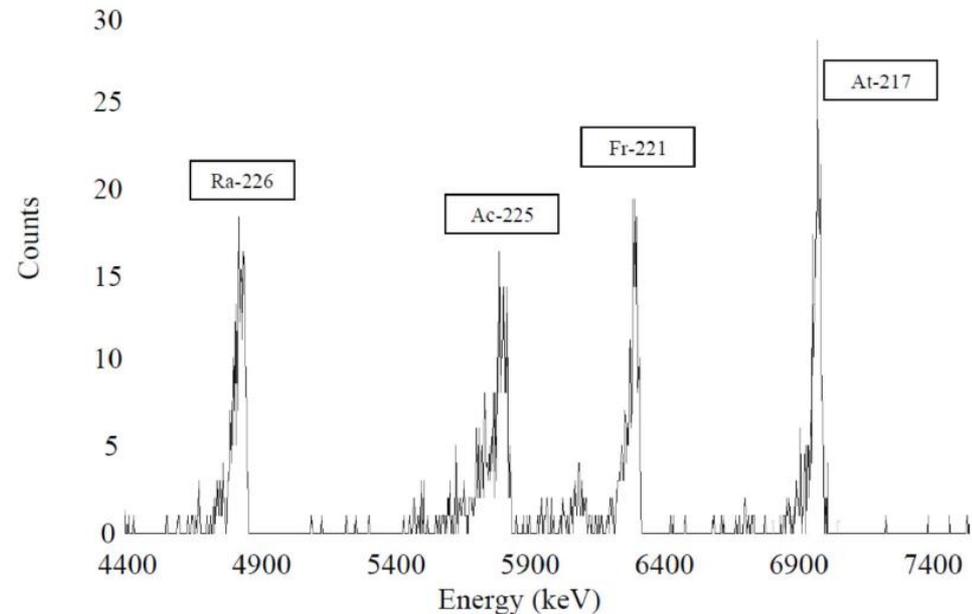
Résultats échantillons réels chargés

Matrices	R_C / %	Résultat obtenu / mBq par échantillon	Valeur référence / mBq par échantillon	Biais / %
Légumes	87.1 (5.7)	72.8 (5.1)	73.8	-1.2
Béton	84.6 (6.8)	180.6 (8.0)	184.5	-2.1
Brique	86.5 (6.6)	77.8 (4.6)	73.8	5.5
Filtre	76.7 (4.2)	77.1 (6.2)	73.8	4.5
Sol	75.3 (1.9)	184.9 (6.2)	184.5	0.2
Eau	91.8 (6.7)	70.9 (3.7)	73.8	-3.9

