

Détermination de l'activité alpha-globale dans les eaux de consommation avec une résine spécifique – mesure par scintillation liquide

**S. HAPPEL*^a, P. LETESSIER^a, W. ENSINGER^c,
J.H. EIKENBERG^d, A.H. THAKKAR^b, E.P. HORWITZ^b**

^aEICHROM EUROPE - Parc de Lormandière - Bât. C - Rue Maryse Bastié - Campus de Ker Lann - 35170 Bruz – France

^bEICHROM TECHNOLOGIES - 8205 S. Cass Ave / Suite 106 - Darien, IL 60561 - USA

^cPhilipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie – Hans-Meerwein-Strasse – 35043 Marburg - Germany

^dPAUL SCHERRER INSTITUTE - Villigen PSI - 5232 - Switzerland

Introduction

- Directive sur les eaux de Consommation 98/83/EC
- Evaporation sur coupelle
- Approche Résine / CSL
 - Extraction
 - Interférences
 - Comptage SL
- Protocole alpha-global
- Echantillons réels
- Conclusions / Perspectives

Directive 98/83/EC sur les eaux de consommation

- Inclue les eaux destinées à la consommation humaine
 - Eaux de consommation, de préparation des denrées et d'usage domestique
 - Application au plus tard le 25 décembre 2003

- Ajout de l'aspect Radiologique
 - Recommandé par le guide de l'OMS
 - H-3 < 100 Bq L⁻¹
 - Dose Indicative Totale < 0.1 mSv a⁻¹
(H-3, K-40, Rn-222 exclus)

- Approche Screening (valeurs de l'OMS):
 - 0.1 Bq L⁻¹ activité alpha globale
 - 1 Bq L⁻¹ activité bêta globale
 - Pas d'autre action si les activités sont inférieures aux seuils

Evaporation sur coupelle

- Méthode communément utilisée
 - Evaporation de 100 – 1000 ml d'eau sur de coupelles Ø 50 – 200 mm
 - Comptage en compteur proportionnel à gaz

- Pour:
 - Comptage simultané de plusieurs échantillons
 - β - α global

- Contre:
 - Temps d'évaporation
 - Solides dissous (correction d'auto-absorption)
 - Distribution inhomogène des solides \Rightarrow précision
 - Efficacité de détection / temps de comptage

Approche Résine / CSL

➤ Résine

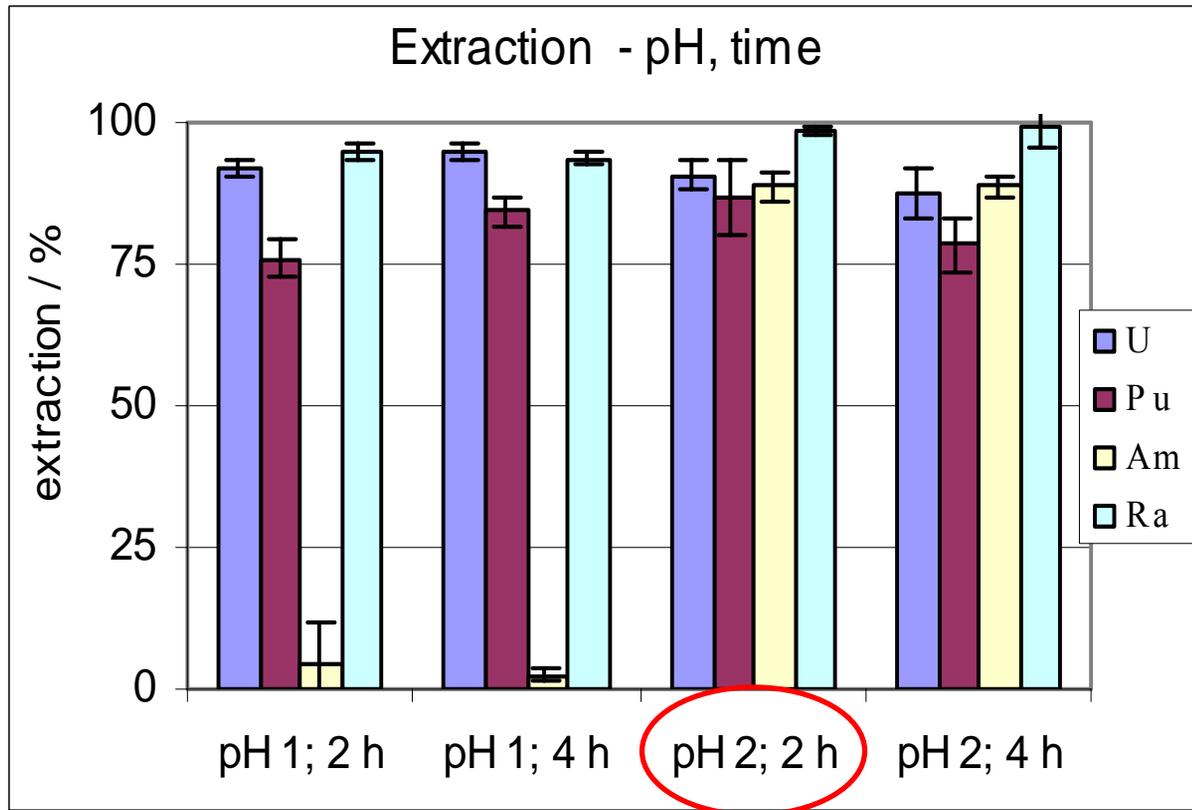
- Grand nombre d'échantillons préparés simultanément
- Extraction en Batch
- Retrait de la Matrice
- Résine et filtre sont séchés puis mélangés au cocktail scintillant
 - Echantillons avec des compositions similaires / valeur SQP(E)
 - Pas de correction de quenching significative

