

## Détermination du Radium dans les échantillons

de l'environnement

PAGE 1

*Trucs et astuces : micro-précipitation de BaSO<sub>4</sub>*

PAGE 2

Agenda

PAGE 4

*En Bref: Résine MnO<sub>2</sub>-PAN, Réunion utilisateurs, Nouvelle ligne de produits*

PAGE 4



## ● Détermination du Radium dans les échantillons de l'environnement

● EDITO

Les organismes de régulation montrent un intérêt croissant pour l'analyse des isotopes du radium, et plus particulièrement du radium-226 notamment à cause de la contribution du radium naturel dans le calcul de dose mais aussi pour son emploi dans des engins dispersifs (bombes – radiation dispersive devices). Il est donc important d'avoir des méthodes de routine (par exemple dans le contexte de la surveillance des eaux de consommation) mais également pour l'analyse dans le cadre de mesures d'urgence qui soient aisées, rapides et sensibles aussi bien pour les échantillons d'eaux que pour ceux de l'environnement.

Chers Utilisateurs,

Les derniers mois ont montré la nécessité et l'importance des méthodes rapides, incluant le pré-traitement. Les méthodes rapides sont importantes lors de situations d'urgences mais elles le sont également pour décider du traitement des déchets issus de ces situations d'urgence (béton, aliments,...). Avoir une vue d'ensemble de la situation pour prendre ces décisions nécessite l'obtention rapide de résultats fiables. L'intérêt pour les méthodes rapides est aussi relayé par les organismes de régulation qui encouragent le développement de méthodes rapides et par un nombre croissant de publications sur ce thème.

Selon le type d'échantillon, les besoins sont différents : pour les échantillons de l'environnement et plus particulièrement les échantillons solides, l'intérêt se trouve dans des méthodes rapides incluant le pré-traitement [5] alors que pour les échantillons d'eau, il faut pouvoir atteindre des limites de détections toujours plus basses avec des méthodes faciles à mettre en œuvre [1-3].

Ce numéro de la TrisKem Info et le prochain sont dédiés aux mesures rapides utilisées pour la détermination de radionucléides dans différents échantillons de l'environnement. Dans ce numéro en particulier, nous abordons la détermination des isotopes du radium, plus particulièrement du Ra-226, dans des échantillons environnementaux avec des méthodes rapides et simples.

La résine MnO<sub>2</sub> permet une concentration et une séparation rapides du radium à partir de grands volumes d'échantillon d'eau pour des pH compris entre 4 et 8 et ce même en présence de grandes quantités de calcium [1]. Il est même montré qu'une quantité seuil de calcium est nécessaire dans l'échantillon pour optimiser les rendements chimiques en Ra [2]. Burnett et al. ont montré que Ra et Ba ont une rétention similaire sur MnO<sub>2</sub> permettant d'utiliser Ba-133 comme traceur pour la détermination de Ra dans les eaux avec la condition que le débit lors de la concentration de Ra sur la résine ne dépasse pas 20 mL/min [1].

La résine MnO<sub>2</sub> est utilisée avec les résines LN et DGA,N dans une méthode développée par Sherrod Maxwell [2]. Elle est ici utilisée pour pré-concentrer Ra contenu dans 1 à 1,5L d'eau. L'échantillon est initialement ajusté à pH 6-7 et 25 mg Ca/L sont ajoutés. L'échantillon est alors chargé sur la résine MnO<sub>2</sub> avec un débit d'environ 15 mL/min. Le radium est élué avec 15mL HCl 4M /1.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dans le cas de la ...

(SUITE) PAGE 2

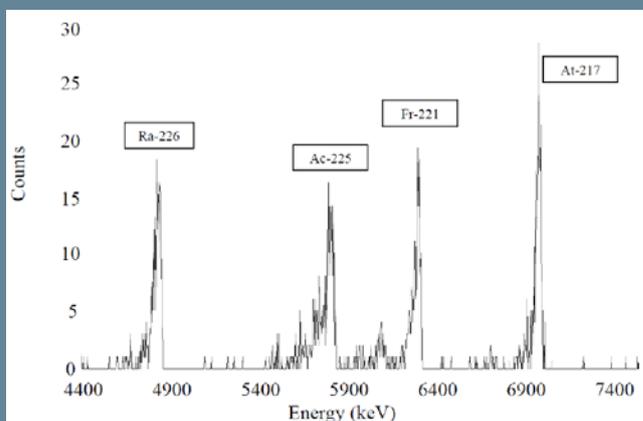


Fig. 1 : Spectre alpha d'un échantillon environnemental obtenu par micro-précipitation avec BaSO<sub>4</sub> après séparation chimique (utilisation de Ra-225 comme traceur) [5]

Nous vous présentons également l'arrivée de nouveaux produits à notre catalogue : la résine MnO<sub>2</sub>-PAN et une nouvelle ligne de produits d'extraction en phase solide pour la séparation/détermination de produits organiques.

