

Journées Techniques SFRP SOLS, SEDIMENTS ET RADIOACTIVITE

IRSN

INSTITUT
DE RADIOPROTECTION
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

IRSN – Pôle santé et environnement

Azza HABIBI, Béatrice BOULET

Faire avancer la sûreté nucléaire

NOUVELLES TECHNIQUES RAPIDES D'ANALYSE DES ACTINIDES ET DU STRONTIUM 90

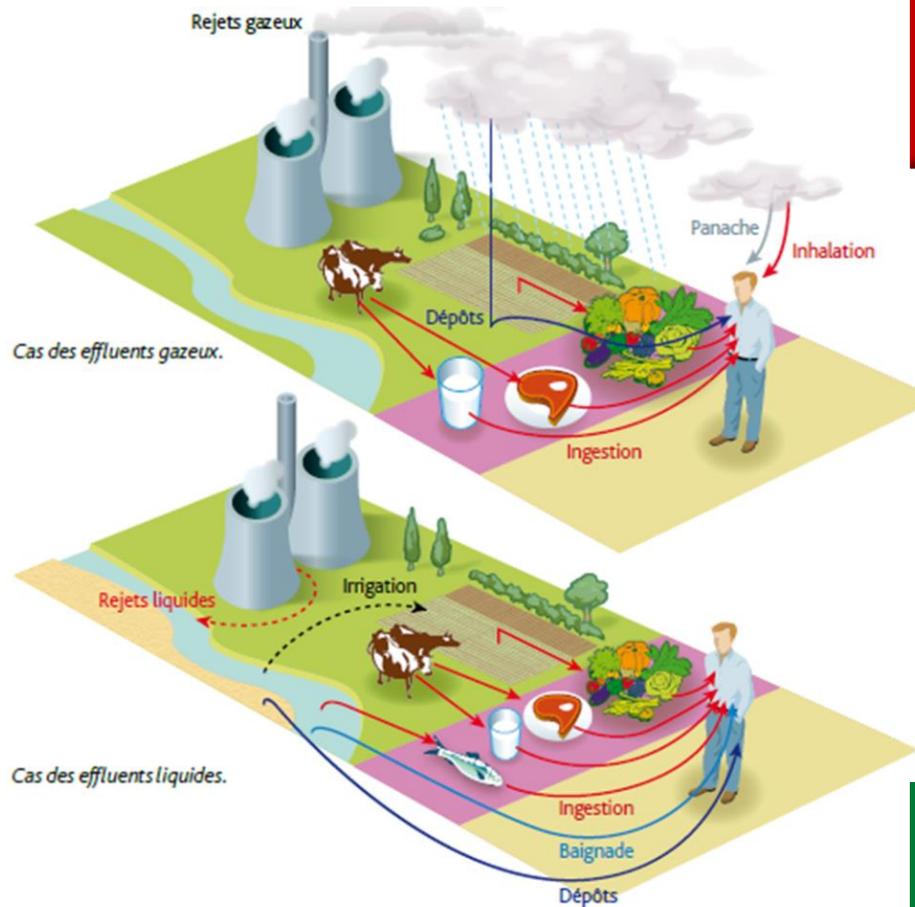


Dans le cas d'un rejet d'actinides et de strontium 90

1/ Modélisation

- terme source
- dépôt
- transfert

2/ Mesures in situ Laboratoires mobiles

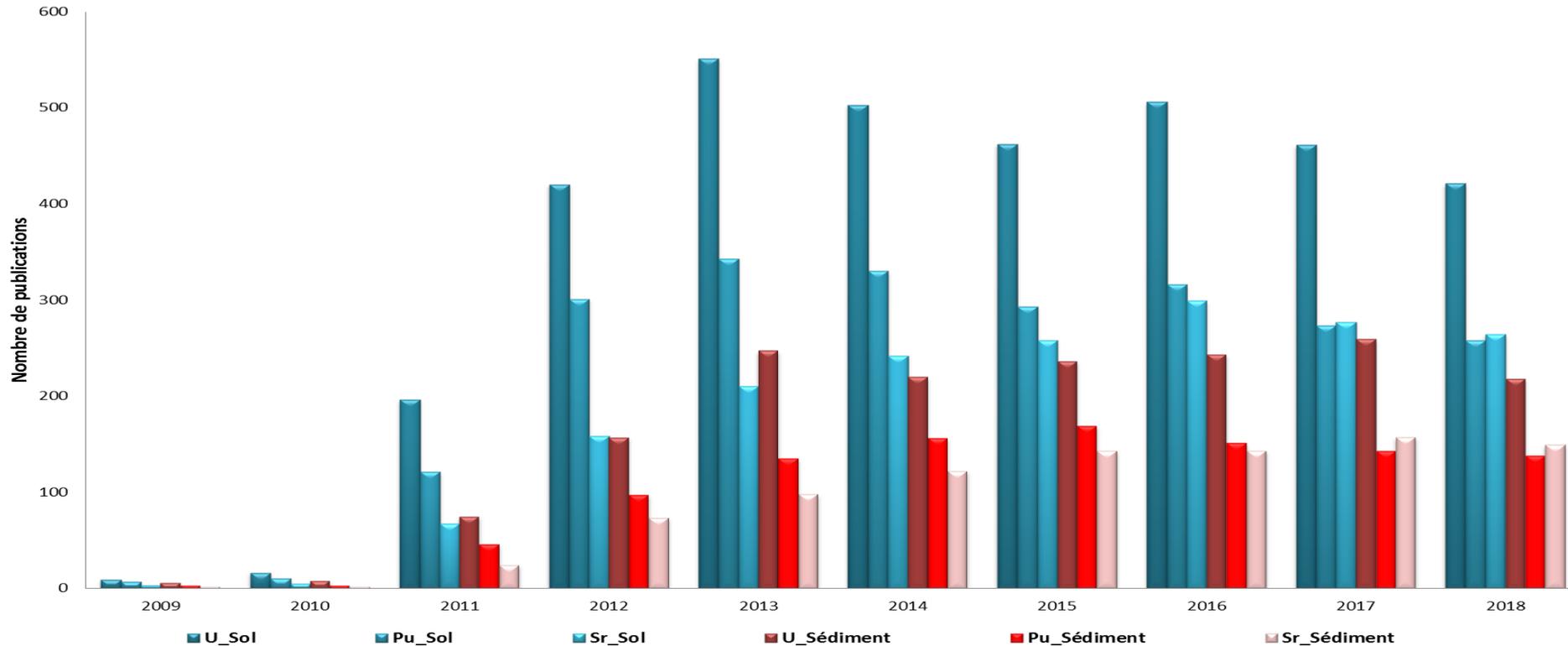


3/ Mesures différées en laboratoire

4/ Surveillance post-accidentelle

REx Post-Fukushima

Publications japonaises traitants de l'analyse de U, Pu ou Sr dans des échantillons prélevés à proximité de Fukushima Daiichi



- ❑ **Dès la sortie de la phase d'urgence**, forte augmentation des demandes d'analyses avec des délais très contraints (cartographie des dépôts par prélèvements et mesures en laboratoire)
