

Validation de méthode pour la détermination de Ra-226

UGM05 -04/11/05 - Rennes

Plan

- **Choix de la méthode**
- **Description de la méthode**
- **Points critiques**
- **Equipement**
- **MOP**
- **Principe de la validation incluant les critères s'acceptation**
- **Résultats et données de performance**
- **Conclusions**

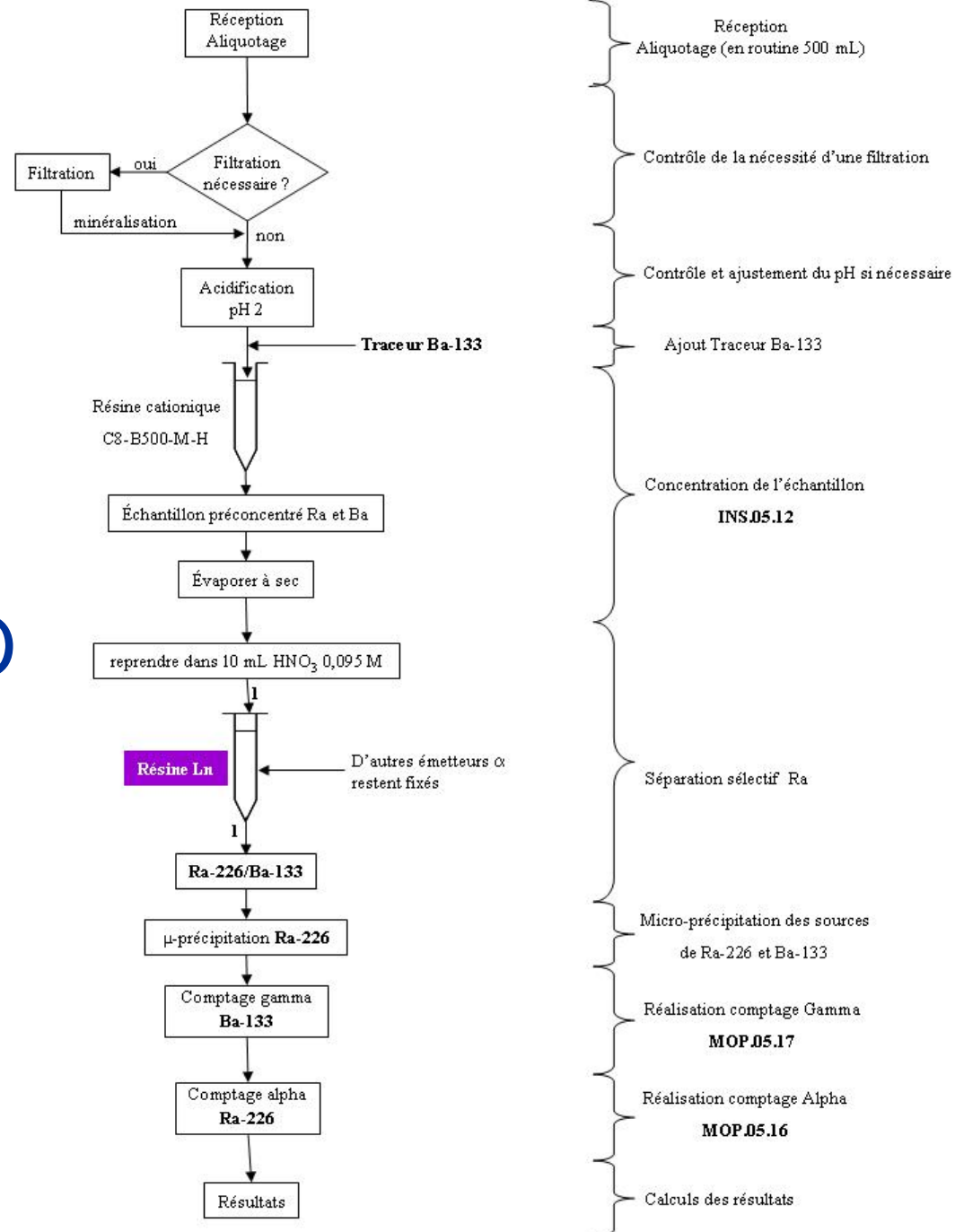
Choix de la méthode

- **Méthodes normatives:**
 - Description succincte
 - Pour et contre des méthodes
 - Par rapport aux « contre », choix d'une autre méthode
- **Résumé des critères que la méthode doit satisfaire**
- **Littérature**

