

Méthode d'analyse

MA. 603 – Radium-226

2025-02-17 (révision 7)

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-MS-MS

Coordination et rédaction

Cette publication a été réalisée par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) 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/reenseignements.asp
Internet : www.environnement.gouv.qc.ca

Pour obtenir un exemplaire du document :

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 – 2025
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
ISBN 978-2-550-94918-3 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec – 2025

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	6
7.1 Préparation du matériel	6
7.2 Coprécipitation	6
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 l'un des émetteurs alpha les plus persistants et 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 couplé à une source ionisante au plasma d'argon (ICP-MS-MS) qui mesure le ratio masse sur charge des atomes 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 par **coprécipitation** du radium avec du phosphate de calcium. Le précipité est ensuite isolé par centrifugation et dissous avec de l'acide chlorhydrique.

Le radium est alors séparé à l'aide d'une résine cationique **afin** d'en permettre la purification. Le radium est 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 **préconcentrer** 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

Prélever un échantillon représentatif de 2 L.

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 **couplé à une** source ionisante au plasma d'argon **modèle 8900, du fabricant** Agilent;
- 5.2 Cônes en nickel **du fabricant Agilent (sampler et skimmer)**;

- 5.3. Système d'introduction ISIS avec boucle d'injection de 900 µl du fabricant Agilent;
- 5.4. Nébuliseur concentrique de type MicroMist du fabricant Agilent;
- 5.5. Chambre de nébulisation de type Scott avec refroidisseur du fabricant Agilent;
- 5.6. Tubes de 12 ml avec bouchons en polypropylène (PP);
- 5.7. Balance;
- 5.8. Plaque chauffante;
- 5.9. Centrifugeuse du fabricant Eppendorf;
- 5.10. Bouteilles à centrifugation de 500 ml du fabricant Eppendorf;
- 5.11. Colonnes vides avec fritté pour résine;
- 5.12. Bain à extraction sous vide;
- 5.13. Porte-échantillon pour bain à extraction sous vide;
- 5.14. Récipient à rejets pour bain à extraction sous vide;
- 5.15. Bêchers de 50 ml;
- 5.16. Bêcher de 100 ml;
- 5.17. Bêchers de 3 000 ml;
- 5.18. Tige de verre;
- 5.19. Fioles jaugées de 50 ml;
- 5.20. Fioles jaugées de 100 ml;
- 5.21. Fioles jaugées de 500 ml;
- 5.22. Fioles jaugées de 1 000 ml;
- 5.23. Fioles jaugées de 2 000 ml;

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 **ambiante**.

- 6.1. Solution certifiée de radium-226, **21 854 Bq/l**
- 6.2. Solution étalon de thallium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Tl (CAS n° 10102-45-1)
- 6.3. **Solution étalon de rhodium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Rh (CAS n° 10049-07-7)**
- 6.4. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-1)
- 6.5. Acide nitrique, HNO₃ (CAS n° 7697-37-2)
- 6.6. Hydroxyde d'ammonium, NH₄OH (CAS n° 1336-21-6)
- 6.7. Nitrate de calcium tétrahydraté, Ca(NO₃)₂·4H₂O (CAS n° 13477-34-4)
- 6.8. Phosphate de sodium monobasique monohydraté, NaH₂PO₄·H₂O (CAS n° 10049-21-5)
- 6.9. Acide ascorbique, C₆H₈O₆ (CAS n° 50-81-7)
- 6.10. Résine cationique AG 50W-X8 100-200 mesh du fabricant Eichrom
- 6.11. Peroxyde d'hydrogène 30 %, H₂O₂ (CAS n° 7722-84-1)
- 6.12. Solution de NaH₂PO₄ 2 M

Dissoudre 138 g de NaH₂PO₄ 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 **pour une durée de six mois**.

- 6.13. Solution de Ca(NO₃)₂ 1,86 M

Dissoudre 220 g de Ca(NO₃)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 **pour une durée de six mois**.

- 6.14. 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 se conserve pour une durée de six mois.

- 6.15. 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 se conserve pour une durée de six mois.

6.16. 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.

6.17. Solution HNO₃ 8 M

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml contenant environ 400 ml d'eau, ajouter 500 ml de HNO₃ concentré et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve pour une durée de six mois.

6.18. Solution HNO₃ 1 M

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml contenant environ 500 ml d'eau, ajouter 62,5 ml de HNO₃ concentré et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.19. Cette solution se conserve pour une durée de six mois. Solution intermédiaire de 500 Bq/l en ²²⁶Ra

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 ²²⁶Ra à 21 854 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.

6.20. Solutions étalons de 0, 1, 3, 5, 20, 35 et 50 Bq/l en 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.

6.21. Solution mère d'étalon interne 2 mg/l en thallium et 2 mg/l en rhodium

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 chacune des solutions certifiées de 1 000 mg/l en thallium et en rhodium. Compléter à 100 ml.

Cette solution se conserve pour une durée de six mois.

6.22. Solution intermédiaire d'étalon interne 10 µg/l en thallium et 10 µg/l en rhodium

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 2 mg/l en thallium et 2 mg/l en rhodium. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve pour une durée de 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

Utiliser un volume de 1 000 ml d'échantillon. Laisser les échantillons tempérer à la température de la pièce avant de commencer les manipulations. **Diluer les échantillons au besoin afin de respecter le domaine d'application de la méthode.**

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

		Bécher de 3 000 ml
Ordre		Volume (ml)
1	Échantillon	1000
2	NH ₄ OH 28 %	66
3	Ca(NO ₃) ₂ 1,86 M	5
4	NaH ₂ PO ₄ 2 M	30

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

- Dans un bécher de 3 000 ml, ajouter les différents réactifs au volume d'échantillon en suivant l'ordre préétabli (voir le tableau ci-haut);
- 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 pendant dix minutes 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 de la solution d'acide ascorbique 1,5 M.

7.3 Purification sur colonne

Préparer les colonnes de résine en introduisant environ 10 g de résine dans une colonne vide 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.

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 soit par gravité ou à l'aide d'un bain à extraction sous vide

Étapes	Réactif	Volume (ml)
Lavage de la colonne	HNO ₃ 8 M	50
	Eau	100
	HCl 1,5 M	100
Passage de l'échantillon		
Rinçage de la colonne	HCl 3 M	75
Élution du radium	HNO ₃ 8 M	45

- Laver la colonne, passer l'échantillon et rincer la colonne avec un débit d'environ une goutte par seconde;
- Éluer le radium dans un bécher de 50 ml;
- Laver
- Mettre la colonne sous vide pour récupérer le volume mort. Ajouter à l'éluat;
- Ajouter 2 ml de H₂O₂ 30 % à l'éluat dans le bécher de 50 ml.
- Évaporer l'éluat à sec sur une 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 modèle 8900, **du fabricant Agilent**. 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 et 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 :

Éléments de contrôle	Critères 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 %.

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
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 de la lutte contre les changements climatiques, 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 de l'Environnement et de la lutte contre les changements climatiques, 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*, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la lutte contre les changements climatiques, [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 ²²⁶Ra 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 1,5 M et agiter pour une durée de 20 minutes 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 3 M et agiter pour une durée de 20 minutes 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 8 M et agiter pour une durée de 20 minutes 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 