- ❑ **En phase post-accidentelle**, poursuite des analyses des matrices minérales dans le cadre des études de transfert, des programmes de surveillance, des opérations d'assainissement, ...

REx Post-Fukushima



Méthodes de routine très performantes (actinides et Strontium 90)

- Limites de détection très basses
- Incertitudes faibles



Mais ne répondant pas aux contraintes de la crise

- Temps nécessaire pour la radiochimie + comptage (Pu et Sr ~ 3 semaines)

Objectif : Abaisser les délais de réponse



Quels radionucléides ?



233,234,235,236,238U

229,230,232Th

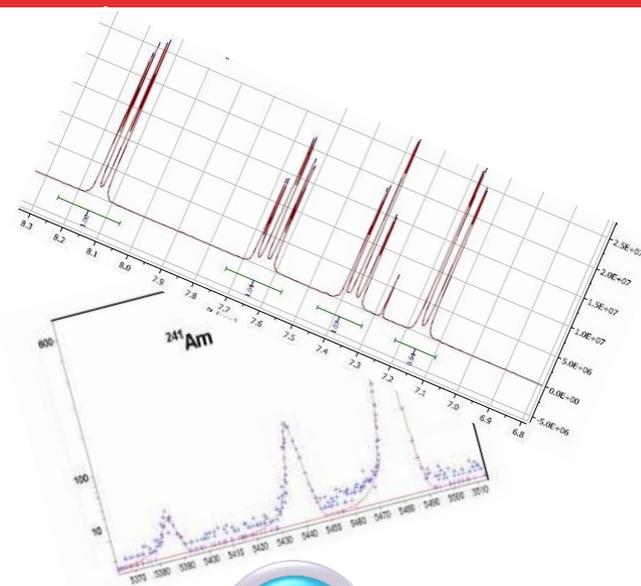
239,240,241,242Pu

237Np

241,243Am

90Sr

Etapes de la procédure d'analyse pour les sols et les sédiments



1^{ère} étape :

Mise en solution

- Plaque chauffante
- Four à micro-ondes
- Fusion alcaline



2^{ème} étape :

Séparation des éléments d'intérêt

- Précipitation ou co-précipitation
- Chromatographie (ionique, extraction...)



3^{ème} étape :

Mesure

- Méthodes nucléaires
- Méthodes élémentaires



Quelle(s) méthode(s) choisir ?