Maxwell, 2012

- R_C entre 75 et 90%
- Biais: faible
- Spectres alpha: bonne qualité

Maxwell, 2012

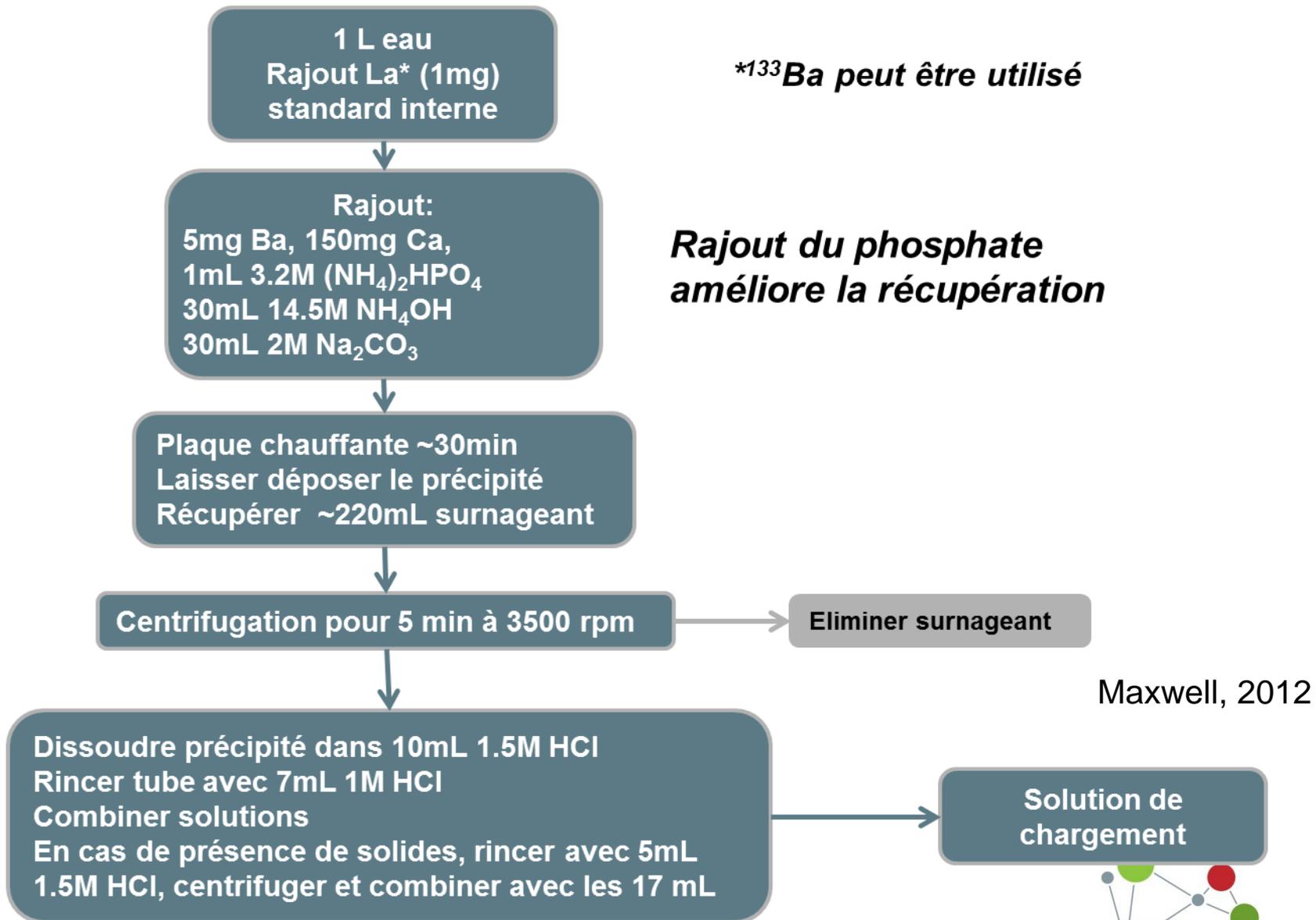


Méthode rapide pour la détermination du ^{228}Ra dans les échantillons aqueux

Maxwell S.L. et al., Rapid method for determination of ^{228}Ra in water samples, *J. Radioanal Nucl Chem*, DOI 10.1007/s10967-012-2257-1 (2012)

- Méthode similaire à la méthode rapide ^{226}Ra
- Précipitation carbonate de calcium
 - Rajout de phosphate
 - Rendement chimique > 90%
- Résine cationique
 - Elimination du Ca, Pb, Bi, U, Th, Pa
- Résine DGA
 - Purification d'Ac
 - Elimination du Pb, Bi, Sr, Y,...
- R_C via Lanthane (ICP-MS)
- Préparation source de mesure via précipitation Ce/LaF_3
- Séparation en 4h, les résultats peuvent être obtenus dans < 6h

Préparation des échantillons d'eau



Séparation (Maxwell, 2012)

Solution de chargement

5g résine cationique
(200-400 mesh)

50WX8

Rincer avec 20 mL 2,75M HCl – 0,02M HF
(Elimination du Ca, Pb, Bi, Pa, U)

En cas de présence des lanthanides issus de la fission : passer l'éluat (Ra-228) sur une colonne DGA. Utiliser Ba-133 pour R_C

Rajout d'une cartouche DGA*
Eluer La/Ac de la résine cationique
avec 25 mL 7M HNO₃

