

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



EVOLUTION DES METHODES DE MESURE EN ROUTINE ET EN INTERVENTION

SFRP | Xavier MILLOT SACLAY/LBM

6 OCTOBRE 2015

www.cea.fr

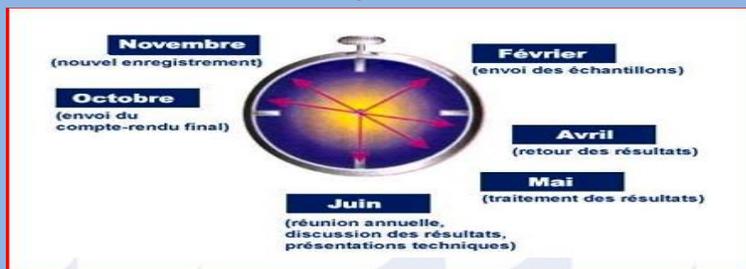
- 1. Introduction
- 2. Les évolutions des méthodes
- 3. Les résultats des intercomparaisons
- 4. Les mesures rapides
- 5. Conclusion

PROCORAD

Association pour la Promotion du Contrôle de Qualité des Analyses de Biologie Médicale en Radiotoxicologie
Reconnu par le Comité français d'accréditation (COFRAC) comme organisateur d'évaluations externes de la qualité.

Procorad propose un circuit international d'intercomparisons en radiotoxicologie

Calendrier des intercomparisons



Intercomparisons proposées

Radionucléides	Matrice	Nombre	Niveaux
Tritium (HTO)	Urines	5	< 10000 Bq/L
Tritium (OBT)	Urines	1	
¹⁴ C	Urines	5	0 – 3000 Bq/L
³⁵ S	Urines	3	0 – 1000 Bq/L
⁹⁰ Sr	Urines	3	10 Bq/L
Emetteur X ou γ	Urines	3	< 20 Bq/L
Uranium	Urines	3	< 50 µg/L
Actinides	Urines	3	< 1,25 Bq/L
Solution Pu	Solution	1	10 – 100 Bq/L
Actinides	Cendres de selles	3	< 0.5 Bq/échantillon
²¹⁰ Po	Urines	1	< 0.25 Bq/L
Surprise	Urines	1	α < 0.4 Bq/L β < 70000 Bq/L 90Sr < 10 Bq/L γ/X < 1000 Bq/L
Spectre alpha	spectres	3	

Les laboratoires organisateurs :

LABM	Responsable	Radionucléides
CEA Grenoble	V. Mossuz	¹⁴ C et ³⁵ S
AREVA NC La Hague	B. Peleau P. Correze	Actinides (Cendres de matières fécales) et spectre alpha
CEA Cadarache	R. Fottorino	Emetteurs X et/ou γ
CEA Valduc	M. Tricotti	Tritium
CEA Marcoule	G. Lecoix	U et actinides (urines)
CEA Saclay	X. Millot	²¹⁰ Po et surprise
CEA Fontenay-aux-Roses	C. Periou	⁹⁰ Sr

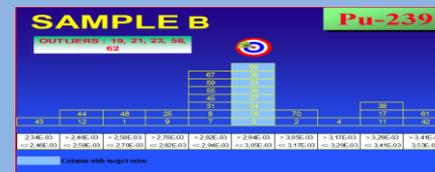
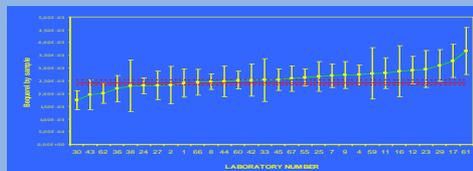
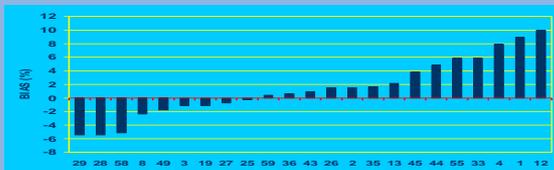
Participants