Etape 1 : Mise en solution des sols et des sédiments

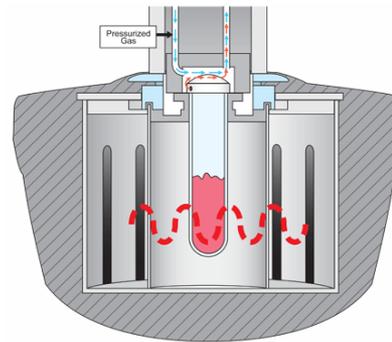
Mise en solution en milieu acide



Dissolution acide à pression atmosphérique

2 - 3 jours

Jusqu'à 200 g



Dissolution acide par micro-ondes sous pression

Quelques min
→ quelques heures

0,2 - 1 g



Fusion alcaline

~ 20 min

0,2 - 1 g



Etape 1 : Mise en solution des sols et des sédiments

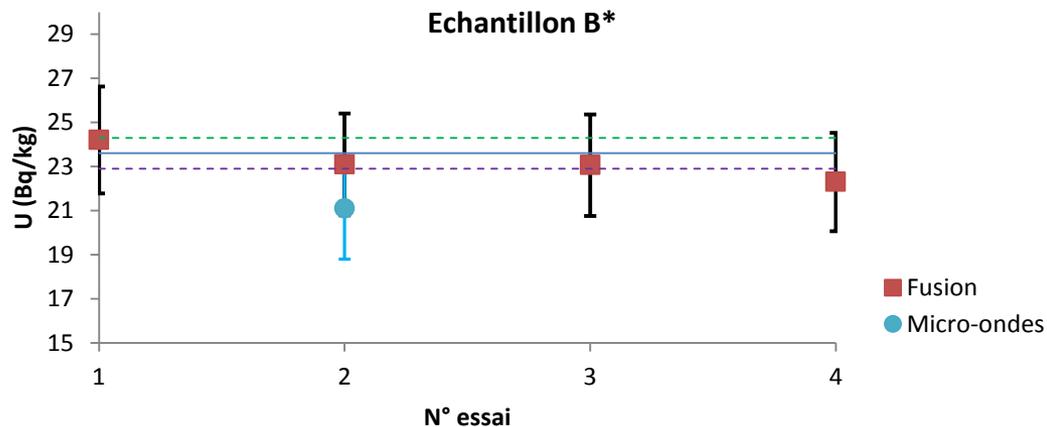
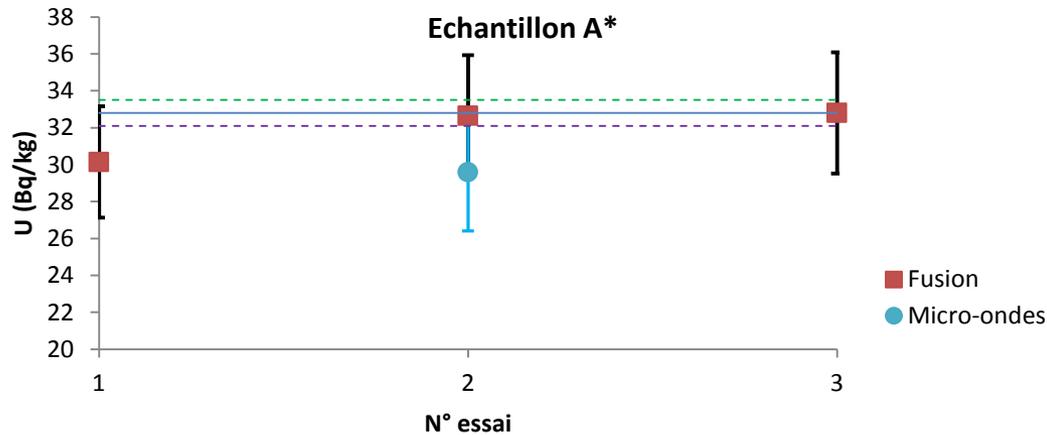


2 échantillons de sol contenant des oxydes réfractaires d'uranium

→ Efficacité de mise en solution accrue avec la fusion alcaline

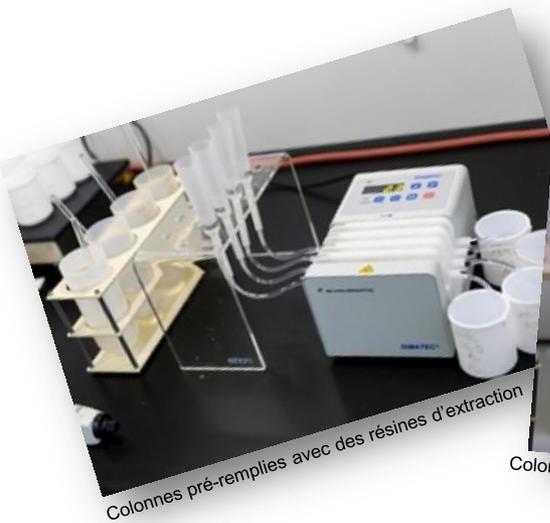
La fusion alcaline

20 min et mise en solution totale



*Matériaux de référence certifiés

Etape 2 : Séparation des éléments d'intérêt



Techniques de séparation **manuelles**



2 - 6 heures



Jusqu'à 200 g

Techniques de séparation **automatisées**
(CPL, HPLC)

15 min - 1 heure

Jusqu'à 10 g



Chromatographie en phase liquide (CPL)



- ✓ Volume d'échantillon injecté important (*jusqu'à* $> 100 \text{ mL}$)
- ✓ Possibilité de changer les colonnes de séparation
- ✓ Possibilité d'utiliser des colonnes remplies sous pression atmosphérique
- ✓ Meilleure résistance aux acides forts

Etape 3 : Mesure des actinides et de ^{90}Sr



Spectromètre alpha



Détecteur à scintillation liquide



Spectromètre de masse à plasma induit



Techniques de mesure nucléaire
(Spectrométrie α , scintillation liquide...)

Techniques de mesure élémentaires
(ICP-MS,...)