Michaela Langer  
Présidente de TRISKEM



## Trucs et astuces

### • Micro-précipitation BaSO<sub>4</sub>

La micro-précipitation BaSO<sub>4</sub> est une technique très utilisée pour préparer les sources de Ra pour la spectrométrie alpha. Toutefois, la solution de Ba utilisée (Cf. méthode Eichrom RAW04) n'est pas aisée à préparer et pourtant la qualité du spectre alpha dépend très fortement de cette préparation. Maxwell et al. ont décrit une nouvelle méthode sans utiliser cette solution de Ba. Les auteurs micro-précipitent Ra avec 23 mL de HCl 1,5M suivis de l'addition de 3g de sulfate d'ammonium, 50µg de Ba stable et 5mL d'isopropanol. Les flacons de précipitation sont placés dans un bain de glace et agités sous vortex au début et au milieu de ce temps de refroidissement ainsi qu'une fois les tubes retirés du bain de glace. Les échantillons sont prêts pour le comptage après filtration et séchage sur filtre. La figure 1 montre un exemple de spectre alpha obtenu avec cette méthode.

### • Cartouches:

Les cartouches TEVA de notre propre production sont maintenant disponibles et viennent compléter les cartouches TRU, UTEVA, DGA, Normal et SR également de notre production. Nos cartouches se différencient par leur bague de couleur de la résine contenue dans la cartouche.



Figure 3: Cartouches TrisKem



...détermination du radium-228 en même temps que celle du Ra-226, la solution est mise de côté au minimum 36 heures pour permettre la recroissance de Ac-228 avant d'être chargée sur 2 cartouches en série: résine LN (rétention de U et Th) et résine DN-DGA, Normal (rétention de Ac-228). Ac-228 est élué de la résine DN avec 10 mL HCl 0,5M, puis micro-précipité avec CeF<sub>3</sub> sur un filtre Resolve™. Le rendement en Ac peut être calculé à partir du rendement en Ba-133 (étape de pré-concentration sur MnO<sub>2</sub>). Le rendement en Ac peut aussi être obtenu par gravimétrie via le précipité de CeF<sub>3</sub> (séparation par extraction chromatographique et précipitation) [3]. Ra et Ba ne sont pas retenus sur les résines LN et DN dans les conditions utilisées et sont donc élués des cartouches avec les solutions de charge et rinçage. Ra et Ba peuvent être alors directement micro-précipités à partir de ces éluats avec BaSO<sub>4</sub>. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir déterminer simultanément les isotopes alpha du Radium et Ra-228 via Ac-228. Une méthode similaire basée uniquement sur l'utilisation de la résine DN est décrite dans la méthode Eichrom RAW01.

L'élué de Ra de la résine MnO<sub>2</sub> avec HCl 4M /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1.5% entraîne une destruction complète de la couche de MnO<sub>2</sub>, mettant en solution une grande quantité de Mn dans la fraction Ra. Cela ne pose pas de problème lorsque les échantillons sont préparés pour la spectrométrie alpha par micro-précipitation. Toutefois la présence de Mn pose problème lorsque la mesure de Ra-226 est réalisée par ICP-MS. Ce problème peut être éliminé en utilisant la résine MnO<sub>2</sub>-PAN (cf. 'En Bref') à la place de la résine MnO<sub>2</sub> standard, car Ra peut être élué quantitativement avec HCl 5M, évitant la destruction totale de la couche d'oxyde et limitant significativement la quantité de Mn dans la fraction Ra.

Une autre façon de déterminer Ra-226 dans les échantillons d'eau par spectrométrie alpha et l'utilisation de disques spécifiques au radium. Le disque consiste en une fine couche de MnO<sub>2</sub> supporté sur un polyamide (Ra NucFilm discs [4]). Les disques sont contactés avec les échantillons d'eau non traités (pH 4 – 8, volume = 100 mL) sous agitation pendant 6h. L'extraction du radium dans ces conditions est supérieure à 90% pour des eaux dont la qualité est proche de celle des eaux de consommation. D'autres types d'eaux peuvent être analysés de cette façon, toutefois l'efficacité d'adsorption dépendra de la composition de l'échantillon (par exemple le rendement chimique en Ra peut être interféré par la présence excessive de Ba). Une fois séché, le disque peut être directement mis au comptage en chambre alpha. La résolution en énergie des sources obtenues est satisfaisante comme montré sur la figure 2.