Approche Résine / CSL

- Discrimination α -/ β en comptage SL
 - Efficacité de détection élevée
 - Taux de comptage du bruit de fond faibles
 - Temps de comptage réduits

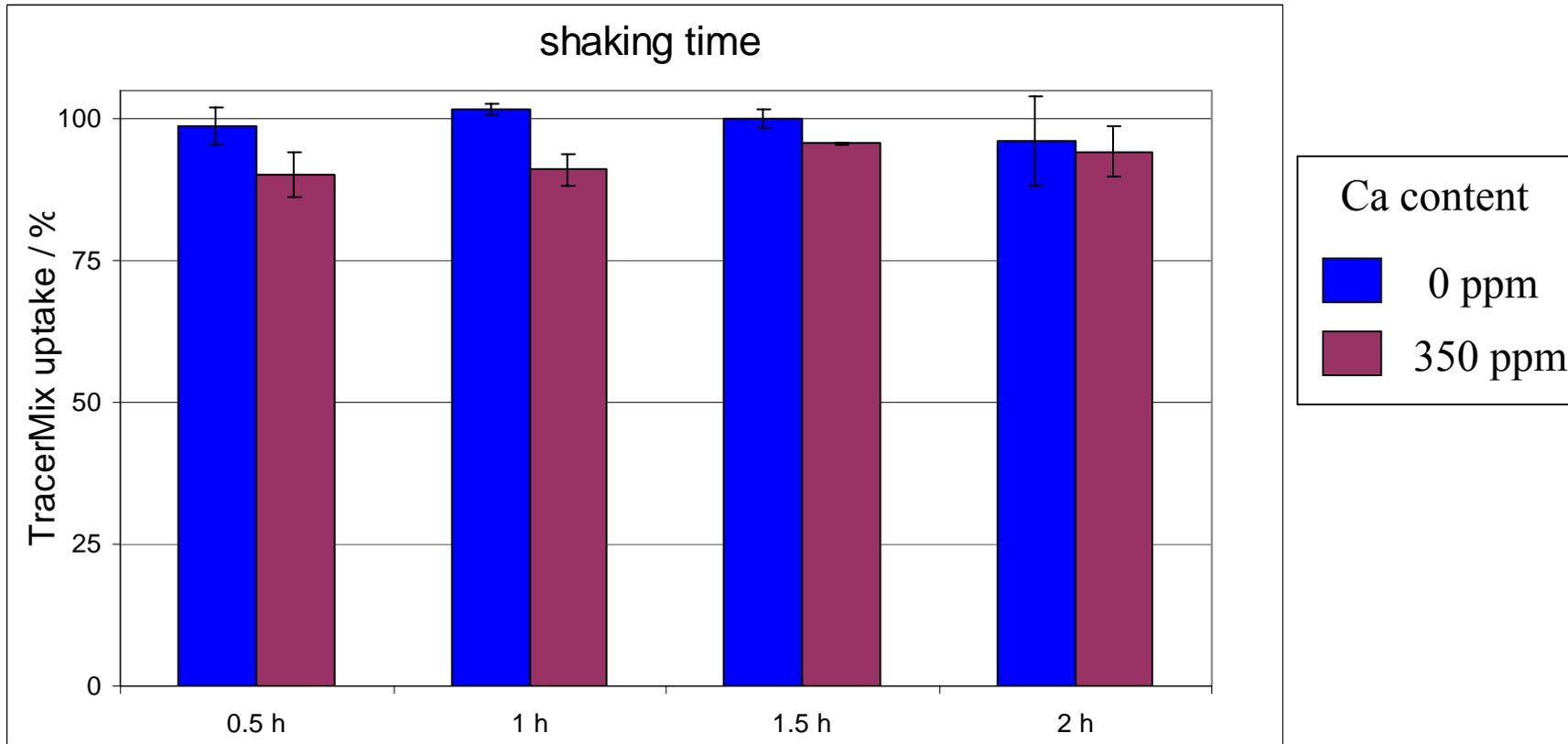
- Utilisation en routine aux Pays-Bas (Résine Actinide®)
 - Eaux de boisson et de déchet
 - Contre: fixation de Ra interférée par Ca (>100 ppm)

