
L'analyse du tritium dans des échantillons de l'environnement : contraintes et outils.

Nicolas BAGLAN

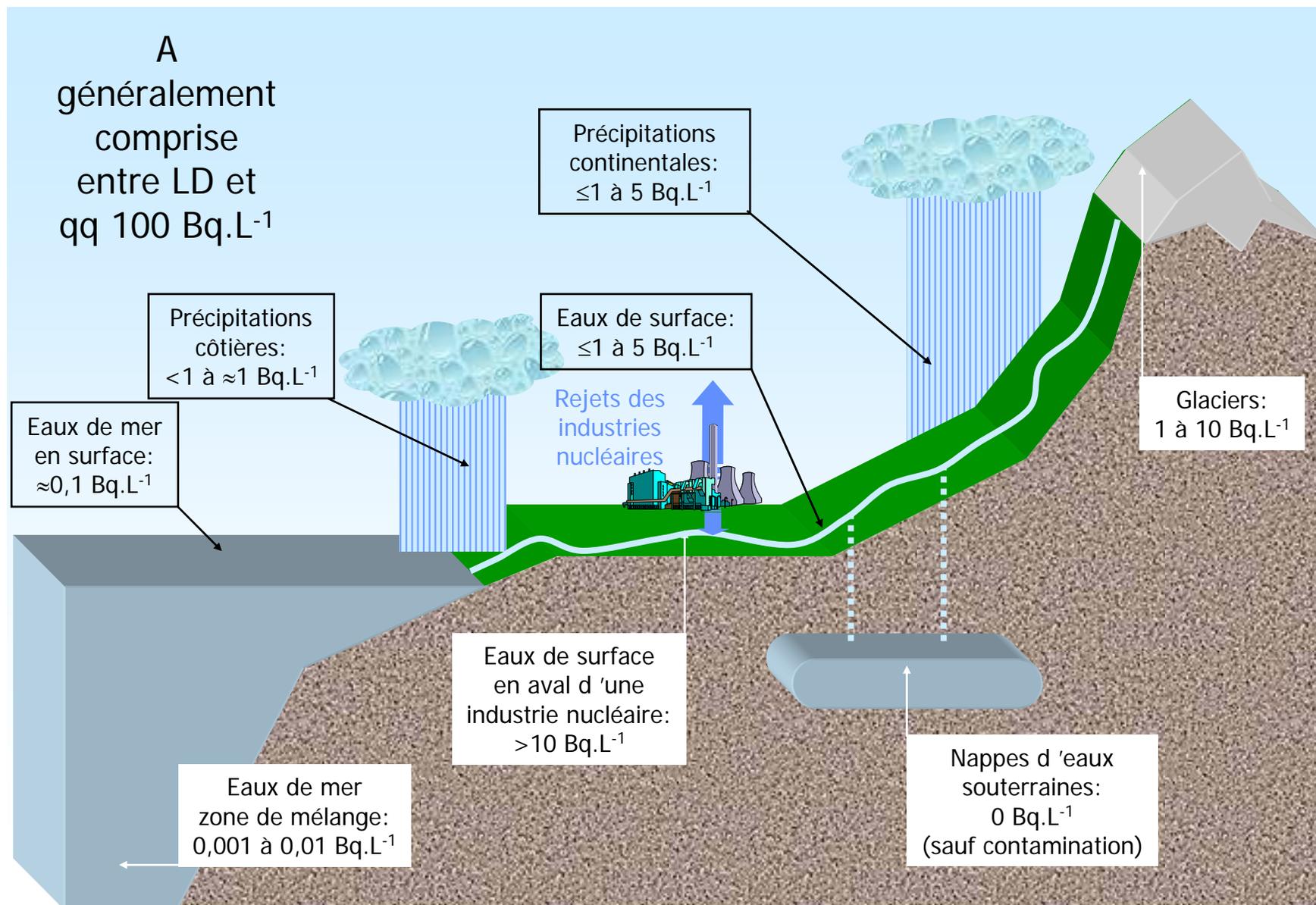
CEA, DAM, DIF
F-91297 Arpajon, France
nicolas.baglan@cea.fr



Sommaire

1. Généralités sur les niveaux de tritium et les matrices analysées.
2. Contraintes de l'analyse de faibles activités de tritium.
3. Analyse du tritium.
4. Conclusion.