Quelques chiffres:

- 132 membres
- 69 laboratoires
- 21 pays
- 32 types d'échantillons
- 11 circuits
- 7 organisateurs
- 1100 échantillons
- 1 réunion annuelle

Traitement statistique des résultats - anonymat



- 1. Introduction
- 2. Les évolutions des méthodes
- 3. Les résultats des intercomparaisons
- 4. Les mesures rapides
- 5. Conclusion

Méthodes examinées:

- Uranium
- Uranium pondéral
- Transuraniens
- Polonium 210
- Strontium 90
- Tritium
- Isotopes gamma



MESURE DE L'URANIUM

METHODE:

• Traceur:

2003: ^{232}U : 92 %, ^{233}U : 8 %

2015: ^{232}U : 93 %, ^{233}U : 7 %

• Minéralisation

2003: voie humide: 77 %, Voie sèche: 4 %, Micro-ondes: 4 % Mixte: 4 %

2015: voie humide: 53 %, Voie sèche: 12 %, Micro-ondes: 35 %

• Chromatographies

2003: Echange ions: 56 % Chromatographie Extraction : 35 %

Chromatographie liquide liquide: 9 %

2015: Echange ions: 23 % Chromatographie Extraction : 64 %

Chromatographie liquide liquide: 3 %, Echange d'ions / Chromatographie
Extraction: 10 %

MESURE DE L'URANIUM

METHODE:

- **Préparation des sources**

2003: Electrodéposition: 46 %, Co-précipitation: 54 %

2015: Electrodéposition: 56 %, Co-précipitation: 44 %

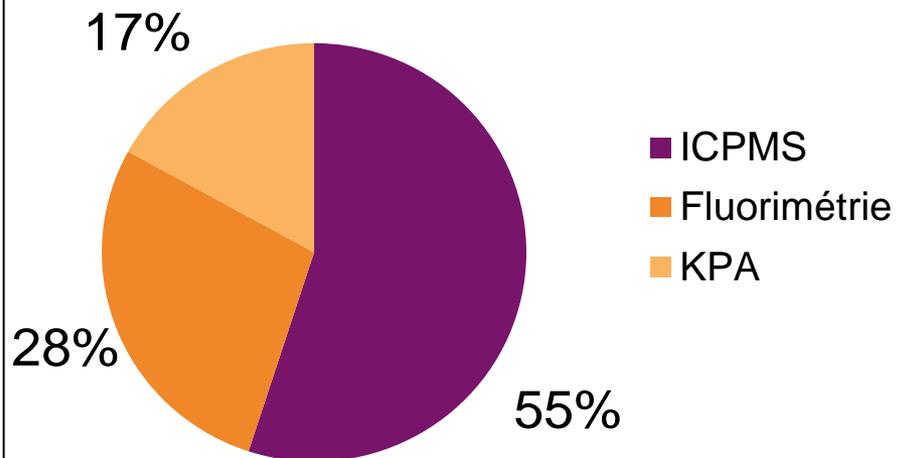
- **Mesure physique**

2003: Absence d'information

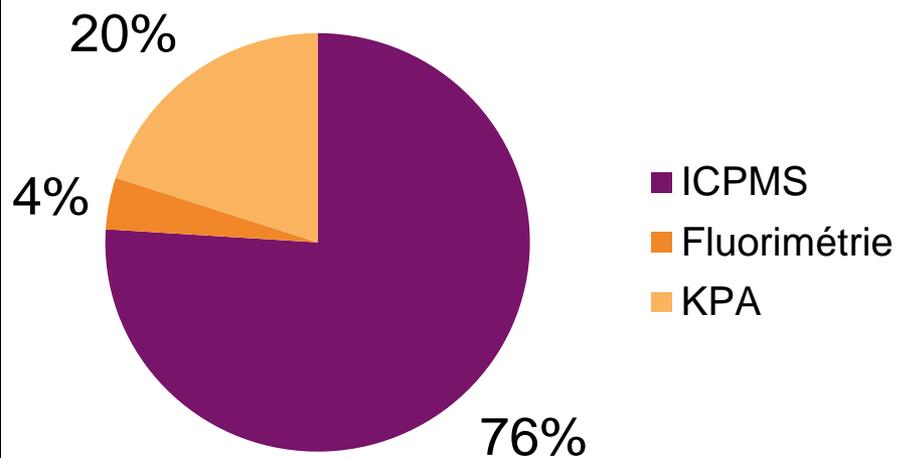
2015: Spectrométrie alpha: 94 %, ICPMS: 4 %, Autre: 2 %