Conditions d'extraction



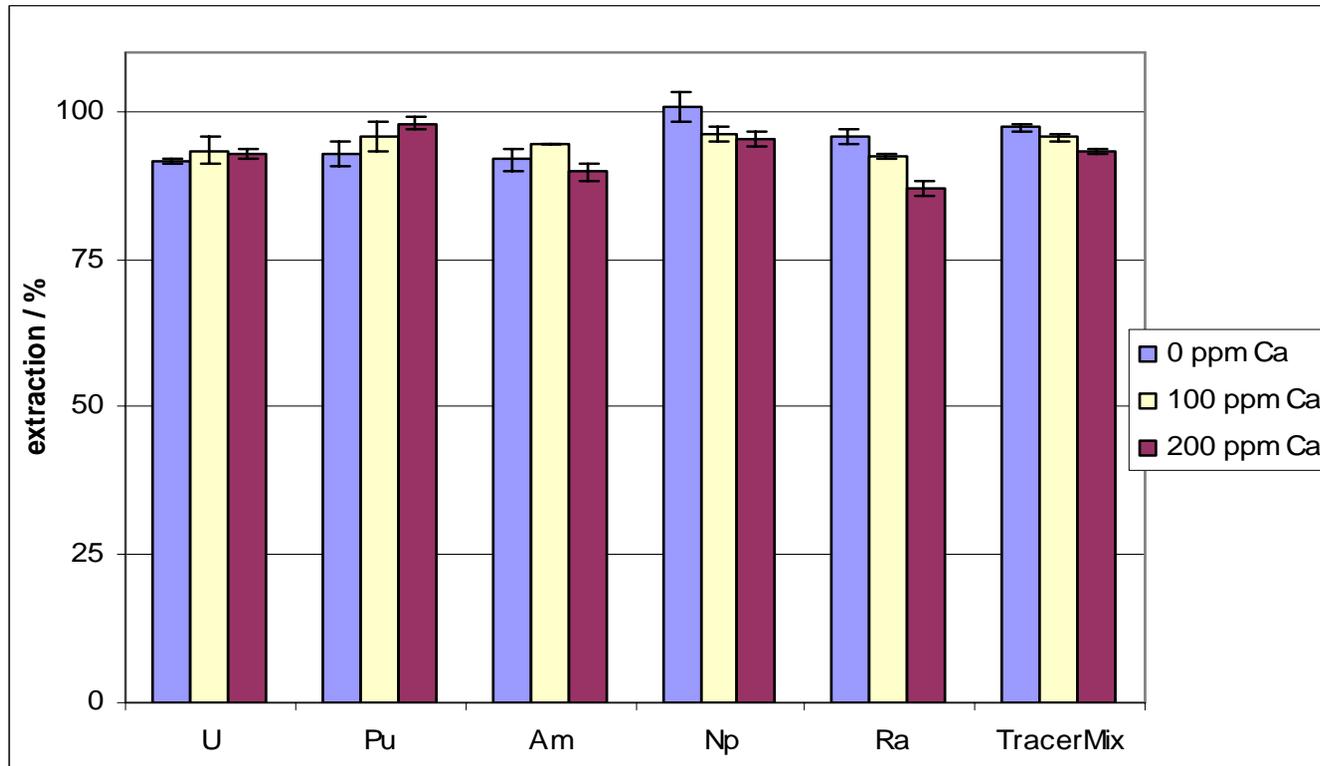
- pH 1: pas de fixation de Am
- pH 2: Bonne extraction générale
- Pas d'amélioration significative avec 4h d'agitation