Tritium dans les eaux





Mesure HTO ou TOL

A généralement comprise
entre LD et qq 100 Bq.L⁻¹



Précautions complémentaires pour faibles niveau de tritium en raisons de

- ① Contamination par échange isotopique des H ou T de l'échantillon (aqueux ou végétal par exemple) avec les H ou T de la vapeur d'eau atmosphérique.

Précautions à prendre

- ① limitation du nombre de contacts entre l'échantillon et l'atmosphère,
- ① minimisation des volumes morts,

Précautions fonction

- ① des Limites de Détection (LD) souhaitées,
- ① des activités atmosphériques ambiantes (sur le lieu de traitement).

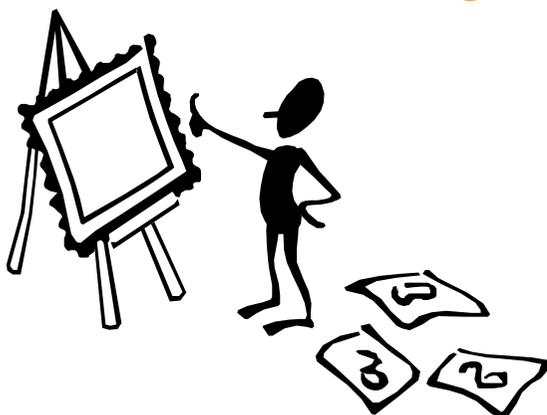
Points durs

- ① Echantillonnage, conditionnement, transport.
- ① Traitement de l'échantillon.
- ① Technique analytique



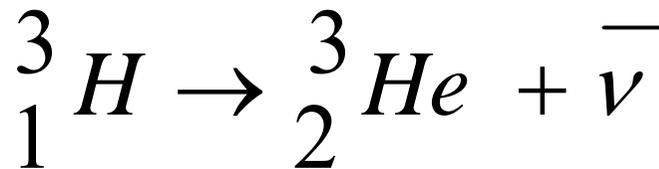
① Maîtrise de la mesure (par scintillation liquide)

- ▶ compteurs et liquide scintillant
- ▶ bruit de fond et eaux de référence
- ▶ courbe d'étalonnage et affaiblissement lumineux
- ▶ calcul des activités et maîtrise des incertitudes
- ▶ notions de SD et LD



Mesure du tritium par spectrométrie de masse

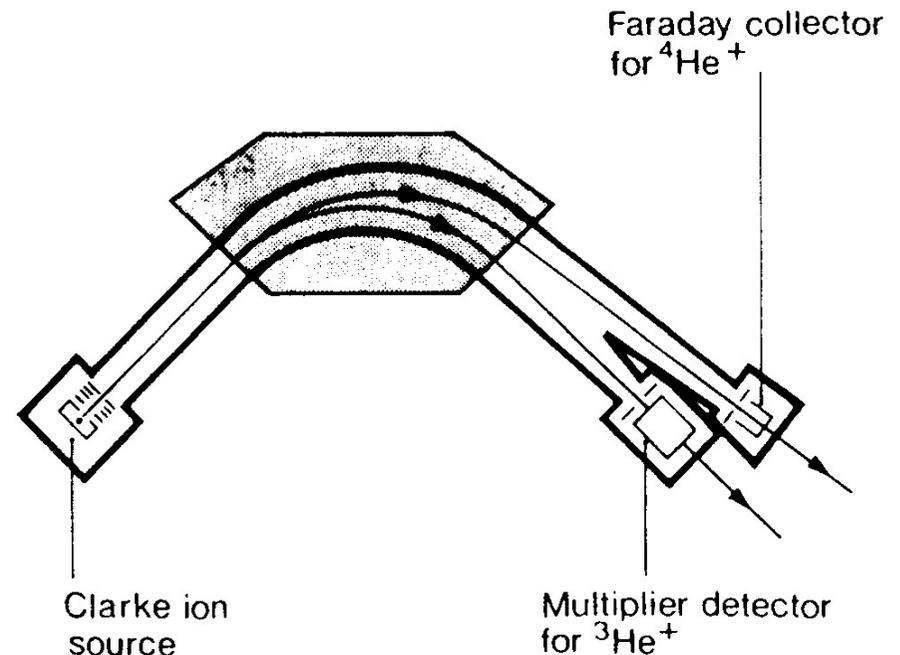
- ① Introduction de l'échantillon dans un récipient (ampoule de verre),
- ① purge pour extraire l'air (tous les gaz dont He),
- ① ampoule scellée hermétiquement avant stockage,
- ① mesure de l'hélium-3, produit de décroissance radioactive du tritium, accumulé dans l'ampoule par spectrométrie de masse,