Description de la méthode (RAW03)

- Résumé du MOP
- Information sur l'étalonnage
- Constat sur le fait que la méthode satisfait les critères d'acceptation

Description de la Méthode (RAWO3 – Sans Ra-228)



Points critiques

- Points à considérer en sus des données de performance

- IEX

- Précision
- Interférence Ca

- Résine Ln

- Précision
- Interférences
- Sélectivité

- Micro-précipitation

- Précision
- Interférence Ca
- Linéarité
- Comportement de U

- Méthode

- Equivalence de Ba et Ra

- **Equipement**
 - Types et nombre d'équipements de comptage utilisés
 - Logiciels utilisés
 - Pas d'information sur l'étalonnage requis
- **Référence du MOP dans le SQ**

Principe de Validation

- Pas de règle, mais des recommandations
- Critères d'acceptation:
 - Justesse/Biais
 - Précision
 - Linéarité et domaine de travail
 - Limite de détection/Limite de quantification
 - Rendement chimique
 - Incertitude globale
 - Sélectivité
 - Robustesse
 - Interférences

$$t = \frac{|c_{A,determiné} - c_{A,reference}|}{\sqrt{Uc_{A,reference}^2 + Uc_{A,determine}^2}}$$

Valeur t [correspond à E_n - ISO/IEC Guide 43-1]

t ≤ 1 : pas de biais significatif, résultat accepté comme juste

t > 1 : biais significatif, résultat non accepté

Echantillons	Référence (Bq/L)	Uc Référence (Bq/L)	Activité exp. (Bq/L)	Uc Activité exp. (Bq/L)	Valeur t
Ra 1a	2.18E-01	2.84E-03	2.23E-01	2.16E-02	0,1
Ra 1b	2.17E-01	2.83E-03	2.11E-01	2.06E-02	0,1
Ra 2a	1.07E+00	9.36E-03	1.21E+00	1.11E-01	0,6
Ra 2b	1.05E+00	9.26E-03	1.10E+00	1.02E-01	0,2
Ra 3a	2.13E+00	1.84E-02	2.33E+00	2.25E-01	0,4
Ra 3b	2.13E+00	1.83E-02	2.27E+00	2.10E-01	0,3
Ra 4a	1.58E-01	1.65E-03	1.84E-01	1.82E-02	0,7
Ra 4b	1.56E-01	1.64E-03	1.65E-01	1.62E-02	0,3
Ra 5a	7.60E-01	3.50E-03	8.51E-01	7.64E-02	0,6
Ra 5b	7.34E-01	3.40E-03	7.81E-01	7.05E-02	0,3
Ra 6b	1.50E+00	6.43E-03	1.61E+00	1.42E-01	0,4
IRSN 73 SH 300	4.37E-01	1.85E-02	4.87E-01	5.33E-02	0,4
IRSN 73 SH 300	4.37E-01	1.85E-02	4.43E-01	9.02E-02	0,0

- **Répétabilité (s_r) et Reproductibilité (s_R)**

s_r et $s_R \leq 15$ % : Précision acceptable

s_r et/ou $s_R > 15$ % : Précision inacceptable

Critères basés sur “Recommendations of the D.19 committee of the ASTM” (e.g. “Standard Test Method for Lead-210 in water”)