***Résine DGA élimine Sr,
Y, Bi, Pb, Th, Po**

Enlever résine cationique et la jeter

Rincer avec 5 mL 7M HNO₃ et
éluer Ac/La avec 19 mL 2M HCl

Ajuster volume à 20 mL.
Prendre 100µL pour ICP-MS (La)

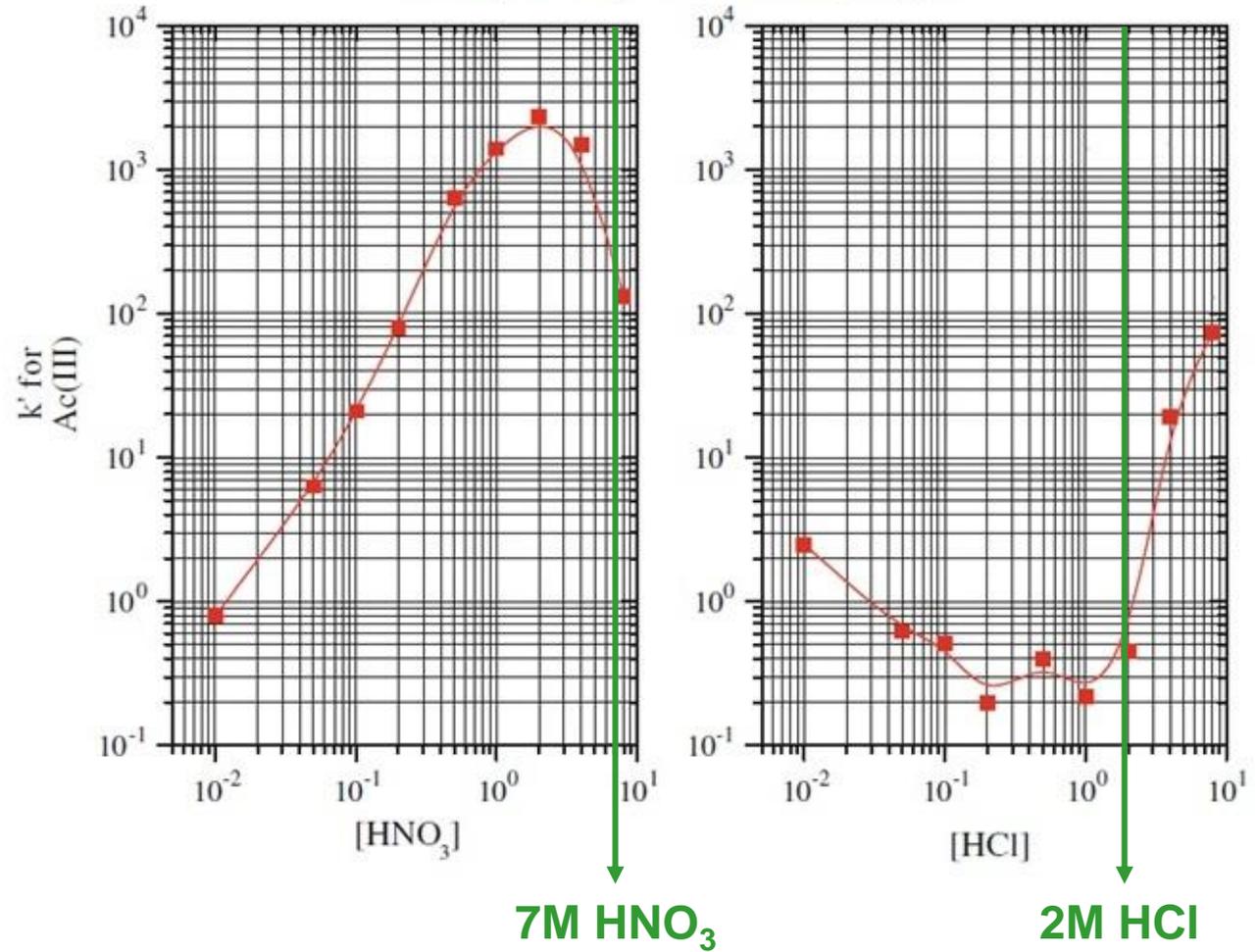
Rajouter 100 µg Ce + 3 mL HF
pour micro-précipitation