Extraction à pH 2



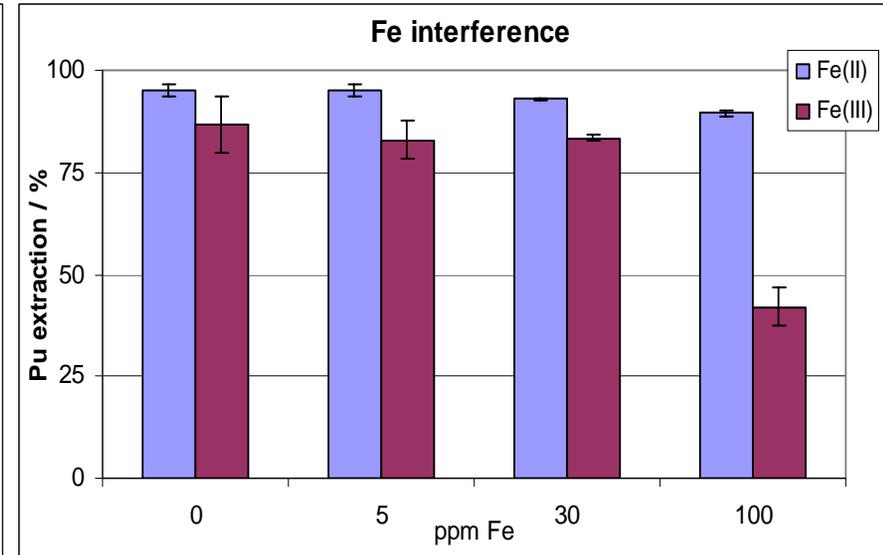
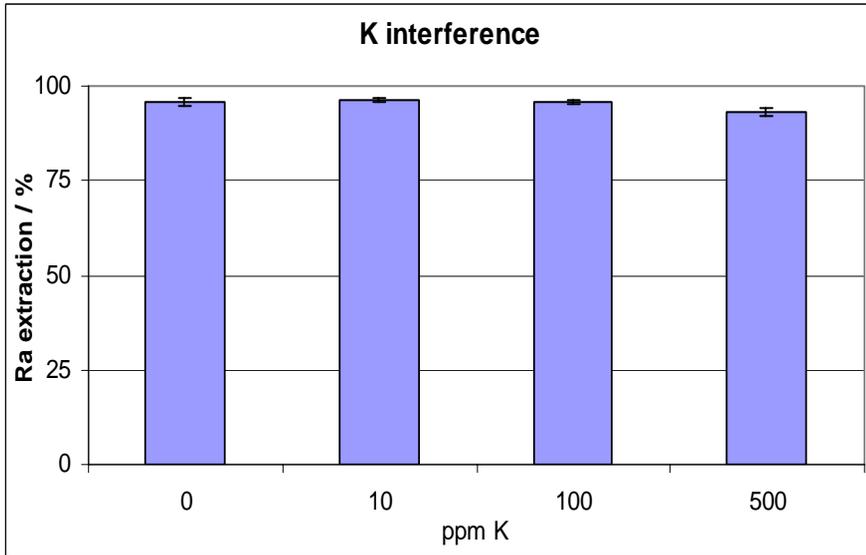
- Mélange de traceurs: activités égales de Ra, U, Pu, Am
- pH 2: bonne extraction d'ensemble
- 30 min d'agitation suffisantes

