

**IRSN**

INSTITUT  
DE RADIOPROTECTION  
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

*Faire avancer la sûreté nucléaire*

# METROLOGIE NUCLEAIRE ET EAU : LES NOUVELLES TECHNIQUES DISPONIBLES ET EN COURS DE DEVELOPPEMENT

**C. Augeray, K. Galliez,**

I. Baconet, N. Cavalière, D. Dias Varela, L. Foulon,  
C. Laconici, H. Lorand, M. Mouton, N. Siscard,  
L. Tarlette, J. Loyen, R. Vidal

IRSN/PRP-ENV/STEME

Service de Traitement des Echantillons et de Métrologie  
pour l'Environnement

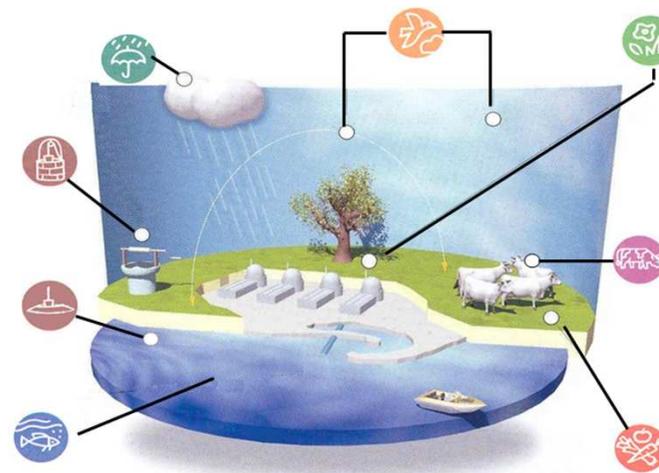
Journées techniques SFRP

Eau, Radioactivité et Environnement

3 et 4 décembre 2014, Paris



IRSN assure une veille permanente sur les niveaux de radioactivité dans les différents milieux de l'environnement.



### Les nouvelles techniques disponibles et en développement pour les matrices liquides

Scintillation liquide  
Spectrométrie de  
Masse à Plasma à  
Couplage Inductif  
(ICP-MS)

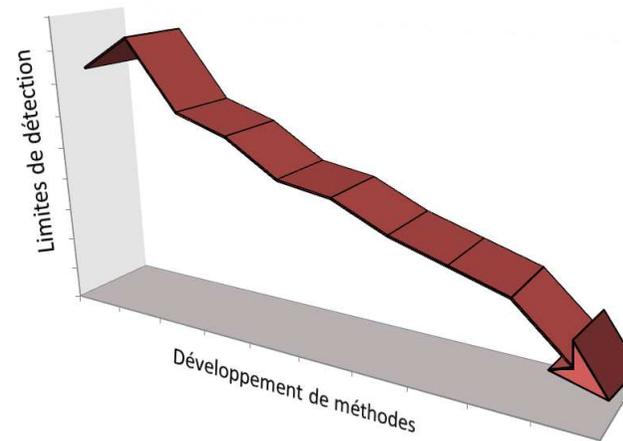
1. Métrologie mise en œuvre pour la surveillance de l'environnement français ou les études radio écologiques
2. Métrologie mise en œuvre en situation post-accidentelle.

## Objectifs des nouvelles techniques d'analyses

- Analyses de traces



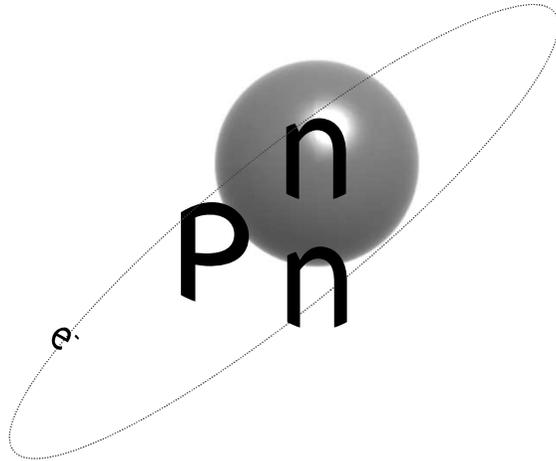
- Abaisser les limites de détection



- Deux cas présentés :

- Tritium par scintillation liquide sur compteur très bas niveau
- Radium 226 par ICP-MS quadripolaire

## Mesure du tritium à de faibles activités



Isotope radioactif (émetteur bêta pur) de l'hydrogène d'une période de 12,3 ans :