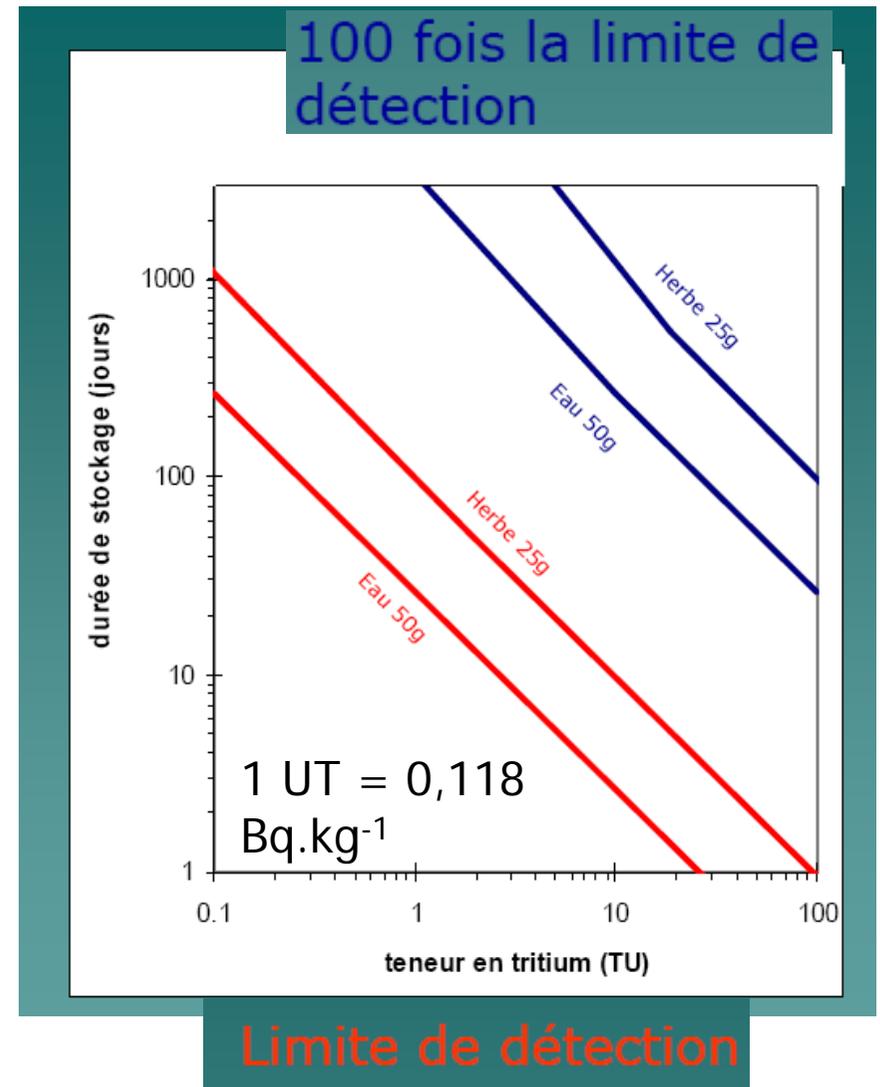
$$T_{1/2} = 4500 \pm 8 \text{ j}$$

Half life evaluation for ${}^3\text{H}$, ${}^{90}\text{Sr}$, and ${}^{90}\text{Y}$. D. Mac Mahon. Appl. Radiat. and Iso. 64 (2006) 1417.

Methods of Low-Level Counting and Spectrometry, M.C.F. Lynch, D.J. Kay, IAEA-SM-252/47, 511-523 (1981).

