

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT,
DE LA LUTTE CONTRE
LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES,
DE LA FAUNE ET DES PARCS

Méthode d'analyse

MA. 603 – Radium-226

2023-08-01 (révision 6)

Détermination du radium-226 dans l'eau potable, les eaux naturelles et les eaux usées : méthode par coprécipitation, purification sur résine cationique et dosage par ICP-MSMS

Coordination et rédaction

Cette publication a été réalisée par la Direction générale de la coordination scientifique et du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (DGCSCEAEQ) du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP). Elle a été produite par la Direction des communications du MELCCFP.

Renseignements

Téléphone : 418 521-3830
1 800 561-1616 (sans frais)

Télécopieur : 418 646-5974
Formulaire : www.environnement.gouv.qc.ca/formulaires/renseignements.asp
Internet : www.environnement.gouv.qc.ca

Pour obtenir un exemplaire du document :

Direction générale de la coordination scientifique et du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs

675, boul. René-Lévesque Est, 4^e étage, boîte 23
Québec (Québec) G1R 5V7
Téléphone : 418 521-3848

Ou

Visitez notre site Web : www.environnement.gouv.qc.ca.

Dépôt légal – 2023
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
ISBN 978-2-550-94918-3 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec – 2023

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
1. Domaine d'application	2
2. Principe et théorie	2
3. Interférence	2
4. Prélèvement et conservation	2
5. Matériel et appareillage	2
6. Réactifs et étalons	3
7. Protocole d'analyse	5
7.1 Préparation du matériel	5
7.2 Coprécipitation	5
7.3 Purification sur colonne	7
7.4 Dosage	8
8. Calcul et expression des résultats	8
9. Critères d'acceptabilité	8
10. Bibliographie	9
Annexe 1 – Régénération de résine	10

Introduction

Le radium est présent dans l'environnement sous la forme de quatre radioisotopes provenant de la désintégration de l'uranium et du thorium : ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra et ^{228}Ra . Le ^{226}Ra appartient à la chaîne de désintégration de l'uranium-238.

Le ^{226}Ra , avec une demi-vie de 1 622 ans, est un des émetteurs alpha les plus toxiques présents dans l'environnement à cause de sa longue demi-vie et de sa tendance à se concentrer dans les os, augmentant ainsi les doses internes de radiation dans les organismes.

Le ^{226}Ra est souvent mesuré directement par spectrométrie alpha ou indirectement en mesurant les émissions alpha de ses descendants par comptage en scintillation liquide. Ces méthodes nécessitent beaucoup de préparations et la croissance des descendants demande en moyenne 10 jours d'attente. Cette méthode utilise une technique différente de mesure par spectrométrie de masse en tandem et source ionisante au plasma d'argon (ICP-MSMS) qui mesure l'atome de radium plutôt que ses radiations. Ainsi, le temps d'analyse est réduit à quelques heures et la capacité analytique est grandement augmentée en cas d'urgence.

1. Domaine d'application

Cette méthode s'applique à la détermination du ^{226}Ra dans l'eau potable, les eaux naturelles et les eaux usées.

Le domaine d'application de cette méthode est de 0,003 Bq/l à 50 Bq/l

2. Principe et théorie

Étant donné les faibles concentrations de ^{226}Ra dans l'environnement, l'échantillon doit préalablement être concentré avant son dosage par ICP-MS-MS. La préconcentration est réalisée en coprécipitant le radium avec du phosphate de calcium. Le précipité est ensuite isolé par centrifugation et dissous avec de l'acide chlorhydrique.

Cette solution est ensuite passée sur une résine cationique pour en permettre la purification. Le radium est alors retenu sur la colonne tandis que les impuretés, telles que le calcium, sont éluées par une solution d'acide chlorhydrique. Le radium est ensuite élué à l'aide d'une solution d'acide nitrique. Cette technique permet de concentrer l'échantillon jusqu'à un facteur maximum de 200 fois.

L'échantillon est par la suite dosé par ICP-MS-MS.

3. Interférence

Aucune interférence.

4. Prélèvement et conservation

Pour une limite de détection de 3 mBq/l, prélever un échantillon représentatif de 2 L. Pour les limites réglementaires des domaines d'accréditation 800 et 850, prélever un volume représentatif de 500 ml.

Prélever les échantillons dans un contenant de plastique ou de verre. Préserver les échantillons avec 0,5 ml de HNO_3 50 % par 100 ml d'échantillon. Conserver les échantillons à 4°C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder six mois.

5. Matériel et appareillage

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre informatif.