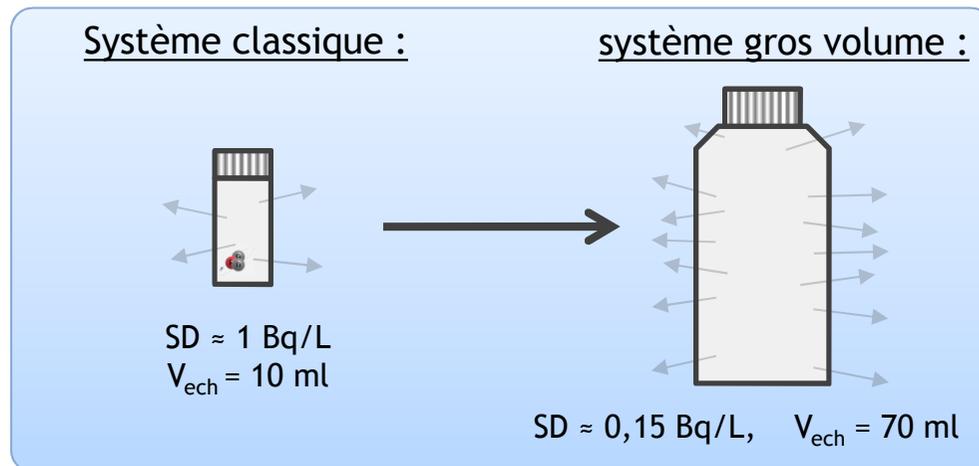
- Produit naturellement par l'interaction des rayons cosmiques avec l'atmosphère terrestre
- Produit artificiellement par les essais nucléaires et l'industrie nucléaire

- Propriétés physico-chimiques très proches de l'hydrogène  ${}^1_1\text{H}$
- Substitution de  ${}^1_1\text{H}$  possible dans l'environnement
- Activités rencontrées de quelques dixièmes à plusieurs dizaines de Bq/L.

## Mesure du tritium libre à de faibles activités

### - Parc actuel pour la mesure du tritium :

- 11 compteurs à scintillation liquide classiques (TriCarb) permettant de mesurer jusqu'à 1 Bq/L de tritium.
- **En 2013** : acquisition d'un compteur très bas niveau à gros volume ALOKA LB7 (le premier en Europe) permettant de mesurer jusqu'à 0,15 Bq/L en tritium libre pour le même temps de comptage (24h).
  - Volume d'échantillon 7 fois plus important
  - Blindage au plomb
  - Compteur de garde
  - 3 photomultiplicateurs au lieu de 2



## Mesure du radium 226 par ICP-MS Q

Isotope radioactif naturel de la chaîne de décroissance  $^{238}\text{U}$  d'une période de 1 600 ans :  
=> Mesure par méthodes radiométriques

### Techniques de mesures généralement mises en œuvres :

- direct non destructive par spectrométrie gamma (difficilement compatible pour des mesures bas niveau)
- direct par spectrométrie alpha ou scintillation liquide après une étape de séparation chimique
- de son descendant le radon 222 par comptage alpha après une étape de séparation chimique appelée émanométrie (état qui tend à l'équilibre  $^{226}\text{Ra}$  -  $^{222}\text{Rn}$  au bout de 7 jours).

Performances analytiques (émanométrie)	
LD de l'arrêté ministériel du 17/09/2003	40 mBq/L
LD émanométrie	20 mBq/L
Durée d'analyse	3 semaines

## Mesure du radium 226 par ICP-MS Q

Développement d'une mesure du radium 226 par ICP-MS Q  
=> Mesure par comptage d'atomes

Protocole de mesures
Absence de purification du radium 226
Etalonnage externe
Etalon interne : thallium 205
Configuration haute sensibilité

Cette technique innovante permet :

- l'accroissement des capacités de mesure
- la réduction des délais d'analyses
- la diminution du risque chimique relatif à la manipulation d'acides par les opérateurs
- d'atteindre la limite de détection de la méthode dite « émanométrique »

## I - Conclusions

- Mesure du tritium possible à des activités proche de 0,15 Bq/L
  - Efficacité de la méthode confirmée par l'essai d'aptitude IARMA
  - Méthode mise en œuvre ponctuellement pour les études radio-écologiques et la surveillance :
    - Eau de mer
    - Eau douces
    - Eau de pluie
    - ...
  
