

MÉTROLOGIE NUCLÉAIRE ET EAU : LES NOUVELLES TECHNIQUES DISPONIBLES ET EN COURS DE DÉVELOPPEMENT

**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
31 rue de l'Ecluse, 78770 Le Vésinet, France

L'Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire (IRSN) est l'expert public en matière de recherches et d'expertises relatives aux risques nucléaires et radiologiques. Ses activités couvrent ainsi de nombreux domaines dont la surveillance de l'environnement français. A cette fin, une veille permanente sur les niveaux de radioactivité dans les différents milieux de l'environnement est assurée.

Cette présentation synthétise les nouvelles techniques disponibles et en développement au Service de Traitement des Echantillons et de Métrologie pour l'Environnement (STEME) concernant des radionucléides dans des matrices liquides mesurés par scintillation liquide ou Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif (ICP-MS) avec éventuellement une phase de traitement chimique permettant une concentration et une purification de la matrice. Ces nouvelles techniques répondent soit à la surveillance de l'environnement français soit à une situation post-accidentelle.

1. Métrologie mise en œuvre pour la surveillance de l'environnement français ou les études radio écologiques

Pour les besoins de la surveillance de l'environnement ou des études radio écologiques, les techniques de mesure mises en œuvre doivent permettre de réaliser des analyses de traces et d'atteindre des limites de détections très basses. C'est dans ce but que les analyses du tritium par scintillation liquide sur compteur très bas niveau et du radium 226 par ICP-MS quadripolaire ont été développées.

Le tritium est l'isotope radioactif de l'hydrogène, d'une période de 12,3 ans. Ce radionucléide émetteur bêta pur est présent dans l'environnement à l'état naturel et artificiel. La production naturelle de tritium a pour origine l'interaction des rayons cosmiques avec l'atmosphère terrestre alors que sa présence artificielle est due aux essais nucléaires et à l'industrie nucléaire. Ayant les mêmes propriétés physico-chimiques que l'hydrogène, le tritium peut se substituer à lui dans l'environnement au sein de toutes molécules hydrogénées telle que l'eau (HTO), le dihydrogène gazeux (HT) ou les molécules organiques (OBT). Les activités rencontrées dans l'environnement varient de quelques dixièmes de Bq/L pour l'eau de mer à quelques dizaines de Bq/L dans les cours d'eau près de sites nucléaires [1]. L'IRSN, qui a pour mission la surveillance de l'état radiologique de l'environnement, doit être en mesure de quantifier la teneur en tritium sur toute cette gamme d'activité. Le STEME dispose ainsi de compteurs à scintillation liquide permettant d'atteindre des seuils de décisions (SD) de 1 Bq/L en tritium. Pour les activités inférieures à 1 Bq/L, le service s'est récemment équipé d'un nouveau compteur à scintillation liquide ALOKA LSC-LB7, pour l'instant unique en Europe. Pour des temps de mesures identiques (24 h) ce compteur permet d'atteindre des activités 5 fois plus faibles (de l'ordre de 0,2 Bq/L) que les compteurs classiques. Ce gain de performance est essentiellement dû au volume des prises d'essais mesurables par l'ALOKA (70 ml contre 10 ml pour les compteurs classiques). Le blindage au plomb de 500 kg et un compteur de garde contribuent également à faire de cet appareil un détecteur bas bruit de fond. Le compteur permet actuellement de mesurer en direct (sans concentration préalable

des échantillons) des activités significatives en tritium, dans l'eau douce et l'eau de mer, proches de 1 Bq/L avec des incertitudes de l'ordre de 15 % ($k = 2$) et comprises entre 0,8 et 0,3 Bq/L avec des incertitudes respectives comprises entre 20 % et 70 % ($k = 2$) pour 24h de comptage. Il est possible de diminuer le SD et les incertitudes en augmentant le temps de comptage. Il a ainsi été possible de mesurer des activités 0,3 Bq/L avec 45 % d'incertitude environ en doublant le temps de comptage.