- **Répétabilité (N=5) s_r : 12%**

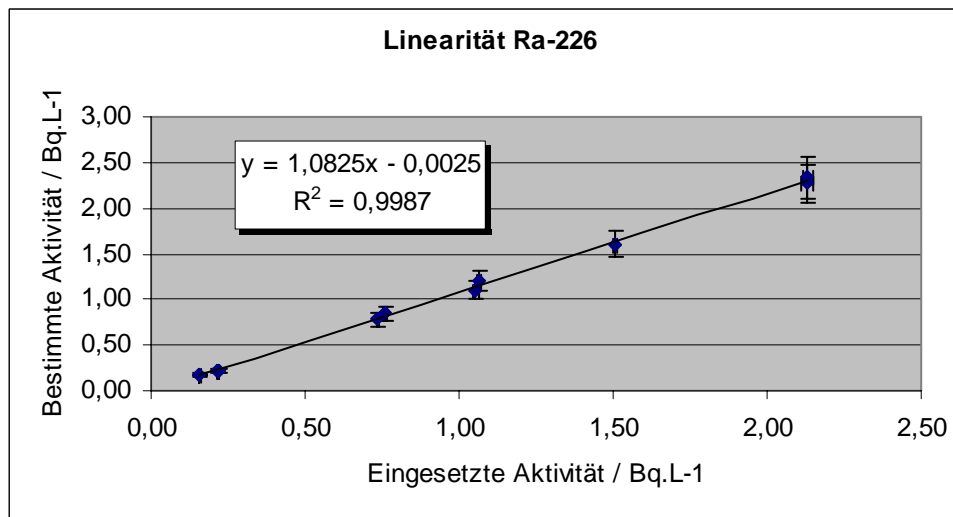
- **Reproductibilité (N=5) s_R : 11 %**

Linéarité et domaine de travail

■ R^2 (Coefficient de Corrélation)

$R^2 \geq 0,995$: Linéarité acceptée

$R^2 < 0,995$: Méthode non linéaire



Domaine de travail: LD à 2,5 Bq.L⁻¹

Limite de détection

- Régulation: 40 mBq.L⁻¹
- Calculé suivant NF M60-804-2

$$LD_{CA} = \frac{2 \times 2 \times (1 + \sqrt{[1 + 2N_0]})}{R_C \times \eta \times t_N \times V}$$

Limite de détection LD_{CA} (Bq/L)

De l'ordre de 1 mBq/L

(temps de comptage: 60.000 s)