- Mesure du radium 226 par ICP-MS Q
  - Validation de la justesse de la méthode par un essai d'aptitude AIEA
  - Application :
    - pour la mesure de la radioactivité dans les eaux de consommation humaine (arrêté ministériel du 17/09/2003)
    - pour les eaux de la surveillance de l'environnement
  - Demande d'extension d'accréditation COFRAC (agrément DGS)

### Objectifs des analyses post-accidentelle :

- Délais d'analyses courts  $\neq$  protocoles classiques de la surveillance de l'environnement (émetteurs alpha et bêta purs)
- Limites de détections plus élevées qu'en situation normale ↗
- Mesures de hautes activités ↗



Développement de techniques d'analyses rapides

- Nouvelles séparations automatisées
- Mesure en ligne par un couplage chromatographie liquide/ICP-MS

### Focus : analyse du $^{89}\text{Sr}$ et $^{90}\text{Sr}$

- Radiotoxicité des isotopes du strontium et comportement physico-chimique similaire à celui du calcium

➔ Quantification rapide du  $^{89}\text{Sr}$  et  $^{90}\text{Sr}$

- Situation post-accidentelle (accident d'un réacteur nucléaire)

- mélange de radionucléides
  - $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  et  $^{90}\text{Y}$  : trois émetteurs bêta purs
  - croissance de  $^{90}\text{Y}$  via  $^{90}\text{Sr}$  :
- } ➔ Nécessité d'une purification chimique

- la métrologie à mettre en œuvre dépend du rapport  $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$  ( $^{89}\text{Sr}$   $T_{1/2} = 50,6$  jours)

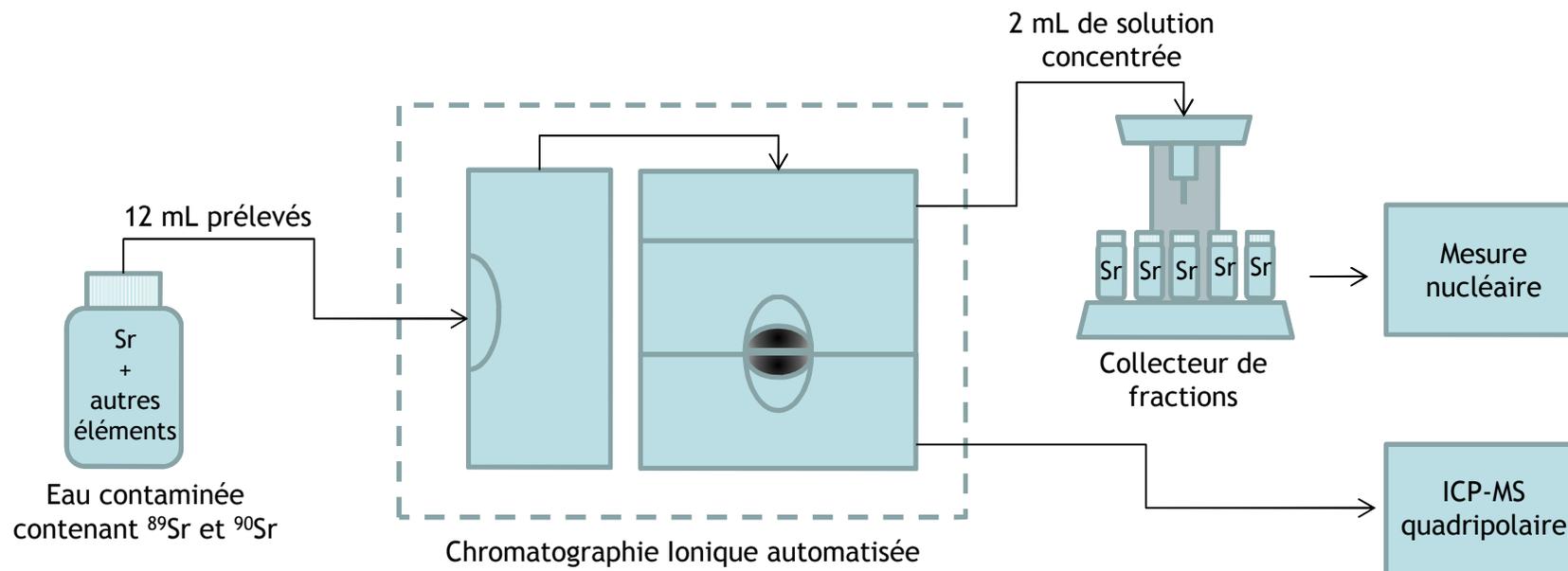
➤ Développement en cours d'une méthode **rapide** de mesure du  $^{89}\text{Sr}$  et  $^{90}\text{Sr}$