Le radium 226 est un radionucléide naturel de la chaîne de décroissance de l'uranium 238, et est, à ce titre, présent dans l'environnement. C'est un émetteur principalement alpha et gamma dont la période radioactive est de 1600 ans. Sa quantification à l'état de traces peut être effectuée par détection du rayonnement alpha ou gamma émis lors de sa désintégration ou encore par l'intermédiaire de son descendant gazeux le radon 222 après une phase de traitement chimique et de mise à l'équilibre (émanation). La mise en œuvre de ces différentes techniques est complexe avec des temps d'analyse pouvant nécessiter plusieurs semaines (traitement chimique ou mise à l'équilibre).

Compte tenu de l'évolution des appareils de spectrométrie de masse (sensibilité, robustesse, coût...), l'analyse du radium 226 par comptage d'atomes avec un appareil de spectrométrie de masse quadripolaire (ICP-MS) [2] devrait permettre de répondre aux exigences de l'arrêté ministériel du 17/09/2003 concernant les performances de mesure de la radioactivité dans des eaux de consommation humaine (en particulier une limite de détection de l'ordre de 40 mBq/L).

Cette technique innovante en cours de développement a pour objectifs :

- 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.

Dans les deux cas présentés (mesures du tritium et du radium 226), les protocoles développés ont pour objectif de permettre des analyses de ces radionucléides en limitant les étapes de traitement tout en gardant des performances similaires par rapport aux techniques reconnues.

2. Métrologie mise en œuvre en situation post-accidentelle

En situation post-accidentelle les délais d'analyses demandés ne sont pas toujours compatibles avec l'utilisation des protocoles classiques de la surveillance de l'environnement pour les émetteurs alpha et bêta. Les limites de détections à atteindre, plus élevées qu'en situation normale, facilitent le développement de techniques d'analyses rapides.

Le développement de nouvelles séparations automatisées répond aux besoins de diminution du délai d'analyse et de mesure de hautes activités. Les protocoles de séparation sont basés sur l'utilisation de colonnes de chromatographie liquide. L'ion d'intérêt peut être traité de deux façons différentes après son élution : il peut être collecté via un collecteur de fraction monté après la colonne de chromatographie ou mesuré en ligne par un couplage chromatographie liquide/ICP-MS.

Les isotopes 89 et 90 du strontium sont deux émetteurs bêta purs d'intérêt. En raison de leur radiotoxicité et de leur comportement physico-chimique similaire à celui du calcium, ces radionucléides peuvent se retrouver dans la chaîne alimentaire. Après l'accident de Fukushima, la nécessité de disposer de protocole permettant de quantifier rapidement le strontium 89 et 90 s'est renforcée. Dans un échantillon de l'environnement en situation post-accidentelle, le mélange de radionucléides issu du strontium se compose de trois émetteurs bêta : le strontium 89, le strontium 90 et l'yttrium 90 (recroissance via le strontium 90 compte tenu de la période radioactive de 2,67 jours de l'yttrium 90). D'autres sources d'interférences pouvant perturber la mesure des strontiums 89 et 90 [3], une séparation chimique est donc nécessaire afin de les éliminer. La mesure de ces radionucléides dans un court délai s'avère complexe. De plus, la métrologie à mettre en œuvre dépend du rapport $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$.

La stratégie retenue par le STEME est présentée sur la Figure 1 :