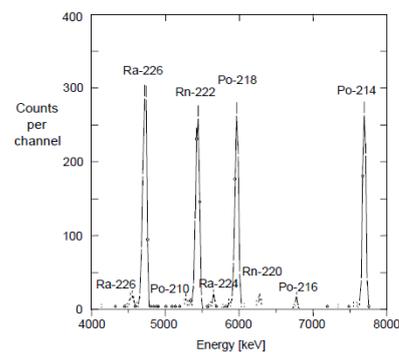


Fig. 2 : Spectre Alpha du radium adsorbé sur NucFilm Ra mis en contact avec une eau minérale portugaise [source: NucFilm GmbH].

La présence massive de Ba interfère la sorption de Ra sur les NucFilm Ra mais peut également poser problème lors de la préparation des sources alpha (micro-précipitation de avec BaSO<sub>4</sub> ou électrodéposition) [5] et dans le cadre de la mesure de Ra-226 par ICP-MS à cause de l'interférence isobarique de <sup>88</sup>Sr/<sup>138</sup>Ba [5]. Les échantillons de l'environnement ou issus du démantèlement contiennent potentiellement de grandes quantités de Ba. Il est donc nécessaire de séparer Ba de l'échantillon rendant l'utilisation d'un traceur interne tel que Ba-133 impossible.



La séparation Ra/Ba peut alors être réalisée sur résine SR [5, 6]. En chargeant en milieu  $\text{HNO}_3$  3M, Ba est retenu sur la résine alors que Ra est élué avec la solution de charge. Dans ces conditions, il est possible d'utiliser Ra-225 (issu d'une solution standard de Th-229) comme étalon interne comme suggéré par Maxwell et al. [5]. L'auteur décrit une méthode rapide pour la détermination de Ra-226 dans les échantillons environnementaux tels que les filtres, de la végétation (5g), du béton, des briques et des sols (chacun 1g) permettant l'obtention de résultats sous 1 jour. La méthode décrite a aussi été adaptée pour être applicable à des échantillons d'eau de 150mL. La figure 4 décrit la préparation des échantillons avant séparation. Cette méthode rapide est basée sur la préparation simple d'échantillons solides par minéralisation en four à haute température suivie d'une minéralisation par voie humide et d'une fusion alcaline avec NaOH en creuset de Zr.

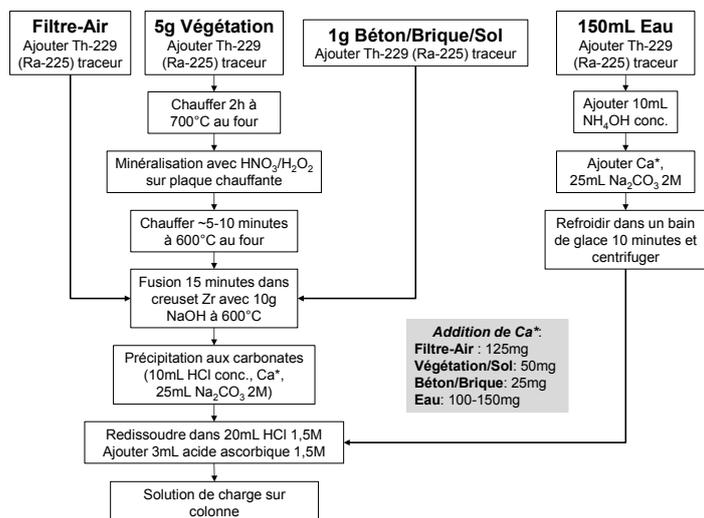


Fig.4: Etapes du pré-traitement des échantillons environnementaux avant séparation [5].

Les résidus de fusion sont dissouts dans une solution acide de par la forte charge de la matrice de fusion d'une part et de l'échantillon d'autre part, notamment Fe(III), qui commence à précipiter à pH 7 ce qui entrainerait une perte partielle de Ra.