5.1 Spectromètre de masse en tandem et source ionisante au plasma d'argon de marque Agilent, modèle 8900

5.2 Cône en nickel;

- 5.3. Système d'introduction ISIS avec boucle d'injection de 900 µl;
- 5.4. Nébuliseur concentrique de type MicroMist;
- 5.5. Chambre de nébulisation de type Scott avec refroidisseur;
- 5.6. Tubes de 12 ml avec bouchons en polypropylène (PP);
- 5.7. Colonnes avec fritté vides pour résine;
- 5.8. Balance;
- 5.9. Bain à extraction sous vide;
- 5.10. Centrifugeuse;
- 5.11. Bouteille à centrifugation de 500 ml de marque Eppendorf.

6. Réactifs et étalons

Les réactifs commerciaux utilisés dans ces procédures sont généralement de qualité ACS. Lorsque l'utilisation de réactifs commerciaux de qualité particulière est nécessaire, une mention à cet effet est ajoutée après le nom du produit.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs, pour la préparation des solutions étalons et pour les étapes de rinçage est de l'eau déminéralisée ultrapure.

À moins d'indication contraire, les solutions peuvent être conservées à la température de la pièce.

- 6.1. Solution certifiée de radium-226
- 6.2. Solution étalon de thallium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Tl (CAS n° 10102-45-1)
- 6.3. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-1)
- 6.4. Acide nitrique, HNO₃ (CAS n° 7697-37-2)
- 6.5. Hydroxyde d'ammonium, NH₄OH (CAS n° 1336-21-6)
- 6.6. Nitrate de calcium tétrahydraté, Ca(NO₃)₂·4H₂O (CAS n° 13477-34-4)
- 6.7. Phosphate de sodium monobasique monohydraté, NaH₂PO₄·H₂O (CAS n° 10049-21-5)
- 6.8. Acide ascorbique, C₆H₈O₆ (CAS n° 50-81-7)
- 6.9. Résine cationique AG 50W-X8 100-200 mesh d'Eichrom
- 6.10. Peroxyde d'hydrogène 30 %, H₂O₂ (CAS n° 7722-84-1)
- 6.11. Solution de NaH₂PO₄ 2M

Dissoudre 138 g de NaH_2PO_4 dans une fiole jaugée de 500 ml contenant environ 250 ml d'eau. Mélanger jusqu'à dissolution complète et compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve durant six mois.

6.12. Solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1,86 M

Dissoudre 220 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dans une fiole jaugée de 500 ml contenant environ 100 ml d'eau. Mélanger jusqu'à dissolution complète et compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve durant six mois.

6.13. Solution HCl 1,5 M

Dans une fiole jaugée de 2 000 ml contenant environ 1 000 ml d'eau, ajouter 250 ml de HCl concentré et compléter à 2 000 ml avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée environ six mois.

6.14. Solution HCl 3 M

Dans une fiole jaugée de 2 000 ml contenant environ 1 000 ml d'eau, ajouter 500 ml de HCl concentré et compléter à 2 000 ml avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée environ six mois.

6.15. Solution acide ascorbique 1,5 M

Dissoudre environ 13,21 g d'acide ascorbique dans un bécher de 100 ml contenant 50 ml d'eau. Mélanger jusqu'à dissolution complète et compléter à 100 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve une semaine à 4 °C à l'abri de la lumière.

6.16. Solution HNO_3 8 N

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml contenant environ 400 ml d'eau, ajouter 500 ml de HNO_3 concentré et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée environ six mois.

6.17. Solution HNO_3 1 N

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml contenant environ 500 ml d'eau, ajouter 62,5 ml de HNO_3 concentré et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée environ six mois.

6.18. Solution intermédiaire de 500 Bq/l ^{226}Ra

La préparation suivante est à titre informatif et doit être adaptée en fonction de l'activité de la solution certifiée de radium-226.

Dans une fiole **jaugée** de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, peser 2,29 ml de la solution certifiée de radium-226 à 21829 Bq/l. Ajouter 1 ml de HNO₃ concentré et compléter à 100 ml; noter la masse finale.

Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

6.19. Solutions étalons de 0, 1, 3, 5, 20, 35 et 50 Bq/²²⁶Ra

Dans des tubes jaugés de 50 ml, peser 0, 0,1, 0,3, 0,5, 2,0, 3,5 et 5,0 ml de la solution intermédiaire de 500 Bq/l. Ajouter dans chaque tube 3,125 ml de HNO₃ concentré et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Noter la masse finale.

Ces solutions peuvent être conservées jusqu'à épuisement.