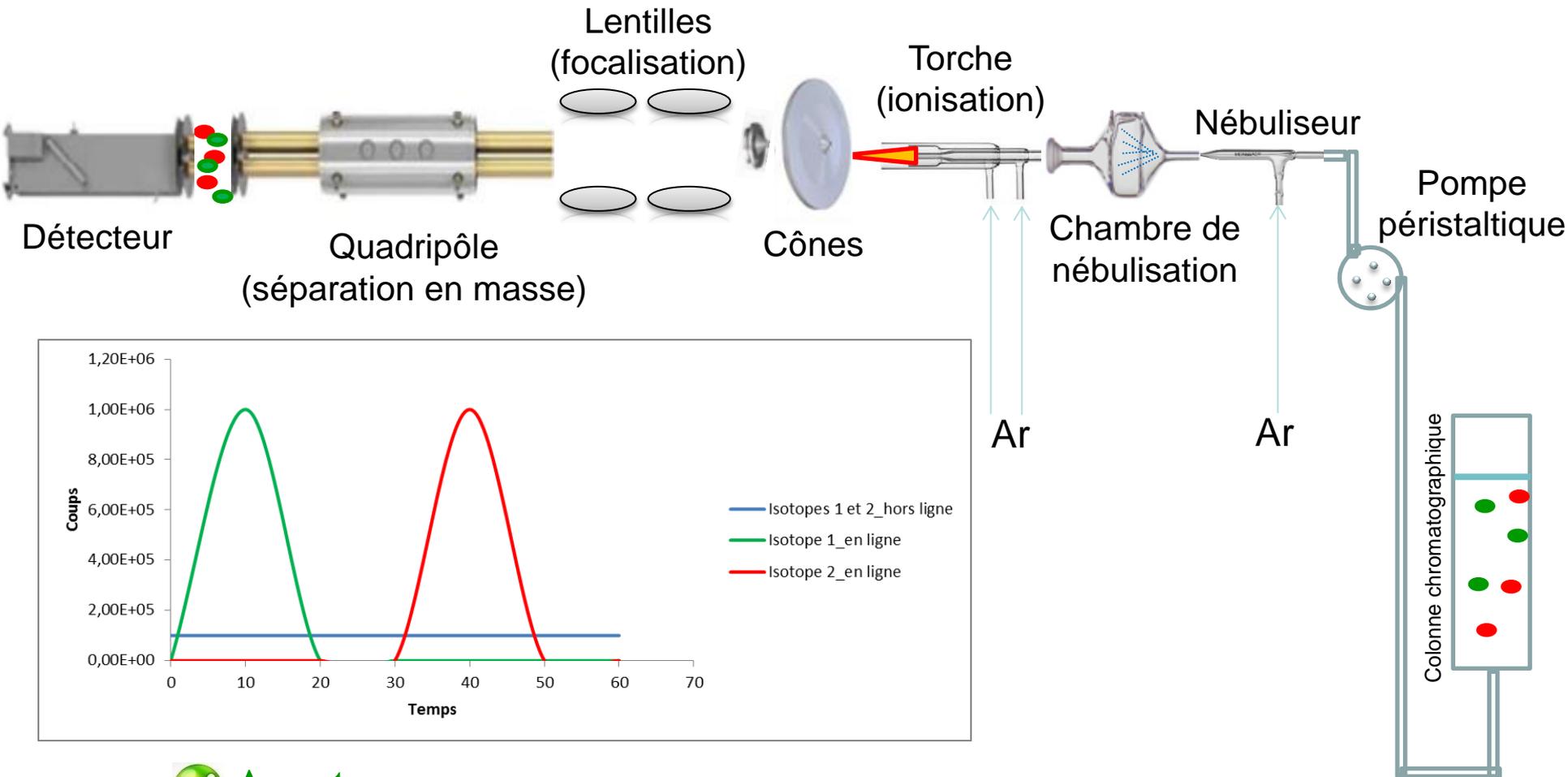
Quelques heures
→ quelques semaines

~ 5 min

Limites de détection plus basses
que celles obtenues par ICP-MS
(pour les radionucléides à période
courte à moyenne)