Limite de quantification

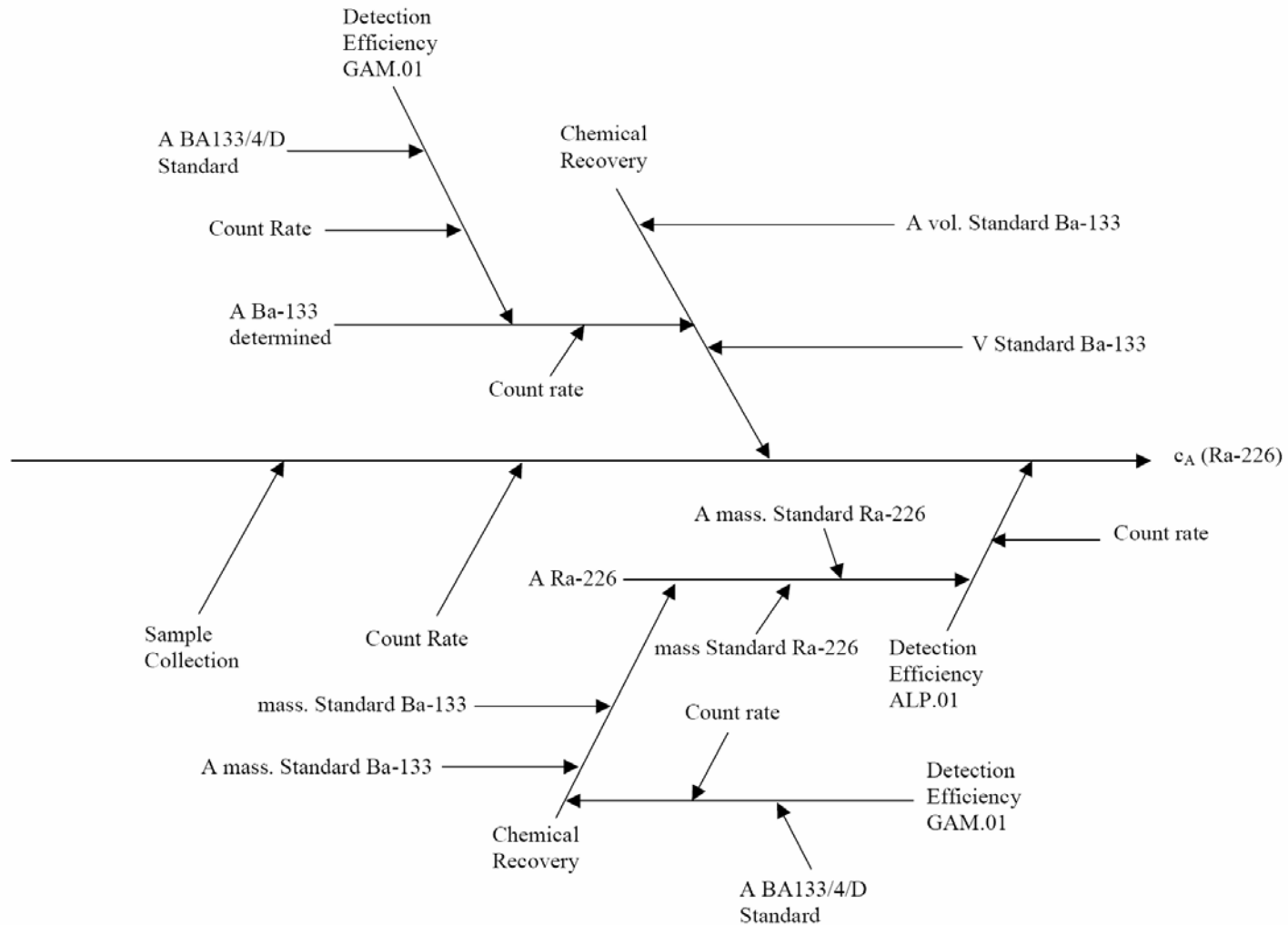
(Précision 10%, k=1) = 72 mBq/L

Echantillon	LD (Bq/L)
Ra 1a	9.39E-04
Ra 1b	9.55E-04
Ra 2a	1.16E-03
Ra 2b	1.04E-03
Ra 3a	1.26E-03
Ra 3b	1.10E-03
Ra 4a	1.11E-03
Ra 4b	1.03E-03
Ra 5a	1.04E-03
Ra 5b	1.16E-03
Ra 6a	1.10E-03

- Pas d'obligation
- Critère Interne: doit permettre d'atteindre les LD souhaitées
 - Rendement chimique > 50 %
 - Dépendant de la matrice/charge saline

Echantillon	Récupération Ba-133	Uc R (k=1)
Ra 1a	0,829	0,048
Ra 1b	0,785	0,048
Ra 2a	0,688	0,042
Ra 2b	0,731	0,047
Ra 3a	0,616	0,042
Ra 3b	0,680	0,044
Ra 4a	0,714	0,040
Ra 4b	0,737	0,042
Ra 5a	0,749	0,042
Ra 5b	0,647	0,038
Ra 6a	0,685	0,040

Incertitude globale



Incertitude globale

Echantillon

Test

cA(Ra-226) en Bq.L-1												
Contributor	Type	Value	unit	uncertainty	unit	Conversion facto	Standard uncerta	rel. Stand Uncerta	Sensitivity factor	ci2*ui2	Contribution to Sc	Remark
V	Sample collection	0,5	L	0,005	L	1	0,005	1,00E-02	-9,00E-02	2,02E-07	0,9	min. requir. of sample taking precision - overest.
NN	Count rate (Netts	264	counts	16,24807681	counts	1	16,24807681	6,15E-02	1,70E-04	7,67E-06	33,4	Calculated by Genie2000
R	Chemical Recove	7,680E-01		4,417E-02		1	0,044168976	5,75E-02	-5,86E-02	6,69E-06	29,2	Determined via Gammapectrometry
n	Detection Efficien	0,2547		0,0164		1	0,0164	6,44E-02	-1,77E-01	8,39E-06	36,6	Calculated by Genie2000
Somme ci2*ui2 :										2,30E-05		
cA	Determined activity	4,499E-02	Bq.L-1									
Uc(cA)	enl. combined uncertainty (k=2)	9,581E-03	Bq.L-1									
rUc(cA)	rel. Enl. comb. Uncertainty (k=2)	21,30 %										
cA = NN/(V*RC*n*60000)												
$Uc(cA) = 2 * cA * [(u(V)/V)^2 + ((N0 + NE)/(NE - N0))^2 + (uc(RC)/RC)^2 + (uc(n)/n)^2]^{1/2}$												
$rUc(cA) = (Uc(cA)/cA) * 100$												