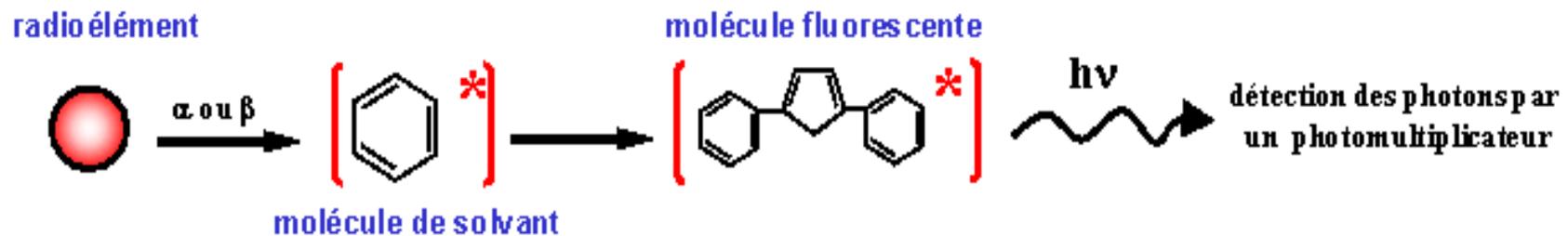


La mesure du tritium par spectrométrie de masse



Données issues d'une présentation du LSCE

- ① Introduction de l'échantillon dans le flacon de comptage
 - ▶ polyéthylène téflonné à privilégier pour les analyses bas niveau,
- ① mélange avec le cocktail scintillant et homogénéisation
 - ▶ utilisation de l'Ultima Gold LLT au laboratoire
 - ▶ rapport $\rho_{\text{aq}}/\rho_{\text{org}} = 1$ et $m(\rho_{\text{org}}) = 10 \text{ g}$
- ① mesure par scintillation liquide.



① **Eau de Référence** : eau dont l'activité tritium est négligeable devant celle de tous les échantillons susceptibles d'être mesurés par le laboratoire. Pour cela, son activité tritium ne devrait idéalement pas dépasser le 1/10 de la valeur de la LD. Type d'eaux : eaux de nappes souterraines profondes ou eaux océaniques profondes, isolées de l'atmosphère depuis suffisamment longtemps pour que leurs activités en tritium naturel soient devenues négligeables. **A éviter : les eaux de surface.**

- ▶ **eaux des Abatilles (CETAMA)**
- ▶ **eau de forage profond de Bruyères-le-Châtel**

① **Blanc** : Un « blanc » est constitué de l'eau de référence et du liquide scintillant mesuré dans les conditions de mesure usuelles du laboratoire (détermination de n_0).

- ① utilisation de deux types de compteurs différent au laboratoire,

Compteur Packard (P2900 TR)



$n_0 \sim 3\text{cpm}$

$A > 20 \text{ Bq.kg}^{-1}$

Surveillance du centre

Compteur Wallac Quantulus



$n_0 \sim 1 \text{ cpm}$

$A < 20 \text{ Bq.kg}^{-1}$

Surveillance + études environnementales

- ❗ **Etalonnage** : La courbe d'affaiblissement lumineux est obtenue à partir d'une série d'étalons de travail à affaiblissements lumineux variables dont la matrice est analogue à celle des échantillons à mesurer (même liquide scintillant, mêmes quantités respectives de liquide scintillant et de prise d'essai). Ces étalons de travail peuvent être réalisés de la manière suivante :
- ▶ quantité similaire de solution étalon d'eau tritiée dans chaque flacon. Activité suffisante pour que le taux de comptage de l'étalon de travail puisse être déterminé avec une précision statistique suffisante et connue, même en présence d'un fort affaiblissement lumineux ;
 - ▶ on complète avec de l'eau de référence jusqu'à la prise d'essai voulue ;
 - ▶ on ajoute ensuite le liquide scintillant pour obtenir les proportions voulues ;
 - ▶ au moins un étalon de travail est utilisé tel quel. On ajoute dans les autres étalons de travail des quantités croissantes d'un agent d'affaiblissement lumineux (généralement chimique) qui engendre un affaiblissement lumineux analogue à celui des échantillons à mesurer.