De même, il n'est pas possible d'utiliser une résine  $\text{MnO}_2$  pour éliminer les éléments de matrice. Les auteurs proposent une co-précipitation au carbonate de calcium (après ajustement de la quantité de Ca dans l'échantillon) suivie d'une séparation du Ca sur résine cationique pour réduire les effets de matrice. Les échantillons qui contiennent potentiellement une quantité importante de Ba (comme le béton) sont purifiés en fixant Ba sur une résine SR. La purification finale de la fraction Ra est réalisée sur la résine LN qui retient Ra pendant que Ac, Ca, et autres interférents matriciels sont élués. La figure 5 décrit les différentes étapes de cette séparation. La source réalisée pour la spectrométrie alpha a été préparée par micro-précipitation sans utilisation de Ba.

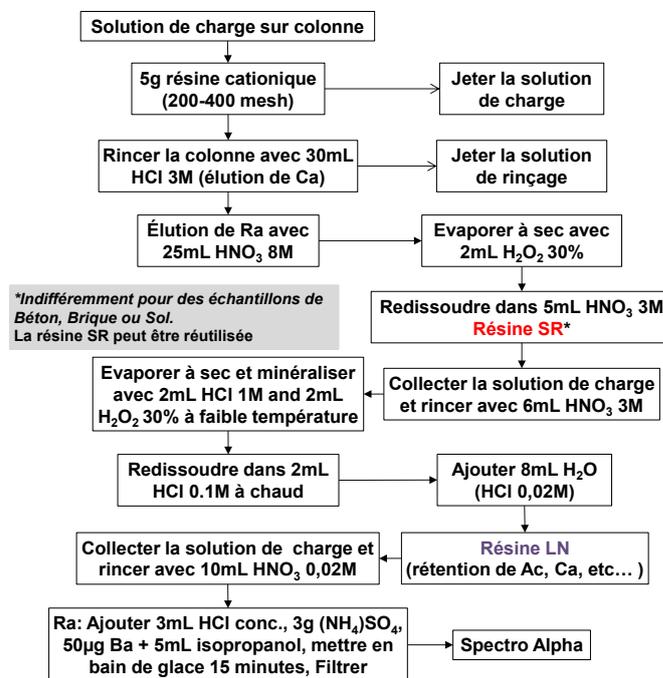


Figure 5: Schéma de séparation des échantillons environnementaux [5].

La figure 2 montre un spectre alpha obtenu avec cette méthode. Le tableau 1 résume quelques résultats obtenus par Maxwell et al. pour différentes matrices dopées [5].

Tableau 1: Resultats, analyses de matrices dopées, corrigées avec un blanc en Ra-226, N=5

Matrix	Chemical yield / %	Obtained result / mBq per sample	Reference value / mBq per sample	Bias to ref. value / %
Vegetables	87.1 (5.7)	72.8 (5.1)	73.8	-1.2
Concrete	84.6 (6.8)	180.6 (8.0)	184.5	-2.1
Brick	86.5 (6.6)	77.8 (4.6)	73.8	5.5
Air filter	76.7 (4.2)	77.1 (6.2)	73.8	4.5
Soil	75.3 (1.9)	184.9 (6.2)	184.5	0.2
Water	91.8 (6.7)	70.9 (3.7)	73.8	-3.9

## Bibliographie

- (1) Moon D.S., Burnett W.C., Nour S., Horwitz P., Bond A., Appl. Rad. Isot., 59, 255 (2003).
- (2) Maxwell, S.L., presented at Eichrom's North American Users' Meeting, Oak Ridge, TN, May 3, 2005.
- (3) O'Brien, T. presented at Users Meeting at the RRMC, Jackson Hole, WY, 2007
- (4) Eikenberg, J., Tricca, A., Vezzu, G., Bajo, S., Ruethi, M. and Surbeck, J. Environ. Rad., 54, 109-131, 2001
- (5) Maxwell S.L., Culligan B.K., J Radioanal Nucl Chem, 293, 2012, 149
- (6) Chabaux F., Ben Othman D., Birck J.L., Chem. Geol., 114, 1994, 191

Pour plus d'information, n'hésitez pas à nous contacter et/ou à visiter notre site web  
<http://www.triskem-international.com/>



Vous pouvez retrouver les précédents numéros de notre newsletter sur notre site web.

Si vous ne souhaitez plus recevoir notre lettre d'information, merci de nous en informer soit en contactant [contact@triskem.fr](mailto:contact@triskem.fr) soit en appelant au +33 (0)2 99 05 00 09.

## AGENDA

Nous participons aux conférences suivantes et nous serons très heureux d'échanger avec vous à ces occasions!