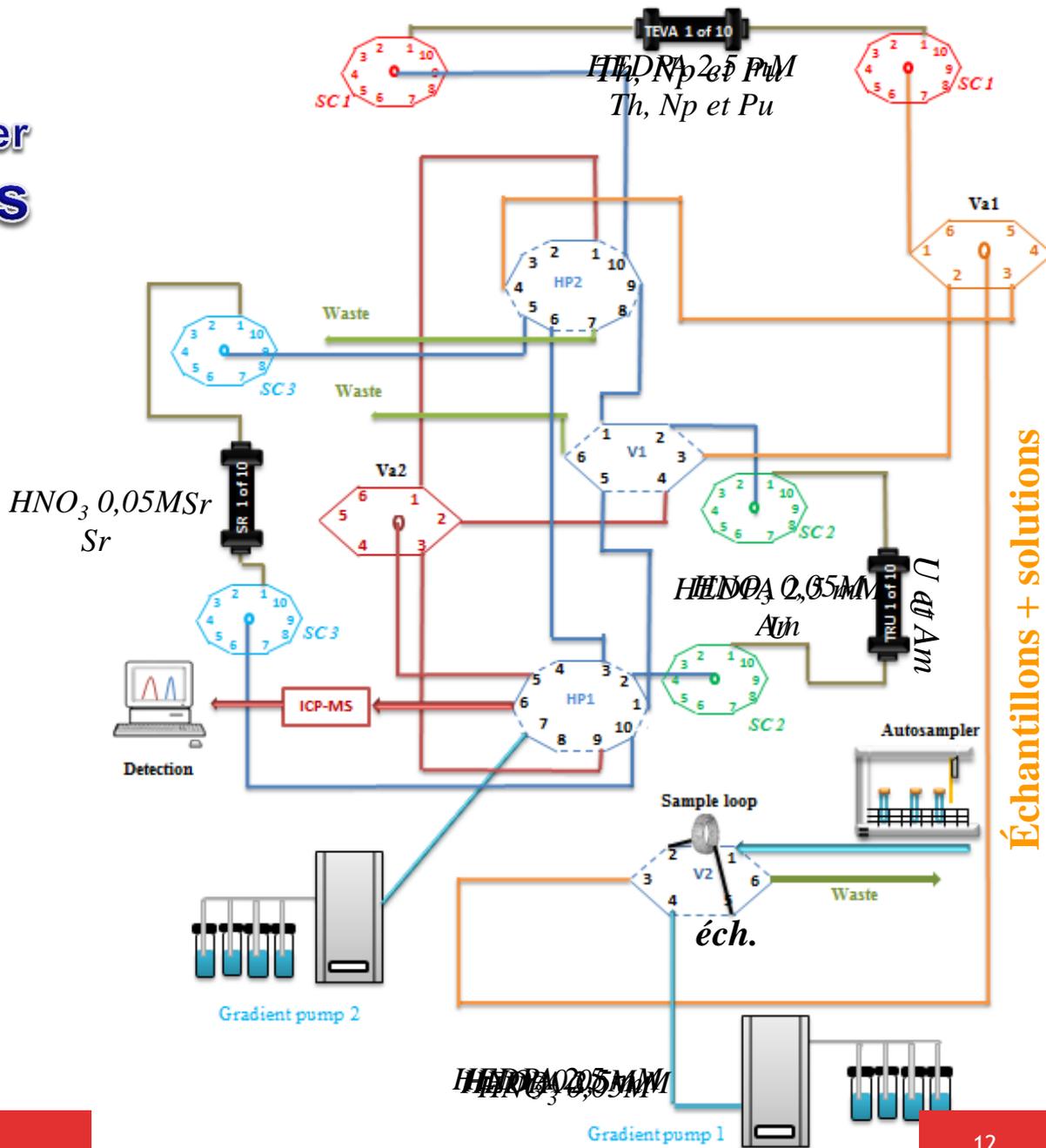
Mesure des actinides et de ^{90}Sr : couplage en ligne de la CPL à l'ICP-MS