6.20. Solution mère d'étalon interne 2 mg/l thallium

Dans une fiole **jaugée** de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, ajouter 1,0 ml de HNO₃ concentré et 0,2 ml de la solution certifiée de 1_000 mg/l de thallium. Compléter à 100 ml.

Cette solution peut être conservée environ six mois.

6.21. Solution intermédiaire d'étalon interne 10 µg/l thallium

Dans une fiole **jaugée** de 1 000 ml contenant environ 400 ml d'eau, ajouter 10 ml de HNO₃ concentré et 5,0 ml de la solution mère d'étalon interne de 2 mg/l en thallium. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée environ six mois.

7. Protocole d'analyse

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, sont suivies pour s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1 Préparation du matériel

Aucune préparation particulière n'est requise.

7.2 Coprécipitation

Pour atteindre les limites de détection nécessaire pour les domaines d'accréditation 800 et 850, utiliser un volume de 200 ml d'échantillon. Pour l'analyse de basses concentrations, utiliser un volume de 1 000 ml d'échantillon. Laisser les échantillons tempérer à la température de la pièce avant de commencer les manipulations.

En fonction de la limite de détection nécessaire, ajouter les différents réactifs au volume d'échantillon utilisé en suivant l'ordre préétabli.

Peser environ précisément le volume d'échantillon initial pour calculer le facteur de préconcentration.

		<u>Bouteille à centrifugation de 500 ml</u>	<u>Bécher de 3 000 ml</u>
Ordre		<u>Volume (ml)</u>	<u>Volume (ml)</u>
1	Échantillon	200	1000
2	NH ₄ OH 28 %	13	66
3	Ca(NO ₃) ₂ 1,86 M	1	5
4	NaH ₂ PO ₄ 2 M	6	30

Note : À titre indicatif, le pH de l'échantillon devrait être environ à 10 après l'ajout de NH₄OH 28 %.

Pour un volume d'échantillon de 200 ml :

- Ajouter l'échantillon et les réactifs directement dans la bouteille à centrifugation, bien mélanger;
- Laisser reposer 5 min;
- Centrifuger la bouteille 10 min à 4 000 tr/min;
- Jeter le surnageant.
- Dissoudre le précipité avec 20 ml HCl 1,5 M;
- Ajouter 3 ml d'acide ascorbique 1,5 M par bouteille.

Pour un volume d'échantillon de 1 000 ml :

- Ajouter l'échantillon et les réactifs dans un bécher;
- Chauffer la solution près du point d'ébullition. Agiter avec une tige de verre;
- Enlever de la plaque chauffante lorsque les deux phases sont distinctes;
- Laisser reposer le temps d'obtenir une bonne décantation (environ 1h);
- Jeter le surnageant;
- À l'aide d'un flacon laveur, transférer le précipité du bécher dans une bouteille à centrifugation de 500 ml.
- Centrifuger la bouteille 10 min à 4 000 tr/min.
- Jeter le surnageant sans perdre de précipité;
- Dissoudre le précipité avec 100 ml HCl 1,5 M;
- Ajouter 3 ml d'acide ascorbique 1,5 M par bouteille.

7.3 Purification sur colonne

Préparer les colonnes de résine en introduisant les quantités suivantes de résine dans une colonne avec fritté au fond.

Note : Il est possible de réutiliser la résine en la régénérant. La méthode de régénération de la résine est décrite à l'annexe 1.

200 ml d'échantillon	<u>10 g</u>
1 000 ml d'échantillon	10 g

Note : Pour introduire efficacement la résine dans la colonne, brancher la colonne sur le montage sous vide. Introduire doucement la résine préalablement mouillée avec de l'eau ultrapure. Laisser légèrement décanter, ouvrir le vide doucement et laisser sécher la colonne et s'assurer de son homogénéité.

Pour la purification du radium sur la colonne, suivre les étapes présentées dans le tableau suivant. Le passage de ces réactifs sur la colonne s'effectue par gravité.

		<u>200 ml d'échantillon</u>	<u>1000 ml d'échantillon</u>
<u>Étapes</u>	<u>réactif</u>	<u>Volume (ml)</u>	<u>Volume (ml)</u>
<u>Lavage de la colonne</u>	<u>HNO₃ 8N</u>	<u>25</u>	<u>50</u>
	<u>Eau</u>	<u>50</u>	<u>100</u>
	<u>HCl 1,5 M</u>	<u>50</u>	<u>100</u>
<u>Passage de l'échantillon</u>			
<u>Rinçage de la colonne</u>	<u>HCl 3 M</u>	<u>30</u>	<u>75</u>
<u>Élution du radium</u>	<u>HNO₃ 8N</u>	<u>25</u>	<u>45</u>

Laver la colonne, passer l'échantillon et rincer la colonne à un débit d'environ 1 goutte par seconde.