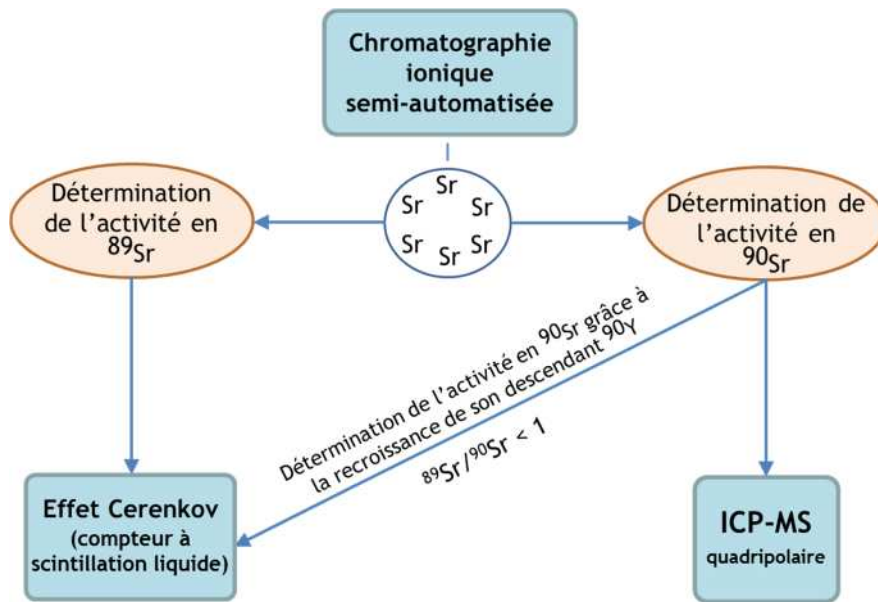


Figure 1 : Stratégie de la détermination de l'activité du ^{89}Sr et du ^{90}Sr

La purification (traitement chimique afin de l'isoler) du strontium est effectuée à l'aide d'une colonne d'échanges d'ions dans un système en partie automatisé appelé Chromatographie Ionique (IC).

Sur l'aliquote final obtenu, des mesures nucléaires et/ou par spectrométrie de masse (ICP-MS) sont réalisées.

Le traitement chimique couplé en ligne avec l'ICP-MS et l'ajout de dioxygène dans la cellule de réaction de l'ICP-MS permettent de limiter au mieux l'interférence poly atomique due à l'yttrium 89 (stable) et l'interférence isobarique due au zirconium 90 (stable).

La mesure nucléaire, réalisée sur un compteur à scintillation liquide, consiste en une mesure de la lumière émise par l'interaction des particules bêta du strontium 89 et de l'yttrium 90 avec le milieu aqueux de l'échantillon (effet Cerenkov). Des mesures répétées permettent de remonter aux activités en strontium 89 (mesure directe) et en strontium 90 (mesure via l'yttrium 90).

Quel que soit le rapport $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$, l'activité du strontium 89 est déterminée par effet Cerenkov et l'activité du strontium 90 via la mesure par ICP-MS quadripolaire à la masse sur charge 90.

Si le rapport $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ est inférieur à 1, l'activité en strontium 90 peut également être obtenue à partir de la recroissance de l'yttrium 90 par effet Cerenkov.

Les tests réalisés par ce nouveau protocole de détermination de l'activité des strontiums 89 et 90 dans l'eau peu chargée en sels aboutissent actuellement à une capacité de traitement d'environ 6 à 10 échantillons en moins de deux jours contre trois semaines en utilisant les méthodes habituelles pour ce type d'analyse.

Cette méthode rapide est compatible avec les limites de consommation : Niveau Maximal Admissible de contamination radioactive des denrées alimentaires (NMA).

Des adaptations sont en cours de développement pour l'analyse du strontium 89 et 90 dans des matrices telles que le lait ou le sol.

3. Conclusion

Les récentes acquisitions d'appareils de pointe ont contribuées au développement de nouveaux protocoles de métrologie au Service de Traitement des Echantillons et de Métrologie pour l'Environnement de l'IRSN. Les nouvelles techniques disponibles et en cours de développement répondent d'une part aux besoins de la surveillance de l'environnement français ou des études radio écologique et d'autre part permettent des analyses rapides en situation post-accidentelle.

[1] IRSN/DEI, "Le tritium dans l'environnement," IRSN, rapport n°IRSN/DEI 2009-05, 2009.

[2] X. Hou and P. Roos, "Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples," *Anal. Chim. Acta*, vol. 608, no. 2, 105–139, Fev. 2008.

[3] A. Tovedal, U. Nygren, and H. Ramebäck, "Methodology for determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr in radiological emergency: I. Scenario dependent evaluation of potentially interfering radionuclides," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 282, no. 2, 455–459, Nov. 2009.