Stratégie de la détermination rapide de l'activité du  $^{89}\text{Sr}$  et du  $^{90}\text{Sr}$

## 2- Métrologie mise en œuvre en situation post-accidentelle : $^{89}\text{Sr}$ et $^{90}\text{Sr}$

### Principe de la séparation par chromatographie ionique (IC) :

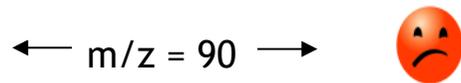
1. Concentration de l'échantillon
2. Séparation



### Principe de la mesure de $^{90}\text{Sr}$ par ICP-MS quadripolaire :



#### ▪ Interférences



$^{90}\text{Sr}$

- ✓ interférence polyatomique :  $^{89}\text{Y}$  (isotope stable) +  $^1\text{H}$
- ✓ interférence isobarique :  $^{90}\text{Zr}$  (isotope stable)

#### ▪ Elimination des interférents

- via la chromatographie ionique : Y et Zr
- Ajout d'oxygène via la cellule de réaction de l'ICP-MS (réaction exothermique avec Y et Zr et réaction endothermique avec Sr)

#### ▪ Couplage IC-ICP-MS ( $\text{O}_2$ ) → bas bruit de fond et bonne séparation de l'Y, Zr du Sr

### Principe de la mesure de $^{89}\text{Sr}$ par effet Cerenkov :

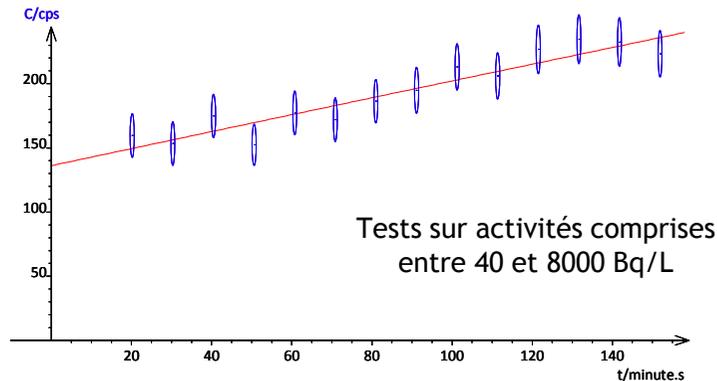
#### Après la séparation chimique :

- mesure successive de l'échantillon dans un compteur à scintillation liquide
- Détection des radioéléments grâce à l'émission de lumière par l'interaction des particules  $\beta^-$  émises par  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  et  $^{90}\text{Y}$  avec le milieu aqueux de l'échantillon (Effet Cerenkov)

Rendement de détection dépend de l'énergie bêta :

$$\epsilon_{^{90}\text{Sr}} < \epsilon_{^{89}\text{Sr}} < \epsilon_{^{90}\text{Y}}$$

Utilisation du quenching couleur pour atténuer le « bruit » dû à  $^{90}\text{Sr}$



- Ajustement d'un modèle aux données expérimentales :

$$\text{Coups nets} = \alpha \cdot A_{^{90}\text{Sr}} + \beta \cdot A_{^{89}\text{Sr}}$$

avec  $\alpha$  et  $\beta$  des constantes dépendantes du rendement chimique, des efficacités de comptages, de la prise d'essai, etc...

- Si ratio  $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr} \geq 1$  : activité en  $^{89}\text{Sr}$  retrouvée sans difficulté
- Si ratio  $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr} < 1$  : activité en  $^{89}\text{Sr}$  plus difficile à déterminer
  - Augmentation de la durée de comptage pour améliorer la statistique
  - Utilisation de la valeur en  $^{90}\text{Sr}$  déterminée par ICP-MS pour supprimer une inconnue du modèle