✓ Avantages

- Gain de temps et autonomie
- Gain en sensibilité
- Diminution des LD

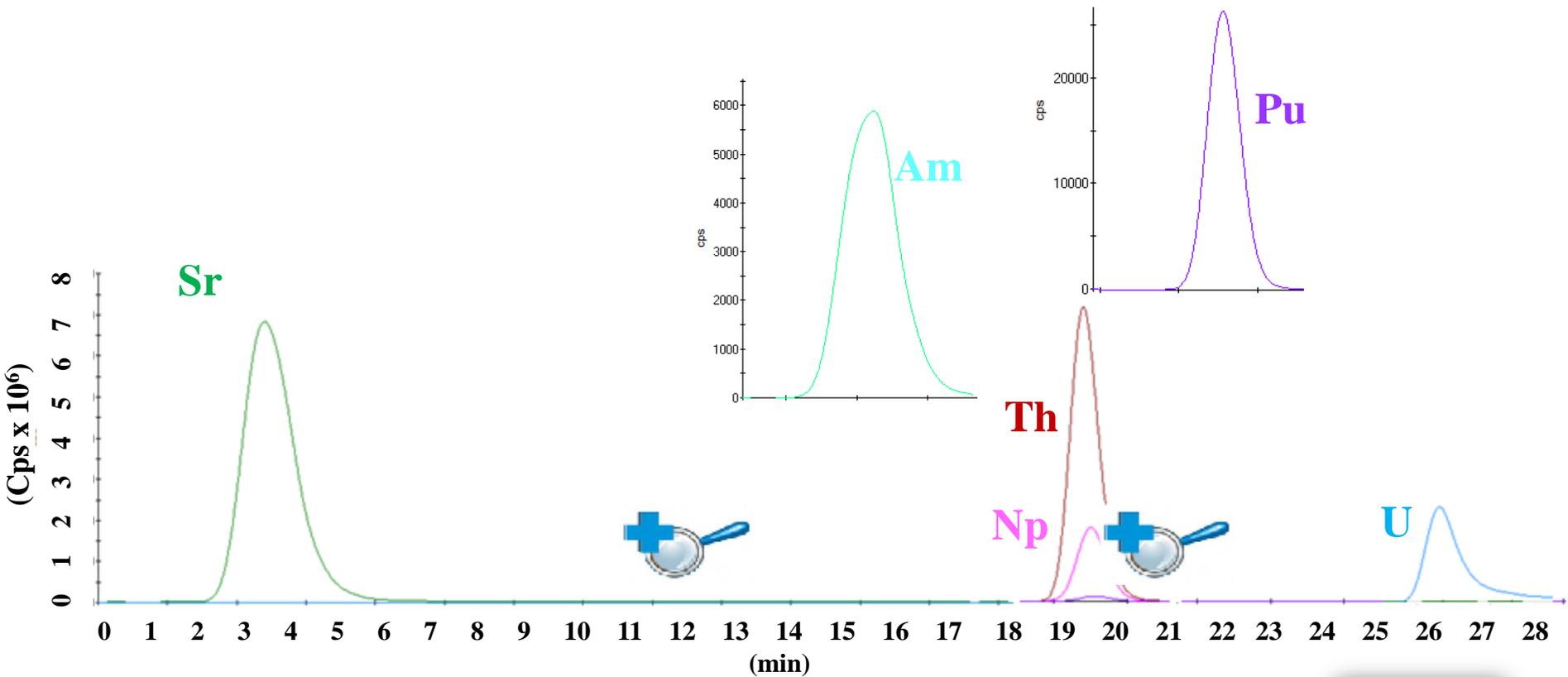
Possibilité d'enchaîner 10 échantillons



Échantillons + solutions

- 1) Chargement de l'échantillon
- 3) Éluion de Sr
Déclenchement de la mesure
- 4) Éluion de Am
- 5) Éluion de Th, Np et Pu
- 6) Éluion de U

Chromatogramme de la séparation automatisée et couplée à la mesure par ICP-MS



Durée totale de séparation + mesure = ~ 1 heure

10 échantillons par jour !



A. HABIBI *et al*, Automated chromatographic separation coupled on-line to ICP-MS measurements for the quantification of actinides and radiostromtium in soil samples, *JRNC, 2017 ; 314:127-139*

Limites de détection

Prises d'essai : 0,2 g de sol ou de sédiment



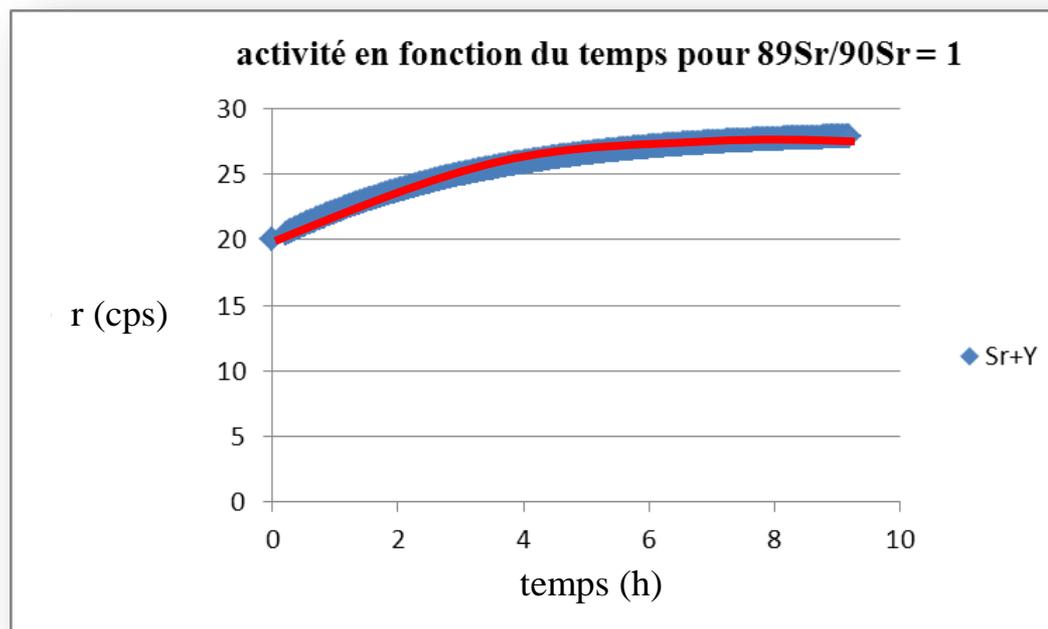
		^{238}U	^{232}Th	^{90}Sr	^{236}U	^{237}Np	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Am
Méthode rapide	Solides (Bq/kg)	$3,12 \cdot 10^{-1}$	$5,77 \cdot 10^{-2}$	4700	$2,41 \cdot 10^{-4}$	$4,62 \cdot 10^{-3}$	$4,07 \cdot 10^{-1}$	1,49	7,01
Méthode classique	Solides (Bq/kg)	$\sim 2,0 \cdot 10^{-1}$	$\sim 5,0 \cdot 10^{-2}$	< 1	$\sim 3,0 \cdot 10^{-4}$	-	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$		$< 1,0 \cdot 10^{-3}$

Quantification de ^{90}Sr par comptage nucléaire même en situation de crise

Quantification de ⁸⁹Sr et ⁹⁰Sr par compteur proportionnel à gaz

Comptage simultané de 10 échantillons

Durée des cycles = 30 min et nombre de cycles = 48 \longrightarrow 24 h supplémentaires