MESURE DE L'URANIUM PONDERAL

2003



2015



MESURE DES TRANSURANIENS

METHODE:

• Traceur:

2003: données difficilement exploitables

2015: ^{242}Pu : 97 %

2015: ^{243}Am : 95 %

• Minéralisation

2003: voie humide: 64 % Voie sèche: 20 % Micro-ondes: 16 %

2015: voie humide: 63 % Voie sèche: 11 % Micro-ondes: 26 %

• Chromatographies

2003: Echange ions: 56 % Chromatographie Extraction : 35 %

Chromatographie liquide liquide: 9 %

2015: Echange ions: 13 % Chromatographie Extraction : 50 %

Echange ions / Chromatographie Extraction: 29 %, Chromatographie Extraction / Chromatographie liquide liquide: 5 %, cerium fluoride: 3 %

MESURE DES TRANSURANIENS

METHODE:

- **Préparation des sources**

2003: Electrodéposition: 46 %, Co-précipitation: 54 %

2015: Electrodéposition: 52 %, Co-précipitation: 43 %, Autre: 5 %

- **Mesure physique**

2003: Détecteur silicium: 100 %

2015: Détecteur silicium: 94 %, ICPMS: 3 %, TIMS: 3 %

MESURE DU POLONIUM

2008: Sr spec: 60 %

2015: Sr spec: 0 %

Technique without separation

- 250 ml of urine
- Ascorbic acid, HCl 6N 20 ml
- Deposit for 6 hours onto the silver disc using a stirring hotplate at a temperature of 90 °C

Column separation technique

- 200 mL of urine.
- Evaporation almost to dryness
- HNO₃. Evaporation almost to dryness (<95 °C).
- HCl. Evaporation almost to dryness (2X) (<95 °C)
- Loading the Sr spec resin (HCl 2M)
- Column elution (HNO₃ 6M)
- Evaporation almost to dryness (<95°C)
- HCl conc, 10 ml, Evaporation almost to dryness (<95°C)
- Residue dissolution (HCl 0,1 M)
- Ascorbic acid addition
- Deposit over night onto the silver disc using a stirring hotplate at a temperature of 85°C

EVOLUTION DES METHODES

MESURE DU STRONTIUM 90

•Traceur: 2003: 5 % 2015: 3 %

•Précipitation:

2003: Oxalates: 50 % Phosphates: 41 % Sulfates/Carbonates: 9 %
 2015: Oxalates: 36 % Phosphates: 52 % Sulfates/Carbonates: 12 %

•Chromatographie:

2003: Sr spec: 68 % DEHP: 13 % Dowex: 6 % Special: 13 %
 2015: Sr spec: 88 % DEHP: 4 % Dowex: 4 % Special: 4 %

•Isotope mesuré

2003: ^{90}Sr : 43 % ^{90}Y : 33 % $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$: 24 %
 2015: ^{90}Sr : 40 % ^{90}Y : 37 % $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$: 23 %

•Methode de comptage:

•2003: beta global: 68 % LSC: 24 % Mixte: 24 %
 •2015: beta global: 32 % LSC: 57 % Cerenkov: 11 %