Compteur
Proportionnel à Gaz

k' ^{225}Ac vs. $[\text{HNO}_3]$ or HCl on DGA Resin, Normal

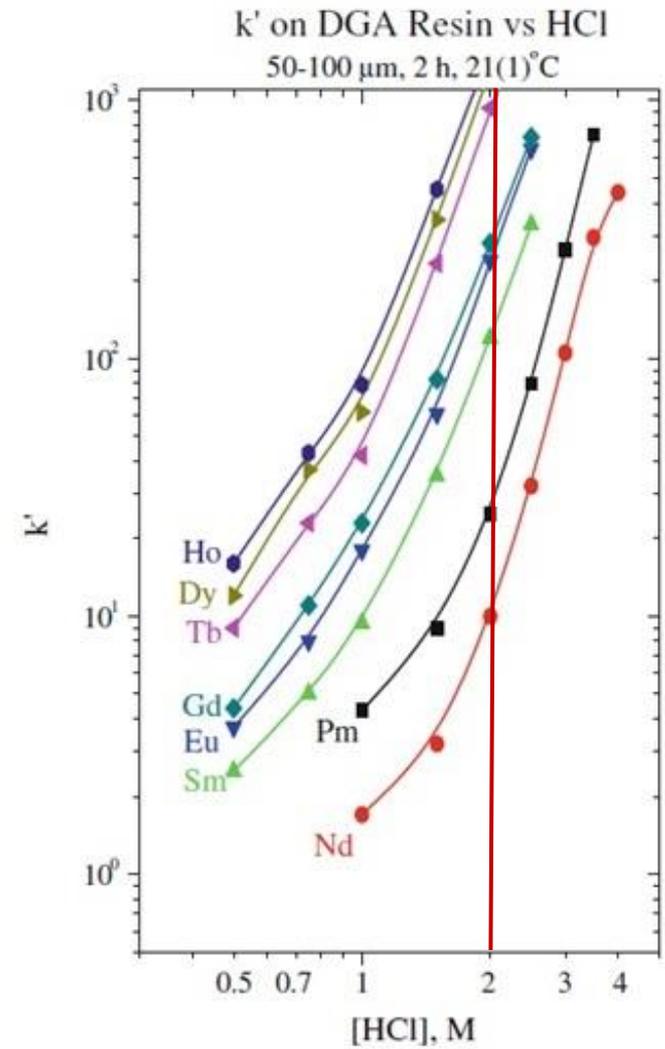
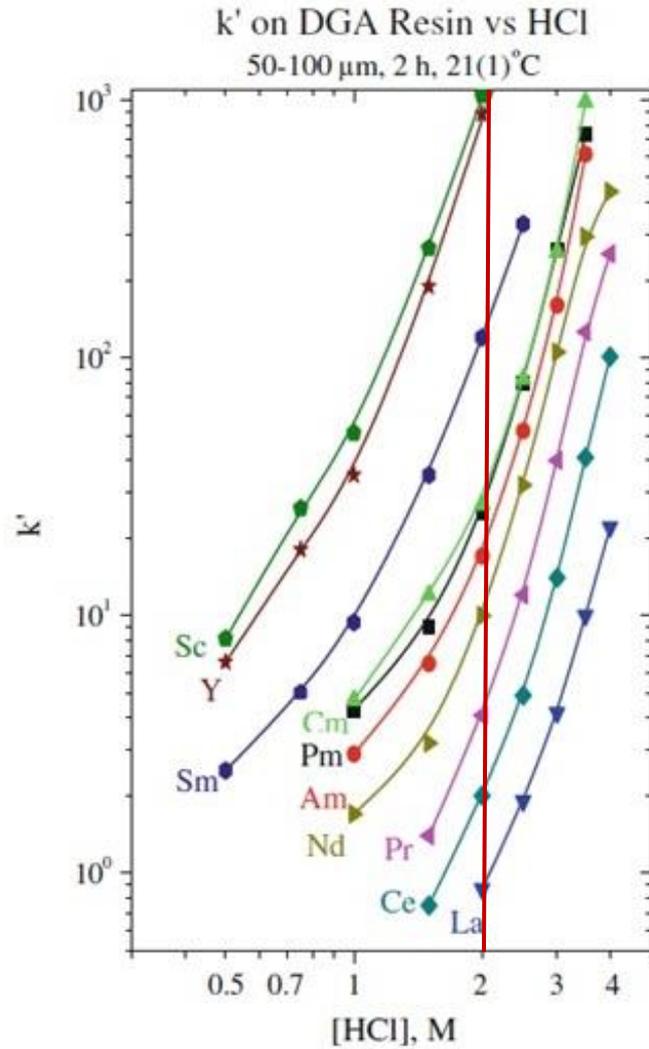
50-100 μm resin, 1 h contact time, 22(2) $^\circ\text{C}$