Interférence Ca



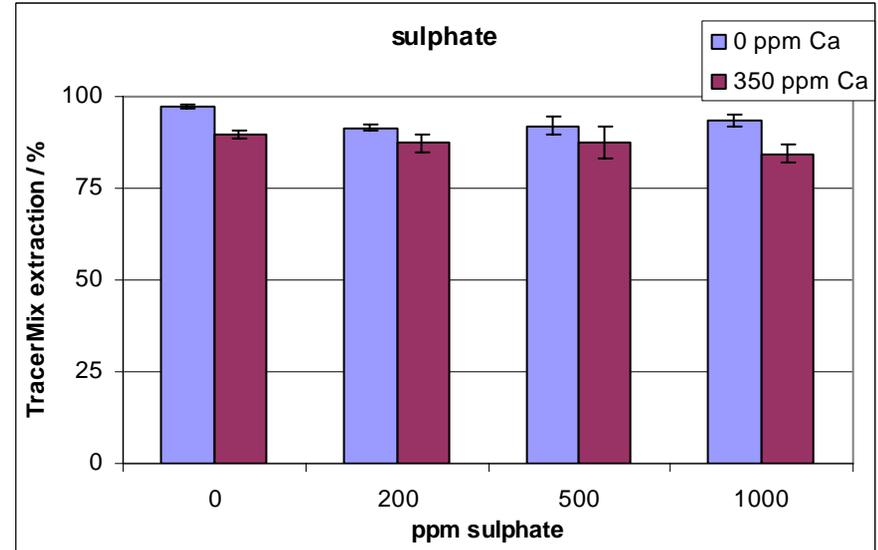
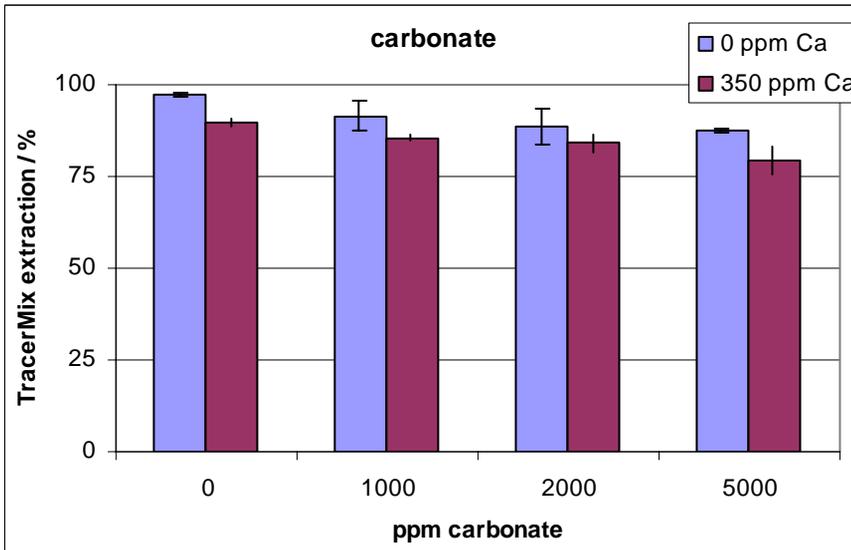
- Forte fixation de U, Pu, Am, Np et Ra pour des concentrations en Ca variables (> 90 – 100 %)
- Forte fixation de Ra (> 90 %) même pour des concentrations élevées de Ca (200 ppm)
 - Concentration en Ca dans les eaux de consommation européennes 30 – 150 ppm

Interférences de K et Fe



- Pas d'interférence notable de K même à 500 ppm
 - Concentration moyenne en K des eaux de consommation < 30 ppm
- Fortes concentrations de Fe(III) (100 ppm) interfèrent avec la fixation du Pu
- Fe(II) ne présente pas d'interférence
 - 0.2 ppm Fe accepté (Directive Eaux de Consommation 98/83/EC)

Interférences des Carbonates et Sulfates



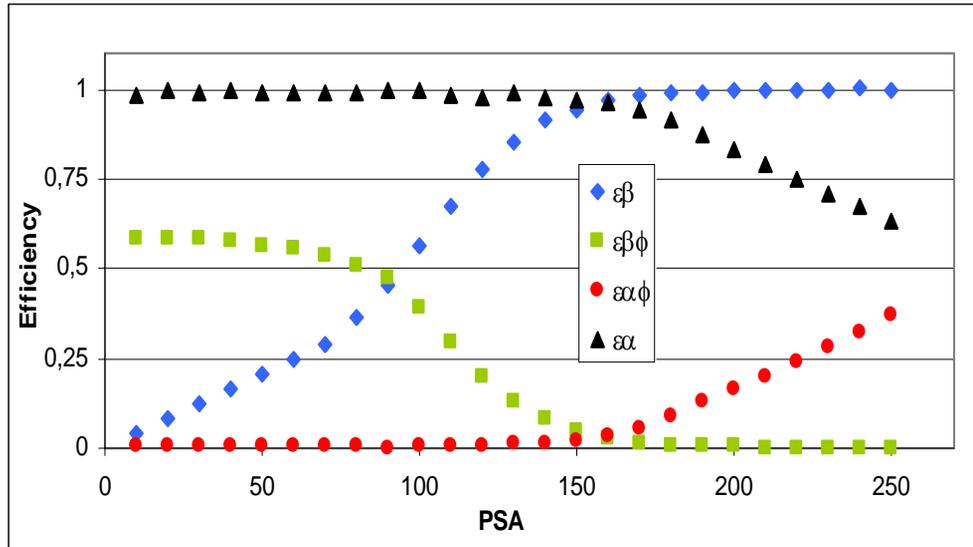
- Carbonates et Sulfates interfèrent lorsque présents en fortes concentrations (e.g. carbonate > 2000 ppm)
- interférence accentuée par concentrations importantes de Ca (350 ppm)
 - Teneur moyenne en carbonates dans les eaux de consommation < 1000 ppm
 - Teneur en sulfates restreinte à 240 ppm (Directive Eaux de Consommation 98/83/EC)