MESURE DU TRITIUM

Données 2003: absence d'informations

Données 2015

•Ajouts dosés: Sans: 80 %
Avec: 20 %

Liquide scintillant: Ultimagold: 74 %
•Instagel, Goldstar, Hisafe: 26 %

•Volume échantillon: 0.5 à 10 ml, 1 ml: 55 %,

Volume scintillant: 4 à 19 ml, 10 ml: 31 %
•15 ml: 19 %

•Durée de comptage: 1 mn à >100 mn, >100 mn: 30 %

MESURE EN SPECTROMETRIE GAMMA

•Volume:

2003: 50-150 ml: 7 % 151-300 ml: 14 % 301-500 ml: 75 % >500 ml: 4 %

2015: 50-150 ml: 13 % 151-300 ml: 26 % 301-500 ml: 56 % >500 ml: 5 %

•Etalonnage:

2003: Mix gamma: 95 % ^{152}Eu : 5 %

2015: Mix gamma: 92 % ^{152}Eu : 6 % Labsocs: 2 %

•Détecteur:

2003: HpGe: 100 %

2015: HpGe N: 35 %, HpGe P: 37 %, BeGe: 16 %, X TRA: 12 %

Autres actions des laboratoires:

- Analyse des techniques ayant donné les meilleurs résultats en terme d'exactitude et d'incertitude. Adoption des meilleures techniques.
- Uranium: qualité de la déconvolution de l' ^{235}U .
- Polonium: durée de stabilisation du traceur dans la matrice biologique.
- Spectrométrie gamma: qualité de l'étalonnage dans la zone des basses énergies.

Les méthodes des laboratoires évoluent.

- 1. Introduction
- 2. Les évolutions des méthodes
- **3. Les résultats des intercomparaisons**
- 5. Les mesures rapides
- 6. Conclusion

Plutonium, Américium

PROCORAD 2003	A ²³⁸Pu	A ²⁴¹Am
Valeur référence (mBq/Ech)	6,52	7,19
Biais (%)	7,8%	-2,8%
Coefficient de variation (%)	10,8%	12,8%
Incertitude (%)	15,3%	18,3%
PROCORAD 2013		
Valeur référence (mBq/Ech)	4,29	10,6
Biais (%)	0,9%	-1,6%
Coefficient de variation (%)	10,0%	10,1%
Incertitude (%)	17,9%	14,8%

Justesse

Uranium spectrométrie alpha

PROCORAD 2003	A ²³⁴U	A ²³⁵U	A ²³⁸U
Valeur référence (mBq/Ech)	101	6	99,4
Biais (%)	-2,3%	-23,4%	1,2%
Coefficient de variation (%)	9,3%	20,3%	7,6%
Incertitude (%)	11,6%	18,3%	11,2%
PROCORAD 2013			
Valeur référence (mBq/Ech)	176	8,2	182
Biais (%)	-2,5%	1,9%	-3,1%
Coefficient de variation (%)	9,0%	18,6%	8,5%
Incertitude (%)	11,5%	20,1%	10,8%

Justesse

Uranium concentration massique

PROCORAD 2003	A 238U
Valeur référence (µg/ech)	8,8
Biais (%)	-3,7%
Coefficient de variation (%)	6,9%
Incertitude (%)	7,4%

PROCORAD 2013	A 238U	B 235 U
Valeur référence (µg/ech)	14,1	0,02
Biais (%)	-4,2%	0,6%
Coefficient de variation (%)	9,1%	15,8%
Incertitude (%)	8,8%	9,8%

Accès à l'²³⁵U

210 Polonium

PROCORAD 2008	
Valeur référence (mBq/l)	264
Biais (%)	-10,4%
Coefficient de variation (%)	14,8%
Incertitude (%)	11,2%
PROCORAD 2015	
Valeur référence (mBq/l)	517
Biais (%)	-0,2%
Coefficient de variation (%)	9,8%
Incertitude (%)	13,2%