Ajouter 2 ml H₂O₂ 30 % à l'éluat dans un bécher de 50 ml.

Évaporer l'éluat à sec sur plaque chauffante.

Note : Il est très important de ne pas laisser la solution devenir à sec sur la plaque. Laisser environ 1 ou 2 ml de solution dans le bécher, retirer le bécher de la plaque et laisser le liquide s'évaporer. Remettre 5 à 10 s sur la plaque, au besoin.

Récupérer le radium en ajoutant dans le bécher 5 ml HNO₃ 1 N.

Note : S'assurer de bien mouiller toute la surface du bécher.

Transférer la solution du bécher dans un tube de 12 ml préalablement taré pour le dosage.

Peser précisément le volume final de l'échantillon pour le calcul du facteur de préconcentration.

7.4 Dosage

Le dosage des échantillons est effectué à l'aide d'un spectromètre de masse en tandem couplé à une source d'émission au plasma d'argon de marque Agilent, modèle 8900. L'étalonnage, de type linéaire, est réalisé à chaque dosage. L'analyse s'effectue selon le mode et la masse déterminée dans le tableau suivant.

Élément	Mode	Masse
^{226}Ra	No Gas	226

8. Calcul et expression des résultats

Les résultats sont obtenus à l'aide du logiciel; ils sont calculés en Bq/l à partir d'une régression linéaire de la réponse des étalons. Les résultats obtenus sont par la suite divisés par le facteur de concentration de l'échantillon. Au besoin, réintégrer les données en suivant le programme du logiciel. Le cas échéant, multiplier par le facteur de dilution.

9. Critères d'acceptabilité

Les critères d'acceptabilité sont appliqués comme suit :

Élément de contrôle	Critère d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de la moyenne ± 2 écarts types. Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre ± 2 et ± 3 écarts types.
Duplicatas et répliqués	Le pourcentage de la différence entre le résultat parent et le duplicata (ou répliqués) divisé par le résultat moyen doit être inférieur à 20 %.
Blanc	La valeur du blanc ne doit pas dépasser la limite de quantification.
Ajouts dosés	Le pourcentage de récupération doit être entre 80 % et 120 %.
Courbe d'étalonnage	La courbe d'étalonnage est considérée comme étant linéaire et est acceptée si son coefficient de corrélation (r) est supérieur à 0,995.

Les chimistes peuvent valider les résultats des analyses à partir de l'ensemble des données du contrôle de la qualité, même s'il y a dépassement des critères.

10. Bibliographie

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, édition courante [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf].

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, édition courante [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf].

MINISTÈRE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT ET DES PARCS DU QUÉBEC. *Règlement sur la qualité de l'eau potable* [http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=2&file=//Q_2/Q2R40.htm].

L'ANNUNZIATA, MICHAEL F. (2003). *Handbook of radioactivity analysis*, Academic Press, second edition.

MAXWELL S. L., B. K. CULLIGAN (2012). "Rapid determination of ^{226}Ra in environmental samples", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 293.

MAXWELL S. L., *Rapid methods for Ra-226 and Ra-228: An Update*, 61st Annual Radiobioassay and Radiochemical Measurements Conference, Oct. 28, 2015 [<https://www.eichrom.com/wp-content/uploads/2018/02/03-Rapid-Methods-for-Ra-226-and-Ra-228-SMaxwell.pdf>].

Annexe 1 – Régénération de résine

- Dans un bécher, transférer la résine à régénérer et déposer sur une plaque agitatrice.
- Recouvrir la résine de HCl 1,5M et agiter durant 20 min à l'aide d'un barreau aimanté.
- Filtrer la résine pour en retirer l'acide et rincer avec un volume équivalent d'eau ultrapure.
- Laisser sécher par filtration.
- Récupérer la résine avec une spatule et la remettre dans le bécher.
- Recouvrir de HCl 3M et agiter durant 20 min à l'aide d'un barreau aimanté.
- Filtrer la résine pour en retirer l'acide et rincer avec un volume équivalent d'eau ultrapure.
- Laisser sécher par filtration.
- Récupérer la résine avec une spatule et la remettre dans le bécher.
- Recouvrir de HNO₃ 8M et agiter durant 20 min à l'aide d'un barreau aimanté.
- Filtrer la résine pour en retirer l'acide et rincer avec un volume équivalent d'eau ultrapure.
- Laisser sécher par filtration.
- Transférer la résine régénérée dans une bouteille opaque.



**Environnement,
Lutte contre
les changements
climatiques,
Faune et Parcs**

Québec 