Prise d'essai	LD (Bq/kg)	
	⁹⁰ Sr	⁸⁹ Sr
0,5 g	44	34

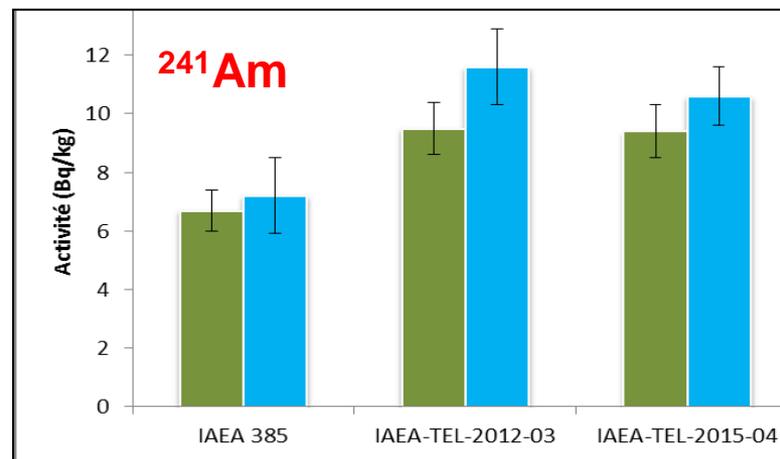
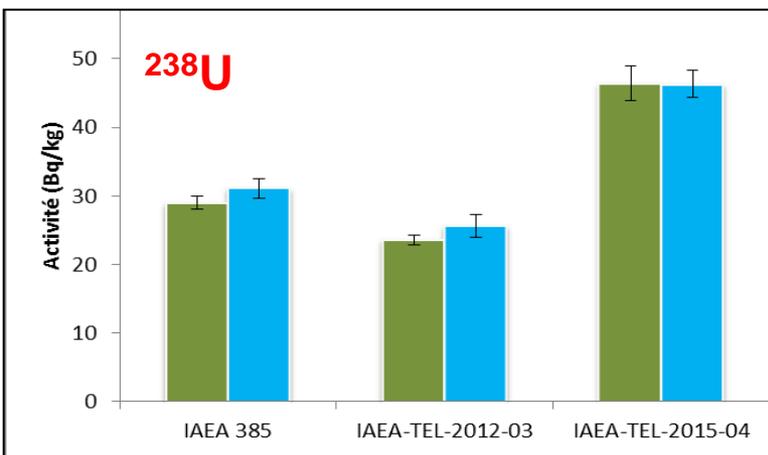
Pour un rapport d'activités $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ compris entre 0,2 et 100

A. HABIBI *et al.* A rapid sequential separation of actinides and radiostrontium coupled to ICP-MS and gas proportional counting. *JRNC*, 2016 ; 310:217-227

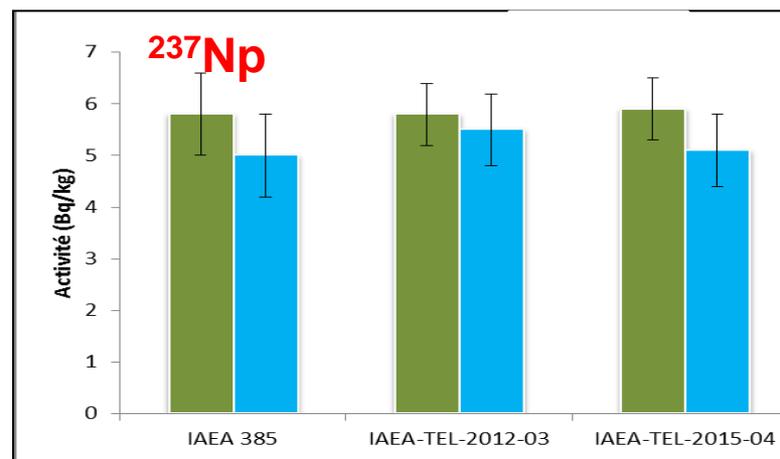
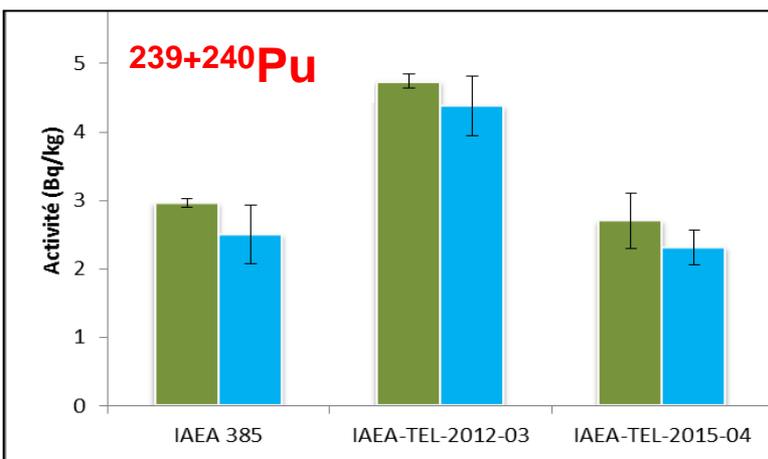
Justesse de la méthode

■ Activités de référence*
■ Activités expérimentales

IAEA 385 : sédiment
IAEA-TEL-2012-03 : sol
IAEA-TEL-2015-04 : sol



Excellente compatibilité

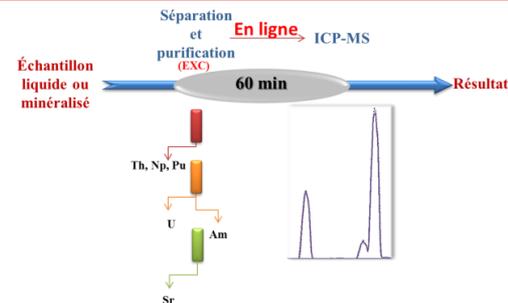


***Activité de référence** : activité certifiée, résultat intercomparaison ou activité théorique

A. HABIBI *et al*, Automated chromatographic separation coupled on-line to ICP-MS measurements for the quantification of actinides and radiostrontium in soil samples, *JRNC*, 2017 ; 314:127-139