Approche Résine

- Extraction pratiquement quantitative
 - Actinides et Ra
 - pH 2 (commun)
 - 30 min temps d'agitation
- 60 échantillons de compositions différentes
 - Rendement chimique (moyenne): 0,9
 - Reproductibilité $s_R = 5 \%$ (k=1)
 - Répétabilité $s_r = 5 \%$ (k=1)
- Interférences
 - Ca, Fe(III), carbonates et sulfates n'interfèrent pas
(excepté lorsque présents en teneurs supérieures à celles autorisées pour des eaux de consommation)
 - Pas d'interférence de K
- Approche résine adaptée

Comptage SL

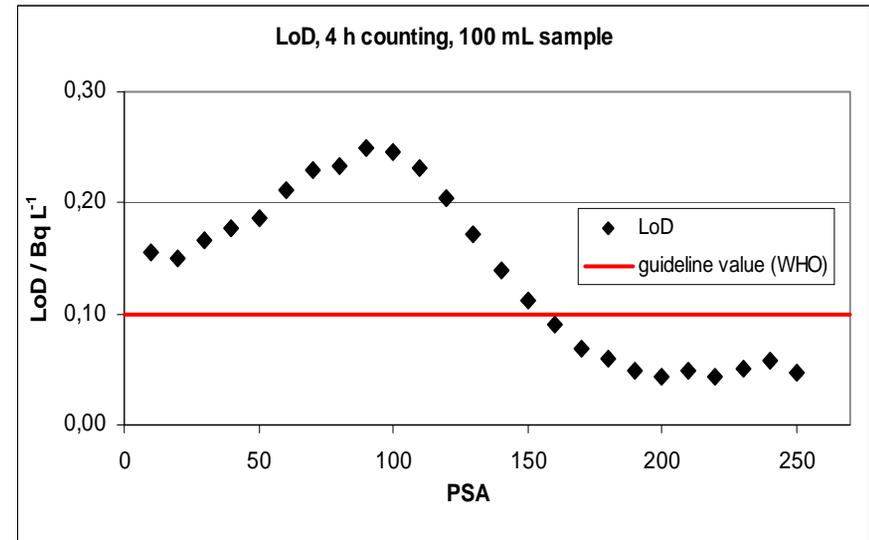
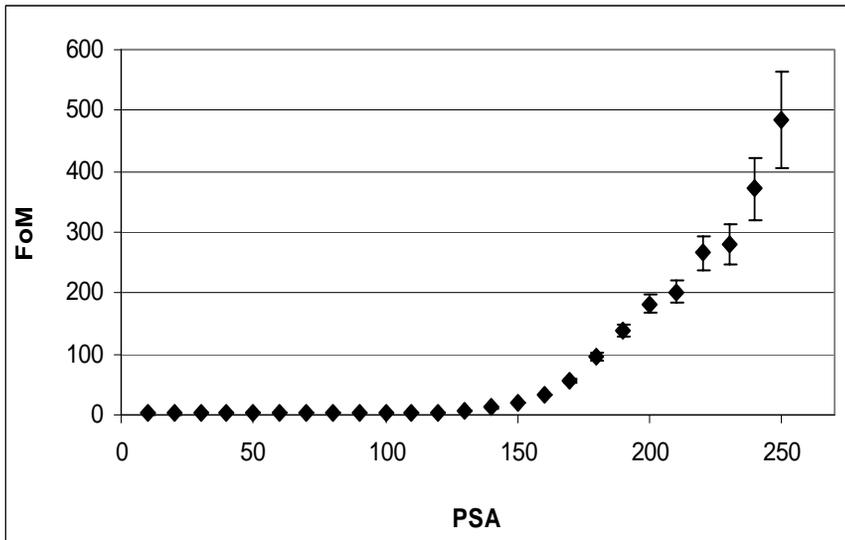
- Discrimination α -/ β en comptage SL (1220 Quantulus)
- 18 mL UltimaGold AB, Résine sèche et filtre (Am-241, Sr-90)
- Bonne reproductibilité des échantillons, valeur SQP(E) (800 +/- 10)



- Valeurs PSA élevées (>200) mieux adaptées
 - Faible β -spill-over
 - Efficacité de détection α élevée (60 - 80 %)

Comptage SL

➤ Valeurs PSA élevées (>200) plus adaptées



- Valeurs FoM ($\epsilon_{\alpha}^2 / \epsilon_{\beta f}$) > 100
- Limites de détection satisfaisantes
 - 40 mBq L⁻¹ (< 4 h, 100 mL d'échantillon)
 - 90 mBq L⁻¹ (< 90 min, 100 mL d'échantillon)

