

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

Azza HABIBI, Béatrice BOULET

IRSN

31 Rue de l'écluse – 78116 Le Vésinet

azza.habibi@irsn.fr

Les protocoles communément utilisés pour la quantification des actinides et de ^{90}Sr dans le cadre de la surveillance radiologique de l'environnement en France sont très performants et permettent d'atteindre des limites de détection très basses. Leur mise en œuvre est cependant complexe et implique des délais de traitement chimique et d'analyse pouvant nécessiter plusieurs semaines pour certains radionucléides.

Au cours de ces dernières années, les publications scientifiques présentant de nouvelles stratégies pour mettre en place des méthodes rapides visant notamment à augmenter le nombre d'échantillons traités se sont multipliées. Afin de répondre efficacement à ses missions dans le cadre d'une situation d'urgence radiologique, l'IRSN a développé une nouvelle méthode permettant une réduction importante des délais d'analyse actuels pour la mesure de certains isotopes des actinides ($^{234, 235, 236, 238}\text{U}$, $^{230, 232}\text{Th}$, $^{239, 240, 241}\text{Pu}$, ^{237}Np , ^{241}Am et ^{244}Cm) et de ^{90}Sr . Afin d'y parvenir, les différentes étapes du traitement chimique et de la mesure ont été étudiées et un travail visant à rechercher le meilleur compromis entre durées et performances des étapes de la minéralisation, du traitement chimique et de la mesure a été entrepris.

Minéralisation et traitement chimique

Les protocoles utilisés pour la quantification des actinides et de ^{90}Sr dans le cadre de la surveillance de l'environnement sont adaptés à des prises d'essai de plusieurs grammes, qui dépassent parfois 100 g dans le cadre de l'analyse de certains radionucléides. Cette prise d'essai conséquente est due aux niveaux d'activités très bas des actinides et de ^{90}Sr dans les échantillons de l'environnement. Dans le cas d'un accident radiologique, ces activités pourraient atteindre des valeurs supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles actuellement présentes dans l'environnement. La prise d'essai peut donc être drastiquement diminuée. Cette diminution rend possible l'utilisation de techniques de minéralisation et de purification plus simples et surtout plus rapides.

La stratégie de minéralisation mise en œuvre dans le cadre de cette étude consiste à utiliser une fusion alcaline automatisée pour la mise en solution des échantillons solides. L'échantillon solide est alors mélangé à un sel fondant, placé dans un creuset généralement en platine, et chauffé jusqu'à la température de fusion du sel fondant (800 - 1100 °C). La fusion alcaline permet non seulement de gagner du temps, mais aussi d'obtenir une minéralisation totale des échantillons contenant des matériaux réfractaires. Le caractère automatisé de cette fusion induit moins de manipulations de la part des opérateurs, ce qui permet d'avoir un protocole beaucoup plus sécurisé.

L'inconvénient majeur de la fusion alcaline est l'obtention de solutions très chargées en sels. En effet, la solution contient non seulement tous les composants de la matrice, mais aussi le sel fondant qui a été ajouté en grande quantité et dont l'effet est non négligeable sur la suite de l'analyse. Une co-précipitation est ensuite réalisée dans l'objectif d'éliminer sélectivement la majorité des constituants du sel fondant ainsi que certains éléments indésirables de l'échantillon. Le protocole de co-précipitation permet la récupération sélective et quantitative des actinides étudiés ainsi que du strontium. Par ailleurs, la remise en solution du précipité obtenu est facilement réalisable dans un milieu adapté à la suite de l'analyse puisqu'aucun ligand chélatant n'est utilisé.

Pour terminer cette étape de traitement chimique de l'échantillon, un protocole d'oxydo-réduction simple, rapide et avec des résultats quantitatifs est appliqué.

Séparation et mesure

La stratégie établie pour minimiser le temps d'analyse de chaque échantillon consiste en la mise en place d'un protocole de séparation unique pour tous les éléments d'intérêt. Cette séparation chimique a été automatisée et couplée en ligne à la mesure. La séparation est automatisée grâce à un module de chromatographie liquide et emploie 3 différentes résines d'extraction (la résine TEVA® (ammonium quaternaire), la résine TRU (CMPO + TBP) et la résine Sr (éther 18-couronne-6)). La mesure est ensuite effectuée par ICP-MS.

La chromatographie liquide a été choisie car ses modules, contrairement à ceux de l'HPLC (*chromatographie liquide à hautes performances*), sont en grande partie en PEEK (*polyéther éther cétone*), polymère extrêmement résistant aux acides. Afin de protéger les autres modules, les solutions acides utilisées ne sont pas très concentrées (< 40 % (m/m)).

Le protocole de séparation automatisée est couplé à l'ICP-MS grâce au module de chromatographie liquide. L'ICP-MS a été sélectionné car c'est une technique isotopique qui permet de quantifier plusieurs isotopes dans un échantillon en quelques minutes.