Justesse

Strontium 90

PROCORAD 2003	A ⁹⁰Sr
Valeur référence (Bq)	4,65
Biais (%)	-4,9%
Coefficient de variation (%)	10,7%
Incertitude (%)	10,1%
PROCORAD 2013	A ⁹⁰Sr
Valeur référence (Bq)	5,08
Biais (%)	-6,4%
Coefficient de variation (%)	12,3%
Incertitude (%)	10,2%

Impact non décelable

TRITIUM

PROCORAD 2003	2003 B	2003 C	2003 E
Valeur référence (Bq)	1330	6670	4400
Biais (%)	-2,7%	-5,6%	-1,7%
Coefficient de variation (%)	11,3%	7,3%	8,5%
Incertitude (%)	9,2%	6,1%	6,3%
PROCORAD 2013	2013 B	2013 C	2013 E
Valeur référence (Bq)	722	7220	4510
Biais (%)	-2,6%	-0,8%	1,3%
Coefficient de variation (%)	8,1%	5,2%	4,7%
Incertitude (%)	13,0%	8,3%	8,5%

Impact non décelable

Spectrométrie gamma

PROCORAD 2003	C 129I
Valeur référence (Bq)	5,34
Biais (%)	29,2%
Coefficient de variation (%)	40,9%
Incertitude (%)	22,3%
PROCORAD 2013	C 129I
Valeur référence (Bq)	4,33
Biais (%)	0,3%
Coefficient de variation (%)	17,9%
Incertitude (%)	22,6%

Justesse et dispersion

LES RESULTATS D'INTERCOMPARAISONS

Les résultats montrent:

-sur certaines intercomparaisons, une amélioration de la justesse (^{238}Pu , ^{235}U , ^{129}I , ^{210}Po) ou de la dispersion des résultats (^{129}I).

-sur d'autres intercomparaisons, une absence d'évolution sur le biais, la dispersion des résultats ou l'incertitude de mesure (^{90}Sr , ^3H).

- 1. Introduction
- 2. Les évolutions des méthodes
- 3. Les résultats des intercomparaisons
- 4. **Les mesures rapides**
- 5. Conclusion

I Introduction

This year, Surprise urine is organized to assess the speed of laboratories responses for a gamma isotope, a beta isotope and an alpha isotope.

II Time management

When the sample arrives in your lab, please note date and time of arrival.

	Day	Month	Hour	Minutes
Local time:

Convert local time to GMT.

	Day	Month	Hour	Minutes
GMT :

You can use <http://www.timeanddate.com>. Select Time Zones / Time Zone Converter.

GMT data will be requested through the website when entering results. Do not enter local time.

III Results management

You must enter two kinds of results for the same sample.

- Quick results
- Definitive results

A) Quick results:

You must analyze the sample quickly to deliver rapid results.

You must enter and send the gamma result as soon as it is available by clicking on "Save and send result".

You must enter and send the beta result as soon as it is available by clicking on "Save and send result".

You must enter and send the alpha result as soon as it is available by clicking on "Save and send result".

Each sending on the website will define date and time of reporting results.

You can modify or suppress your results.

B) Definitive results

You have until May 8, 2013 to enter the final results.

You must enter and send alpha, beta and gamma final results by clicking on "Save and send result" for each result.

You can modify or suppress yours results.

C) End of Surprise urine intercomparison

When all entries are performed, click on "Validate".

Once you have validated your results, you can no longer modify results and technical quiz.