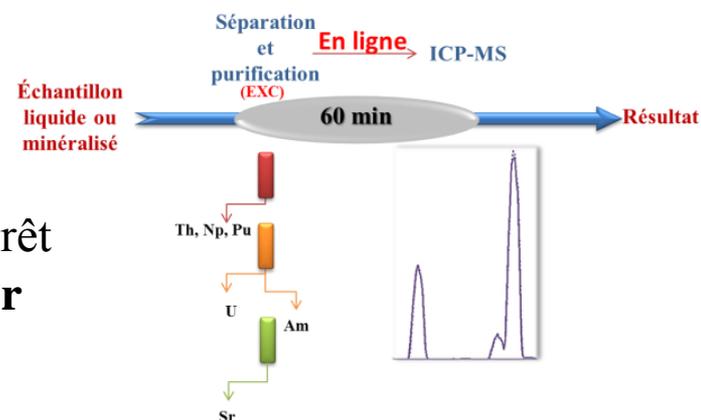
Conclusion 1/2

- Pour la mise en solution **RAPIDE** des sols et des sédiments :
 - ➔ Privilégier la fusion alcaline (quand les niveaux d'activité le permettent)
- Pour la séparation **RAPIDE** des actinides et de ^{90}Sr des sols et des sédiments :
 - ➔ Privilégier la séparation automatisée avec des colonnes contenant des résines d'extraction
- Pour la mesure **RAPIDE** des actinides dans les sols et les sédiments :
 - ➔ Privilégier la mesure en ligne par ICP-MS (quand les niveaux d'activité le permettent)



Conclusion 2/2

- **Protocole unique automatisé** pour les 6 éléments d'intérêt **U, Th, Pu, Np, Am et Sr**
- **Excellente séparation** des interférents
- **Excellente compatibilité** des activités expérimentales avec les activités de référence
- **Pour les PE étudiées :**
 - **LD** compatibles pour analyses **crise** pour les solides (couplage ICP-MS + CPG)

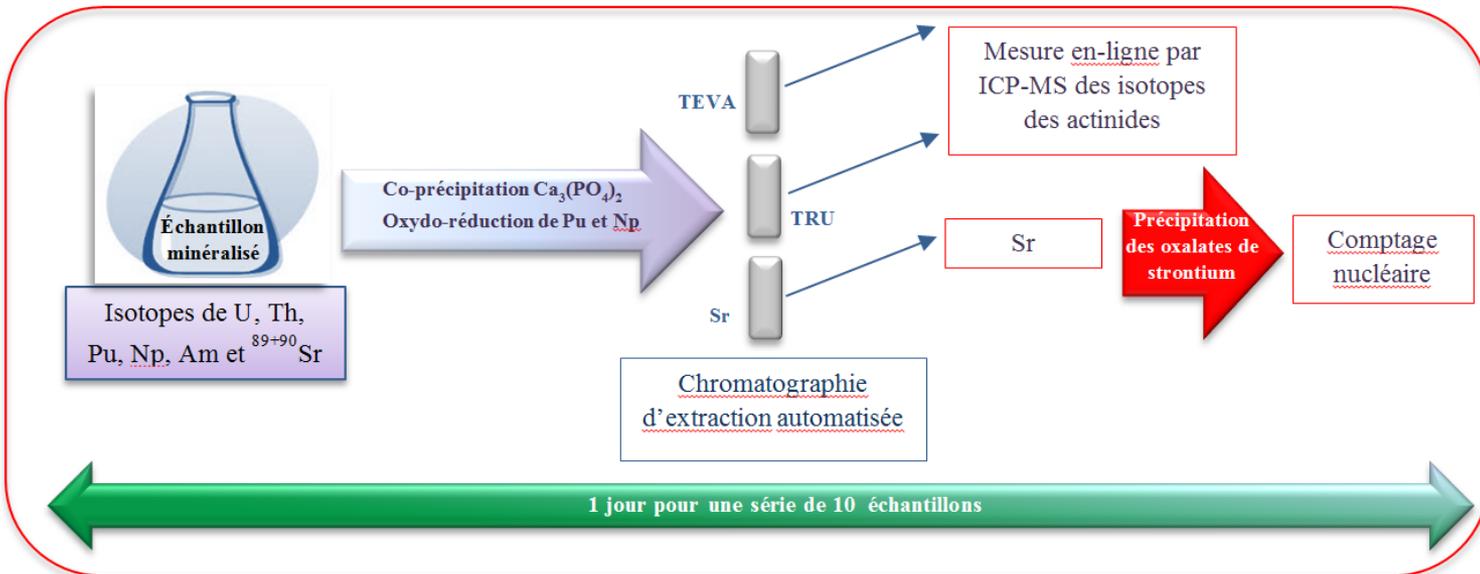


Réduction de la durée de la séparation chimique + mesure :

2 - 3 semaines **→** ~ **1 heure**



Merci pour votre attention



Azza HABIBI
IRSN/PSE-ENV/SAME/LERCA
azza.habibi@irsn.fr