① Activité (Bq.kg⁻¹)

$$A_m = \frac{10^5}{60} \times \frac{(n - n_0)}{\eta \times m}$$

$$U_{A_m} = 2 \times u_{A_m} = 2 \times A_m \times \sqrt{\frac{\frac{n}{t} + \frac{n_0}{t_0}}{(n - n_0)^2} + \left(\frac{u_\eta}{\eta}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m}\right)^2}$$

- Avec :
- m en grammes,
- n and n0 en cpm (coups par minutes),
- t et t0 en minutes,
- et η en %.

Paramètre le plus difficile à appréhender

① Seuil de décision : à ce jour trois formules différentes (toutes données ici pour $t = t_0$)

① NF 60-802-1

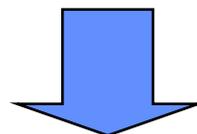
$$SD = \frac{k}{t} \left(1 + \sqrt{1 + 2n_0 t} \right)$$

② ISO 11929

$$SD = \frac{k}{t} \sqrt{2n_0 t}$$

③ Statistique Bayésienne

$$SD = \frac{k}{t} \sqrt{2(1 + n_0 t)}$$



① **Calculs de plusieurs exemples de seuils de décisions en Bq.kg^{-1} :**

- ▶ prise d'essai de 10 grammes
- ▶ rendement de détection pris égal à 25 %

Mesure du tritium par scintillation liquide

Exemples de seuils de décisions en Bq.kg^{-1} pour un compteur Packard ($n_0 = 3$ cpm) et un compteur Wallac ($n_0 = 1$ cpm) :

Compteur	t_c (minutes)	SD NF 802-1	SD ISO 11929	SD Bayes
Packard	120	3,1	3,0	3,0
Wallac	120	1,8	1,7	1,7
Packard	2160	0,71	0,70	0,70
Wallac	2160	0,412	0,406	0,406

Pas d'influence de la formule utilisée sur la valeur numérique du seuil de décision en

SCINTILLATION LIQUIDE

① Précautions adaptées aux niveaux recherchés

- ▶ couvrent tous les volets de l'analyse du prélèvement à la mesure

① Mesure par spectrométrie de masse

- ▶ Avantages:

- ⇒ LD
- ⇒ préparation simplifiée (échantillons solides)

- ▶ Inconvénients:

- ⇒ temps de stockage
- ⇒ coût

① Scintillation liquide

- ▶ Avantages:

- ⇒ coût
- ⇒ rapidité

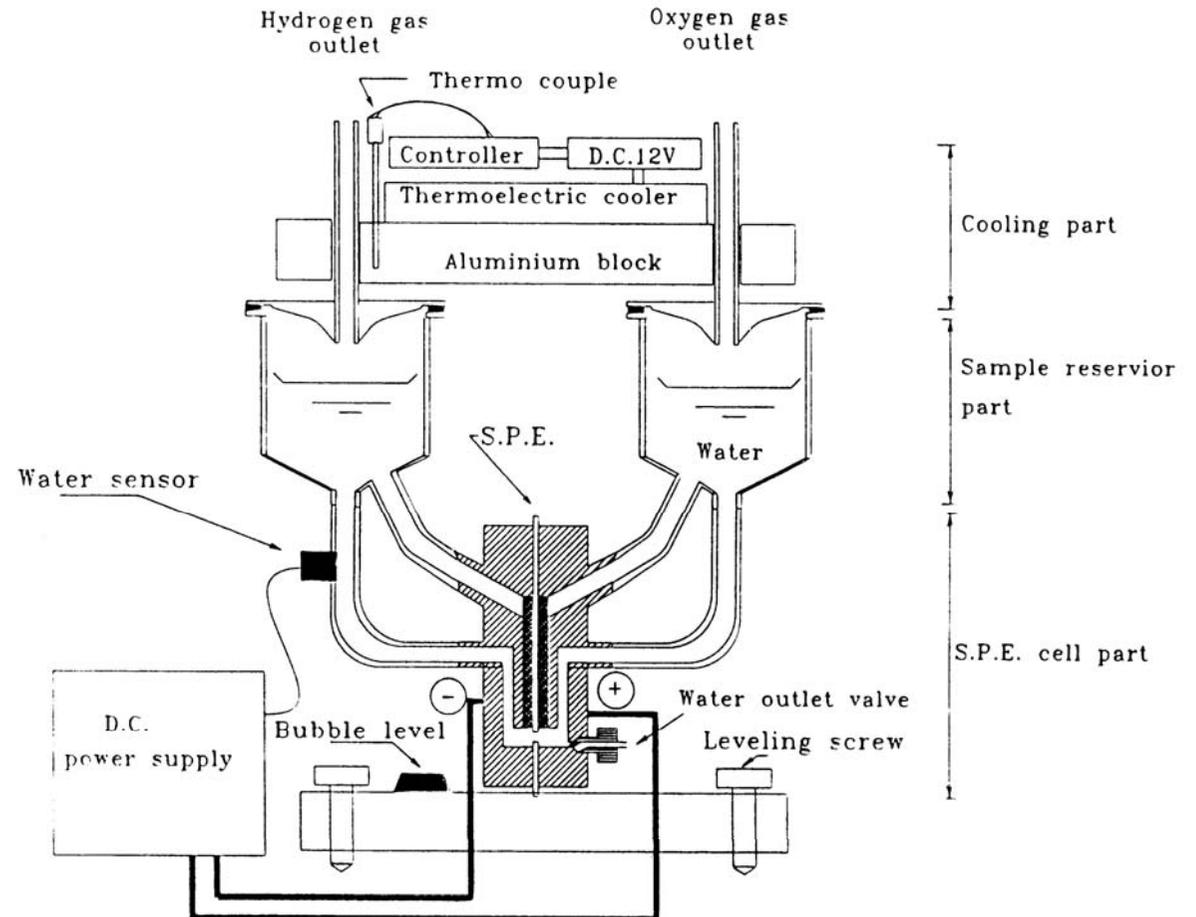
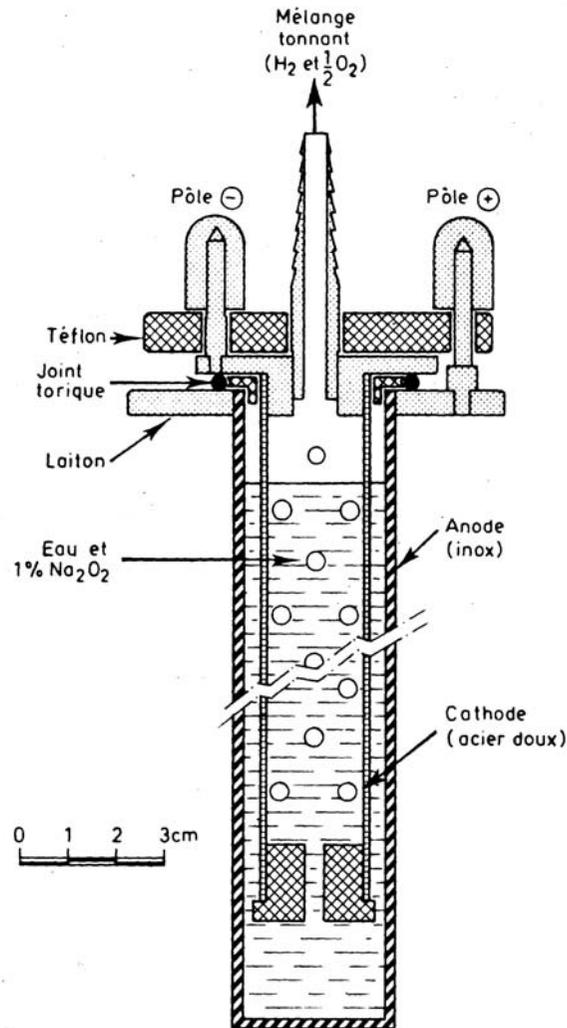
- ▶ Inconvénients:

- ⇒ LD mais enrichissement électrolytique peut permettre un gain important (Pb de sécurité)
- ⇒ coût



Analyse bas niveau nécessite la maîtrise : du prélèvement, de la conservation, des étapes de préparation et des concepts de SD et LD.

Enrichissement électrolytique: électrolyse de l'eau, plus efficace pour l'eau « légère » que pour l'eau tritiée



M. Saito Proc. Of the 5th Low-Level Counting Conf. Using Liquid Scintillation Analysis, June 20-21 (1996) 102-110.