° NRC8 – 16-21/09/2012, Lac de Côme (Italie), <http://nrc8.mi.infn.it/>

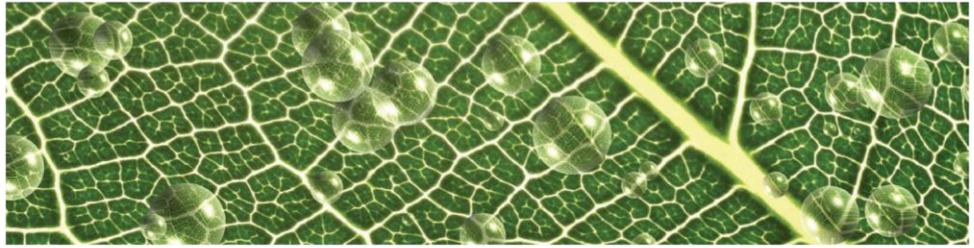
° Jahrestagung FV Strahlenschutz – 17-20/09/2012, Karlsruhe (Allemagne) <http://www.fs-2012.de/>

° 7<sup>th</sup> Russian conference "Radiochemistry-2012", - 15 – 19/10/12, Dimitrovgrad (Russie) <http://www.radiochemistry2012.ru/>

° Advances in Liquid Scintillation Spectrometry – 18 – 22/03/13, Barcelone (Espagne) <http://www.ub.edu/LSC2013BCN/>

Merci de noter que ce workshop international aura lieu juste avant la conférence suivante : « Plastic scintillation in practice » - 15 – 16/03/13, Barcelone (Espagne) [www.ub.edu/LSC2013BCN/PS](http://www.ub.edu/LSC2013BCN/PS)

Visitez notre site web pour la mise à jour des conférences auxquelles nous participons



## EN BREF

### MnO<sub>2</sub>-PAN

Triskem International propose maintenant la résine MnO<sub>2</sub>-PAN développée par le Dr. Šebesta de l'Université Technique Tchèque de Prague. De très fines particules de MnO<sub>2</sub> sont immobilisées sur un support en polyacrylonitrile (PAN). Contrairement à la résine MnO<sub>2</sub> classique, la résine MnO<sub>2</sub>-PAN permet une élution du radium avec HCl 5M **SANS** addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ce qui limite la dissolution de l'oxyde et réduit nettement la concentration en Mn dans la fraction Ra. De plus, la résine MnO<sub>2</sub>-PAN est plus homogène en terme de taille de particules, ce qui permet de réduire voire éliminer le rinçage de la résine avant utilisation pour éluer les particules les plus fines.

Pour des résultats optimisés, 2mL de résine MnO<sub>2</sub>-PAN devraient être utilisés par litre d'échantillon aqueux (approx. pH 7) et l'échantillon doit percoler dans la résine avec un débit de 15 mL/min. Après le rinçage de la résine avec H<sub>2</sub>O déionisée pour éluer les principaux constituants de matrice, Ra (et Ba) peuvent être élués avec 15 mL de HCl 5M avec un débit de 2 mL/min. Les rendements obtenus avec ces conditions sont supérieurs à 95% et la perte pendant la charge est inférieure à 1% pour les échantillons d'eau de consommation.

### Users group meetings

Nous projetons d'organiser 2 réunions utilisateurs au dernier trimestre 2012 : une en Allemagne et l'autre en Italie. Nous vous donnerons bientôt plus d'informations. Néanmoins, si vous souhaitez voir un sujet discuté ou si vous voulez présenter vos travaux, merci de nous en faire part par mail: [abombard@triskem.fr](mailto:abombard@triskem.fr) (Réunion en Italie) ou [shappel@triskem.fr](mailto:shappel@triskem.fr) (Réunion en Allemagne).

### Nouvelle recrue

Afin d'améliorer notre service et de renforcer nos échanges, Tatiana Semenova rejoint notre équipe. Ms Semenova est trilingue (Français, Anglais, Russe) et sera le contact principal pour les laboratoires situés dans les pays russophones.

### Nouvelle ligne de produits

Une nouvelle ligne de produits va bientôt intégrer notre catalogue. Cette nouvelle gamme de produits SPE (Extraction en Phase Solide) et les accessoires dédiés permet la séparation et la détermination qualitative et/ou quantitative de produits organiques.

La ligne Cleanert décline différents produits SPE pour des applications dans les domaines suivants : surveillance environnementale, médical/pharmaceutique, contrôles alimentaires et cosmétiques.

Vous trouverez bientôt plus de détails sur notre site web.

**N'HESITEZ PAS A NOUS CONTACTER POUR PLUS D'INFORMATION**