Calculs

$$c_{A_\alpha} = \frac{R_\alpha - \left(\frac{\varepsilon_{\beta f} R_\beta}{\varepsilon_\beta} \right)}{\left(\varepsilon_\alpha - \left(\frac{\varepsilon_{\beta f} \varepsilon_{\alpha f}}{\varepsilon_\beta} \right) \right) \cdot V \cdot 60 \cdot R}$$

Gleichung 1: Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration, α - β -LSC in Bq.L⁻¹

$$\frac{U_{c_{A_\alpha}}}{c_{A_\alpha}} = k \cdot \sqrt{\left[\frac{\sqrt{sR_\alpha^2 + \left(\frac{s\varepsilon_{\beta f} + s\varepsilon_\beta + sR_\beta}{\varepsilon_{\beta f} + \varepsilon_\beta + R_\beta} \right) \cdot \frac{\varepsilon_{\beta f} R_\beta}{\varepsilon_\beta}}}{\left(R_\alpha - \left(\frac{\varepsilon_{\beta f} R_\beta}{\varepsilon_\beta} \right) \right)} \right]^2 + \left[\frac{\sqrt{s\varepsilon_\alpha^2 + \left(\frac{s\varepsilon_{\beta f} + s\varepsilon_\beta + s\varepsilon_{\alpha f}}{\varepsilon_{\beta f} + \varepsilon_\beta + \varepsilon_{\alpha f}} \right) \cdot \frac{\varepsilon_{\beta f} \varepsilon_{\alpha f}}{\varepsilon_\beta}}}{\left(\varepsilon_\alpha - \left(\frac{\varepsilon_{\beta f} \varepsilon_{\alpha f}}{\varepsilon_\beta} \right) \right)} \right]^2 + \left(\frac{u_V}{V} \right)^2 + \left(\frac{s_R}{R} \right)^2 \right]}$$

Gleichung 2: Unsicherheit Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration, α - β -LSC in Bq.L⁻¹

$$c_{\min}^* = \left(k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\left(\varepsilon_{\beta f} R_\beta + R_{\alpha,0} \right) \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)} + \frac{1}{4} (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right) \right)$$

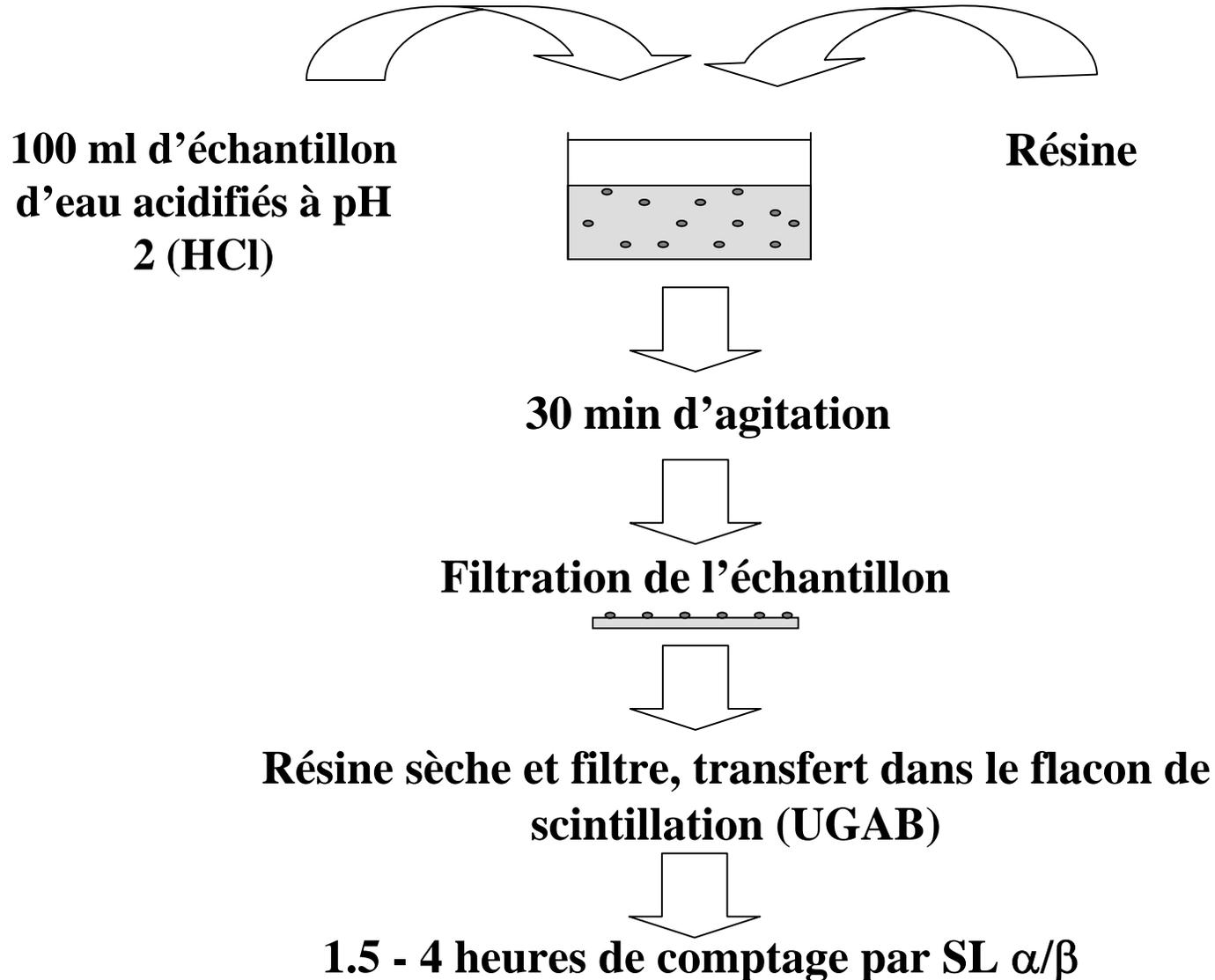
Gleichung 3: Erkennungsgrenze c_{\min}^* Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration, α - β -LSC in Bq.L⁻¹