QUICK RESULTS

1. QUICK RESULTS

No results provided
Add result ←

No results provided
Add result

Once you have validated your results, you can no longer modify results and technical quiz

Validate

Home members area Print

Intercomparison URINE SURPRISE
Sample 1. RESULTATS RAPIDES

Result < Detection Limit : No Yes

Isotope	Result	Uncertainty	Detection Limit
	Bq per litre	Bq per litre	Bq per litre

Date and time of receipt (UTC) * Hour Minutes

Counting time (minutes)

Volume used (ml)

Technique used

Close **Save and send result**

DEFINITIVE RESULTS

2. DEFINITIVE RESULTS

No results provided
Add result ←

No results provided
Add result

Once you have validated your results, you can no longer modify results and technical quiz

Validate

Home members area Print

Intercomparison URINE SURPRISE
Sample 2. RESULTATS DEFINITFS

Result < Detection Limit : No Yes

Isotope	Result	Uncertainty	Detection Limit
	Bq per litre	Bq per litre	Bq per litre

Date and time of receipt (UTC) * Hour Minutes

Counting time (minutes)

Volume used (ml)

Technique used

Close **Save and send result**

Once you have validated your results, you can no longer modify results and technical quiz.

END

Validate

Délai de rendu d'un résultat

	1st		2nd		3rd		4th		5th	
	LAB#		LAB#		LAB#		LAB#		LAB#	
^{137}Cs	7	42mn	5	2h04mn	44	3h13mn	15	4h42mn	63	4h44mn
^3H	7	53mn	60	1h36mn	5	1h38mn	15	4h43mn	44	6h47mn
^{239}Pu	4	4,25d	44	4,29d	32	5,67d	24	5,92d	5	6,83d

Délai de rendu d'un résultat

	1st				2nd				3rd				4th				5th			
	LAB#		QUICK %	DEF %	LAB#		QUICK %	DEF %	LAB#		QUICK %	DEF %	LAB#		QUICK %	DEF %	LAB#		QUICK %	DEF %
¹³⁷ Cs	7	42 mn	5,9	6,1	5	2h04 mn	-0,7	3,1	44	3h13 mn	-12,7	-8,0	15	4h42 mn	32,9	32,9	63	4h44 mn	2,8	/
³ H	7	53 mn	11,9	-2,1	60	1h36 mn	-2,1	0,0	5	1h38 mn	-11,2	-9,8	15	4h43 mn	8,4	4,9	44	6h47 mn	0,70	-2,8
²³⁹ Pu	4	4,25 d	42,2	22,7	44	4,29d	-32,3	-19,5	32	5,67d	-0,2	-7,1	24	5,92d	29,6	9,2	5	6,83d	14,7	5,5

-25%

+50%

Délai de rendu d'un résultat

	1st				2nd				3rd				4th				5th			
	LAB#		QUICK %	DEF %	LAB#		QUICK %	DEF %	LAB#		QUICK %	DEF %	LAB#		QUICK %	DEF %	LAB#		QUICK %	DEF %
¹³⁷ Cs	7	42 mn	5,9	6,1	5	2h04 mn	-0,7	3,1	44	3h 13 mn	-12,7	-8,0	15	4h 42mn	32,9	32,9	63	4h 44mn	2,8	/
³ H	7	53 mn	11,9	-2,1	60	1h36 mn	-2,1	0,0	5	1h 38 mn	-11,2	-9,8	15	4h 43mn	8,4	4,9	44	6h 47mn	0,70	-2,8
²³⁹ Pu	4	4,25 d	42,2	22,7	44	4,29d	-32,3	-19,5	32	5,67 d	-0,2	-7,1	24	5,92d	29,6	9,2	5	6,83d	14,7	5,5

-5%

+5%

- 1. Introduction
- 2. Les évolutions des méthodes
- 3. Les résultats des intercomparaisons
- 4. Les mesures rapides
- 5. Conclusion

Conclusion:

Les méthodes de mesure des laboratoires évoluent dans le sens d'une augmentation de la justesse des résultats.

En intervention, les résultats rendus rapidement sont cohérents avec les résultats rendus en routine.

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



EVOLUTION DES METHODES DE MESURE EN ROUTINE ET EN INTERVENTION

SFRP | Xavier MILLOT SACLAY/LBM

6 OCTOBRE 2015

www.cea.fr