Chemical Recovery RC												
Contributor	Type	Value	unit	uncertainty	unit	Conversion facto	Standard uncerta	rel. Stand Uncerta	Sensitivity factor	ci2*ui2	Contribution to Sc	Remark
cA(Ba-133)	activity concentra	3,906E+00	Bq.mL-1	3,030E-02	Bq.mL-1	1	0,030302903	7,76E-03	-1,97E-01	3,55E-05	1,8	Dilution of certified standard solution
V(Ba-133)	Volume Ba-133 s	1	mL	0,006	mL	1	0,006	6,00E-03	-7,68E-01	2,12E-05	1,1	Conformity criteria of ISO 8655 - overestimation
A(Ba-133)	Ba-133 activity of uc	3,00	Bq	0,17	Bq.mL-1	1	0,17	5,67E-02	2,56E-01	1,89E-03	97,1	Calculated by Genie2000
Somme ci2*ui2 :										1,95E-03		
RC	Chemical Recovery	7,680E-01										
Uc(RC)	enl. combined uncertainty (k=2)	8,834E-02										
rUc(RC)	rel. Enl. comb. Uncertainty (k=2)	11,50 %										
RC = A(Ba-133)/(V(Ba-133)*cA(Ba-133))												
$Uc(RC) = 2 * RC * [(u(V(Ba-133))/V(Ba-133))^2 + (uc(A(Ba-133))/A(Ba-133))^2 + (uc(cA(Ba-133))/cA(Ba-133))^2]^{1/2}$												
$rUc(RC) = (Uc(RC)/RC) * 100$												

Incertitude globale

$$U_c(c_A(\text{Ra}-226)) = 2 \times c_A \times \sqrt{\left[\frac{(N_0 + N_E)}{(N_E - N_0)^2} \right]^2 + \left(\frac{u(V)}{V} \right)^2 + \left(\frac{u_c(R_C)}{R_C} \right)^2 + \left(\frac{u_c(\eta)}{\eta} \right)^2}$$

Unsicherheit $U_C(c_A(\text{Ra}-226))$, $k=2$

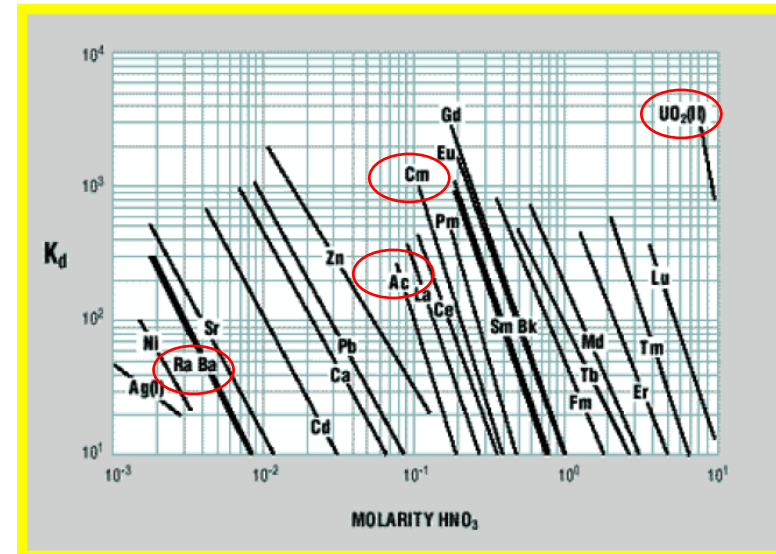
$$u_c(R_C) = R_C \times \sqrt{\left(\frac{u_c(c_A(\text{Ba}-133))}{c_A(\text{Ba}-133)} \right)^2 + \left(\frac{u(V(\text{Ba}-133))}{V_{\text{Ba}-133}} \right)^2 + \left(\frac{u_c(A(\text{Ba}-133))}{A_{\text{Ba}-133}} \right)^2}$$

Unsicherheit $u_C(R_G)$, $k=1$

- Spectrométrie Gamma: énergie des raies de Ba-133 (81, 303 et 356 keV)
- Spectrométrie Alpha:
énergie de la raie de Ra-226
 - Contrôle (4784 keV)
- Résine Ln:
 - Extraction
- Micro-précipitation
 - Comportement de U