L'automatisation et le couplage avec l'ICP-MS permettent de minimiser les manipulations et de gagner un temps significatif. En outre, ce protocole permet d'augmenter la sensibilité de la mesure des radionucléides artificiels grâce à la quantification basée sur un signal transitoire. Ce gain en sensibilité induit une baisse des limites de détection, ce qui permet de pallier, en partie, à son augmentation due à la prise d'essai réduite. L'inconvénient majeur du couplage de l'étape de séparation à l'ICP-MS est la compatibilité des milieux d'élution avec les milieux préconisés de mesure. En effet, la concentration en acide des milieux de mesure ne doit pas dépasser 10 %, pour éviter de corroder le système d'introduction. La concentration en sel, quant à elle, ne doit pas dépasser 0,2 % pour éviter de former des dépôts dans le système d'introduction. Afin de pallier à cette contrainte, les résines d'extraction sont d'une grande utilité. En effet, outre la sélectivité considérable de ces résines pour les actinides et le strontium, l'élution sélective de chaque élément peut être réalisée avec des solutions de différentes natures. Cette large gamme d'éluants permet l'utilisation de solutions diluées en acide ou en sel. Par ailleurs, l'élution en chromatographie d'extraction, contrairement à celle en chromatographie ionique, ne dépend pas du volume de l'éluant mais de sa nature. Pour passer de l'élution d'un élément (ou d'un groupe d'éléments) à un autre, le changement de la nature ou de la concentration de l'éluant est donc nécessaire. Cette spécificité de la chromatographie d'extraction permet de minimiser l'effet de la matrice sur le temps de rétention des éléments et d'éviter donc le décalage des pics ou, le cas échéant, la superposition des pics de deux interférents.

La fixation des actinides et du strontium sur les résines d'extraction peut généralement être réalisée dans des milieux modérément acides (~ 3 M), ce qui augmentera la durée de vie des modules de chromatographie liquide.

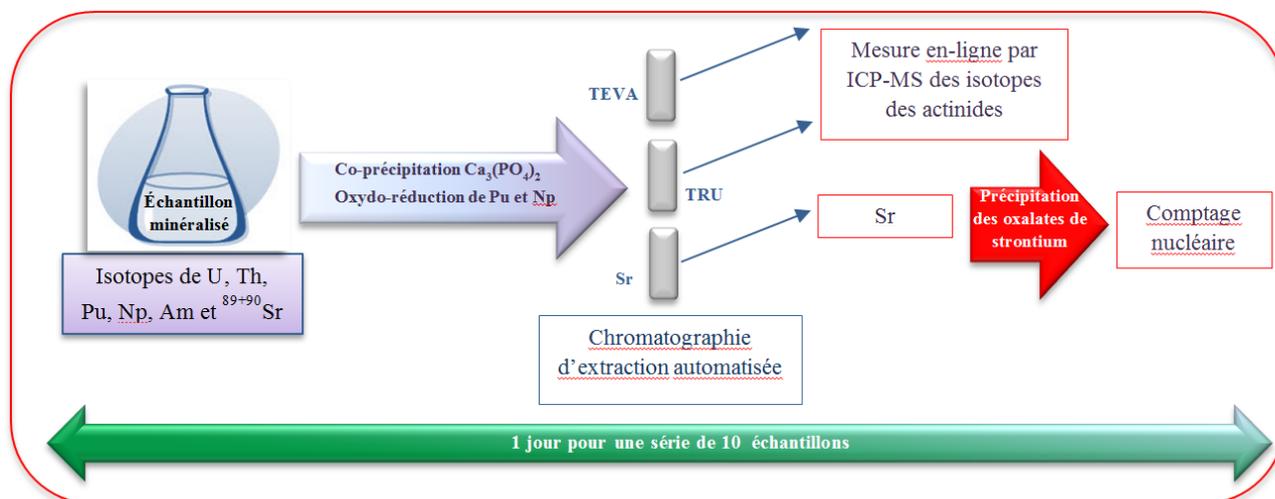
Par ailleurs, La faible activité spécifique de ^{90}Sr et l'importance des interférences ne permettent sa quantification par ICP-MS que pour des niveaux d'activité élevés. La collecte de la fraction d'éluion ainsi que la précipitation du strontium dans le but de le quantifier par compteur proportionnel à gaz ont été étudiées. En revanche, le compteur proportionnel à gaz est un compteur bêta global et ne permet donc pas de discriminer ^{90}Sr de ^{89}Sr présent dans les échantillons ainsi que de ^{90}Y , fils de ^{90}Sr . Une nouvelle méthode de quantification de ^{90}Sr par compteur proportionnel à gaz, même en présence de larges quantités de ^{89}Sr , a donc été mise en place.

Application aux matrices minérales (sols, sédiments)

Le protocole final de minéralisation par fusion alcaline permet une mise en solution totale et rapide des matrices minérales de l'environnement. En effet, lors de l'analyse de matrices contenant une proportion importante en oxydes réfractaires, la fusion alcaline permet de mettre en solution jusqu'à 20 % en plus de l'échantillon que le four à micro-ondes. Par ailleurs, la durée de la mise en solution par fusion alcaline ne dépasse pas 15 min contre 1-3 h pour le four à micro-onde et 3 jours pour la minéralisation acide sur plaque chauffante. Ces avantages ont rendu la mise en solution par fusion alcaline incontournable à l'IRSN même dans le cadre des analyses de routine des échantillons de l'environnement, en vue de l'analyse de U et de Th par exemple.

Après optimisation, la séparation chromatographique automatisée couplée en ligne à l'ICP-MS permet d'abaisser la durée des étapes de séparation et de mesure pour 10 échantillons de 2-3 semaines, lorsqu'une quantification par spectrométrie alpha est réalisée, à 24 heures, dont ~ 12 heures d'automatisation totale (sans intervention des opérateurs). Cette méthode a été appliquée à l'analyse de divers échantillons de sols et de sédiments. Les performances obtenues mettent en évidence, des limites de détection compatibles avec les niveaux maximaux admissibles préconisés lors d'une situation post-accidentelle. Par ailleurs, d'excellentes performances en termes de rendements chimiques ($\geq 70\%$), de fidélité et de justesse ont été obtenues.

La rapidité de cette nouvelle méthode, en comparaison avec les méthodes classiques actuelles, la rend désormais incontournable pour des besoins de mesures en situation d'incident ou d'accident nucléaire associés où les délais de rendu de résultats seraient très contraints.



Stratégie de la méthode rapide de quantification des actinides et de ^{90}Sr