Comptage rapide :  
~2-3 h par échantillon

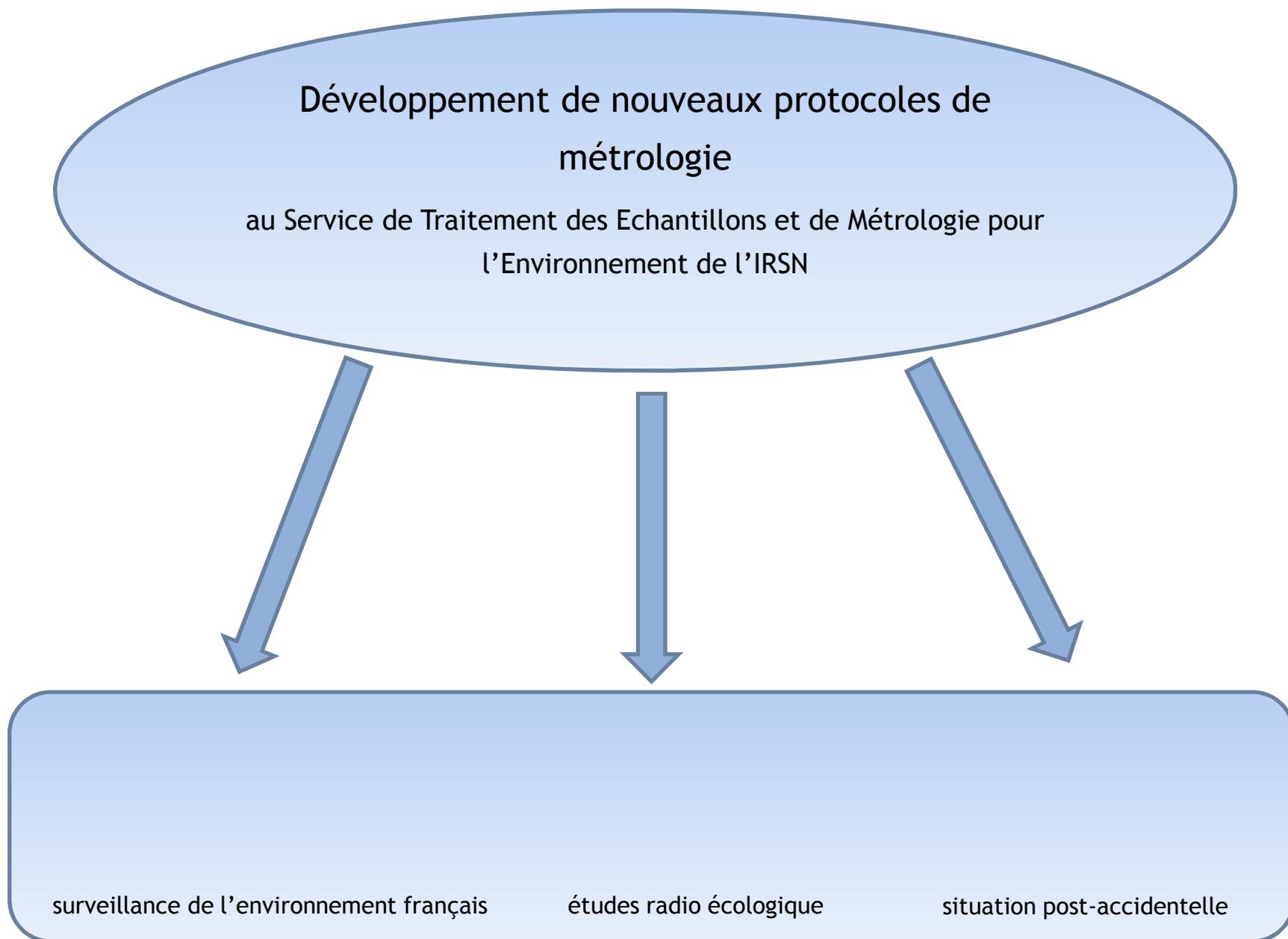
### Performances analytiques de la méthode de mesures rapide du $^{89}\text{Sr}$ et $^{90}\text{Sr}$

- Application actuellement pour des eaux peu chargées
- Limite de la méthode compatible avec le Niveau Maximal Admissible de contamination radioactive des denrées alimentaires (NMA) (~100 Bq/l en strontium total).

Méthodes traditionnelles	
Problématique	$^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$
Durée d'analyse	<b>3 semaines</b>
Capacité	série de 10 échantillons

Méthode rapide	
Problématique	<del><math>^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}</math></del>
Durée d'analyse	<b>2 jours</b>
Capacité	série de 6 à 10 échantillons

- Adaptations en cours de développement pour les matrices telles que le lait, le sol ou l'eau de mer





# Merci pour votre attention

[celine.augeray@irsn.fr](mailto:celine.augeray@irsn.fr)

[kevin.galliez@irsn.fr](mailto:kevin.galliez@irsn.fr)