Figure 1

Uptake of Various Elements by Ln Resin



Horwitz, et. al (1975)

Sélectivité

- **Facteurs de décontamination (Df):**

- Plus important: U-234 ($E_{\alpha} = 4722,6$ et 4774.9 keV)
- Df(U/Pu): forts Dfs même avec 300 ppm Ca
- Elution de Am possible pour des concentrations en Ca importantes
- Contrôle du spectre
- Df (Th) > 100
- A déterminer: Df (Np)

Conditions	Elément	Df
0 ppm Ca (Echantillon 500 mL)	Am	391
	Pu	> 60
	U-app	> 200
150 ppm Ca (Echantillon 500 mL)	Am	23
	Pu	> 60
	U-app	> 200
300 ppm Ca (Echantillon 500 mL)	Am	3
	Pu	> 60
	U-app	> 200

Sélectivité

- Détermination de Ra-226 en présence de 0.5 Bq U (5 échantillons)
 - Valeurs t < 1
- Détermination de Ra-226 en présence de 2.48 +/- 0.29 Bq.L⁻¹ U-234

Echantillons	Référence (Bq/L)	Uc Référence (Bq/L)	Activité exp. (Bq/L)	Uc Activité exp. (Bq/L)	Valeur t
IRSN 73 SH 300	4.37E-01	1.85E-02	4.87E-01	5.33E-02	0,4
IRSN 73 SH 300	4.37E-01	1.85E-02	4.43E-01	9.02E-02	0,0

- Robustesse: $s_R \cong s_r$
- Interférence de Ca - IEX

[Ca]	Récupération Ra	SD	SD (%)
100 ppm	0,858	0,017	1,9
200 ppm	0,803	0,050	6,2
300ppm	0,854	0,007	0,8

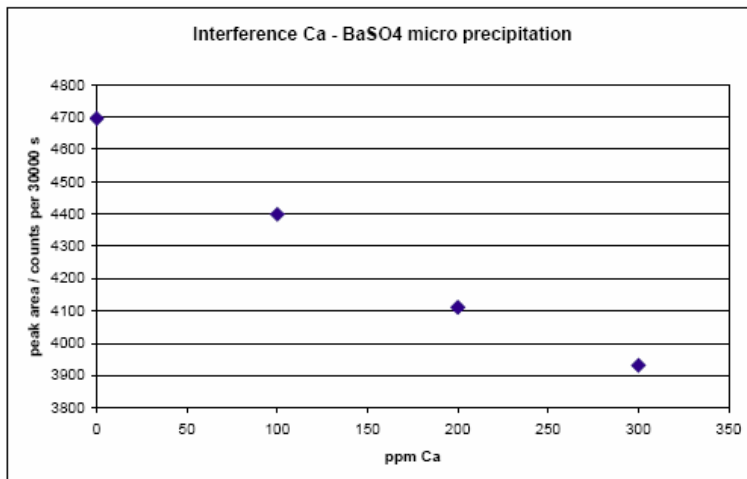
Interférence Ca – détermination par chromatographie d'extraction ionique

- Interférence de Ca et U – Résine Ln
 - Df(Am) faible en présence de fortes concentrations de Ca
 - Détermination de Ra-226 juste même en présence de 2.5 Bq.L⁻¹ U-234

■ Interférence avec Ca – Micro-précipitation

- Diminution du rendement en présence de fortes concentrations de Ca
- Peu d'impact sur la résolution

[Ca]	FWTM (keV)	SD	Comp. 0 ppm Ca
0 ppm	139	24	/
100 ppm	141	8	1,01
200 ppm	132	8	0,95
300 ppm	141	16	1,01



[Ca]	FWHM (keV)	SD	Comp. 0 ppm Ca
0 ppm	62	6	/
100 ppm	60	1	0,97
200 ppm	56	17	0,91
300 ppm	64	1	1,04

Conclusions

- **Choix et validation d'une méthode non-normative**
- **Détermination des données de performance**
- **Incertitude globale**
- **Remplie les critères d'acceptation internes ⇒
Méthode validée**
- **Dossier de Validation examiné par deux
auditeurs externes et accepté pour audit**