$$c_{\min} = \frac{1}{\varepsilon_\alpha \cdot V \cdot 60 \cdot R} \left((k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \sqrt{\left(\varepsilon_{\beta f} R_\beta + R_{\alpha,0} \right) \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)} + \frac{1}{4} (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right) \right)$$

Gleichung 4: Nachweisgrenze c_{\min} Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration, α - β -LSC in Bq.L⁻¹

ε_α : Korrekt klassifizierte α -particles; $\varepsilon_{\alpha f}$: Inkorrekt klassifizierte α -particles; ε_β : Korrekt klassifizierte β -particles; $\varepsilon_{\beta f}$: Inkorrekt klassifizierte; Z_α / Z_β : Alpha/Beta-Fenster netto Zählrate; $k_{1-\alpha}$ and $k_{1-\beta}$: Quantile der Normalverteilung (3,0 und 1,645), Z_0 : Untergrundzählrate, t_0 and t_m : Messzeit Untergrund/Probe.

Protocole alpha global



Echantillons réels

table 1: determined and reference values, gross-alpha determination, real samples

Probe	reference value / Bq L ⁻¹	determined value / Bq L ⁻¹	d/r / %
Marburg	404 +/- 11 ⁺	408 +/- 18	100,9 +/- 4,5 %
Dueseldorf	414 +/- 11 ⁺	408 +/- 19	98,6 +/- 4,5 %
Kaiserquelle Aachen	401 +/- 11 ⁺	391 +/- 18	97,5 +/- 4,4 %
BfS 3/03 MW	4,32 +/- 0,11 [*]	3,94 +/- 0,14	91,2 +/- 4,0 %
BfS 3/03 RW	7,72 +/- 0,27 [*]	7,16 +/- 0,39	92,7 +/- 4,4 %

+ TracerMix-activity added

* obtained using established evaporation protocol

- Bons rendements pour les échantillons d'eau de consommation tracés
- Bon accord entre les résultats de CSL et ceux d'évaporation sur coupelle

Conclusions

- Fixation satisfaisante des actinides; les fortes concentrations de Ca n'interfèrent pas
- La résine montre une grande affinité pour Ra (> 95%) pour de faibles concentrations de Ca; pour de fortes concentrations en Ca (200 ppm) la rétention de Ra est > 90 %
- Fe(III), carbonates et sulfates n'interfèrent pas
(excepté s'ils sont présents à des concentrations supérieures aux seuils autorisés dans les eaux de consommation)
- Discrimination directe α -/ β de la résine sèche en comptage SL
 - Bonne reproductibilité du SQP(E)
 - LD = 40 mBq/L après 4h de comptage
 - LD = 90 mBq/L après 90 min de comptage
- Bonne précision
- Résultats rapides
- 1^{er} test sur échantillons réels montre de bons résultats

Perspectives

- Optimisation des conditions de comptage en SL
- Evaluations supplémentaires avec intercomparaisons/échantillons de référence
- Intercomparaison CETAMA
 - Comparaison résine/évaporation sur coupelle
 - Eau minérale
- Eau de mer