Fig. 1 Retention of Ac(III) on DGA resin courtesy PG Research Foundation, Lisle, IL, USA



Maxwell, 2012

Fig. 2 Retention of lanthanides and yttrium on DGA resin in HCl courtesy PG Research Foundation, Lisle, IL, USA



Maxwell, 2012

Résultats

- **Analyse de trois lots**

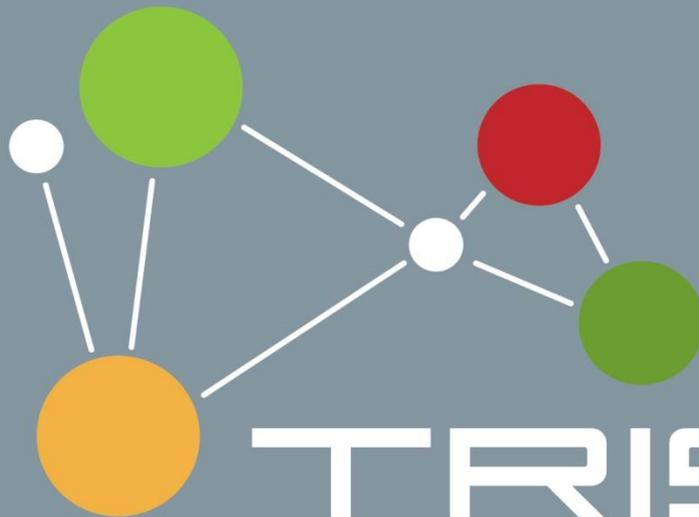
- Trois niveaux d'activité (177mBq.L^{-1} , 355mBq.L^{-1} et 1046mBq.L^{-1})
- Echantillons de 1L
- Temps de comptage: 60 – 90 min
- R_C via La / ICP-MS
- $R_C > 90\%$, biais faible

Maxwell, 2012

N	R_C / %	DSR / %	Activité / mBq.L^{-1}	DSR / %	Activité de référence / mBq.L^{-1}	Biais / %
7	94.3	2.3	177.5	11.6	177.2	0.2
7	92.1	1.5	347.2	7.1	354.5	-2.1
6	95.3	0.9	1008.3	2.8	1046.4	-3.6

Résultats

- **Expériences de décontamination**
 - Facteur de décontamination pour ^{90}Sr > 4000
 - Rendement en ^{228}Ra après addition de 29.6 Bq ^{90}Sr , 3.7 Bq ^{238}U ou 4.8 Bq ^{226}Ra : entre **93 et 97%**
 - Pas d'interférence
 - Pas de biais positif



TRISKEM

SHARING INNOVATION

TRISKEM INTERNATIONAL

Parc de Lormandière Bât. C - Rue Maryse Bastié - Campus de Ker Lann - 35170 Bruz - FRANCE

Tel +33 (0)2.99.05.00.09 - Fax +33 (0)2.99.05.07.27 - www.triskem-international.com - email : contact@triskem.fr