

ANALYSE DE L'URANIUM DANS LES ÉCHANTILLONS DE L'ENVIRONNEMENT

Céline AUGERAY, Maxime MORIN, Eric CALE, Kévin GALLIEZ

PSE- ENV/Service d'Analyses et de la Métrologie de l'Environnement (SAME)

Journées SFRP
Au cœur de l'uranium
Les 1^{er} & 2 février 2023

SAME en quelques chiffres



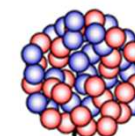
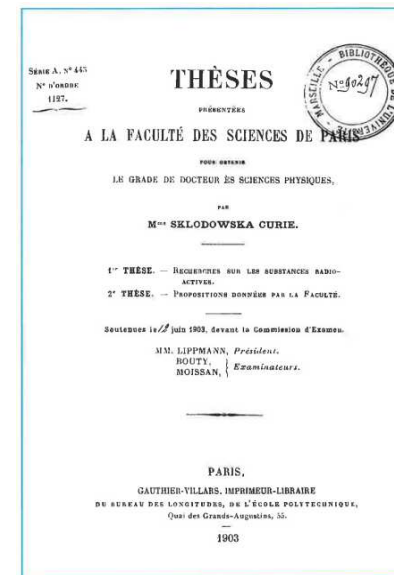
L'uranium

[UN PEU D'HISTOIRE

- | Découvert en 1789 par le chimiste allemand Klaproth
- | Sujet de thèse Marie-Curie en 1897
« Etude des rayonnements uraniques » découverts par Henri Becquerel
- | Années 1930 : découvert de l'isotopie de l'uranium (Dempster : ^{235}U ; Nier : ^{234}U)

[ISOTOPES (RADIONUCLÉIDES) NATURELS DE L'URANIUM

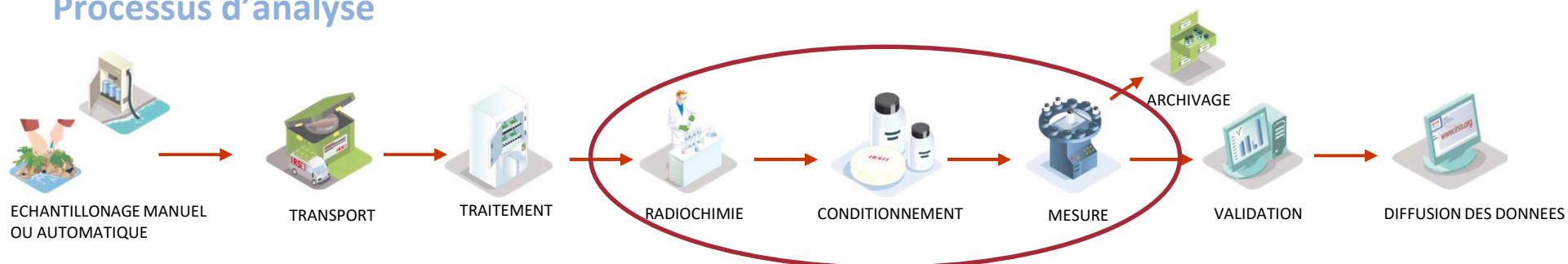
	^{238}U	^{235}U	^{234}U	^{236}U
Période (an)	$4,5 \times 10^9$	$7,0 \times 10^8$	$2,4 \times 10^5$	$2,3 \times 10^7$
Abondance isotopique naturelle (atome %)	99,3 %	0,7 %	5×10^{-5} %	10^{-15} – 10^{-7} %
Principaux rayonnements émis	alpha	alpha gamma	alpha	alpha
Origine	Primordial	Primordial	Chaîne de décroissance ^{238}U	Capture neutronique ^{235}U



Pourquoi quantifier l'uranium ?

-  Surveillance de l'environnement
-  Situations accidentelles et post-accidentelles
-  R&D : études radiologiques – expertises...

Processus d'analyse



Métrologie

SPECTROMÉTRIE GAMMA

SPECTROMÉTRIE ALPHA

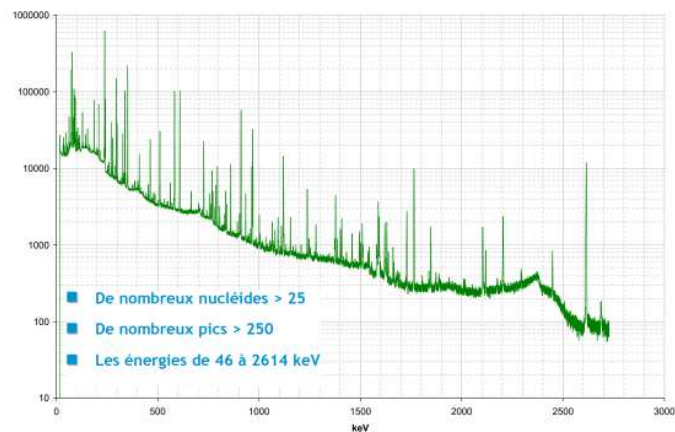
SPECTROMÉTRIE DE MASSE
ICP-MS

[LA SPECTROMÉTRIE GAMMA

Qualitative, quantitative et non destructible



Quelques conditionnements classiques (IRSN)



Exemple d'un spectre gamma



Détecteur gamma Germanium dans son château de plomb

Simple à mettre en œuvre et efficace cependant nécessite un bon niveau d'expertise

[LA SPECTROMÉTRIE GAMMA

^{238}U

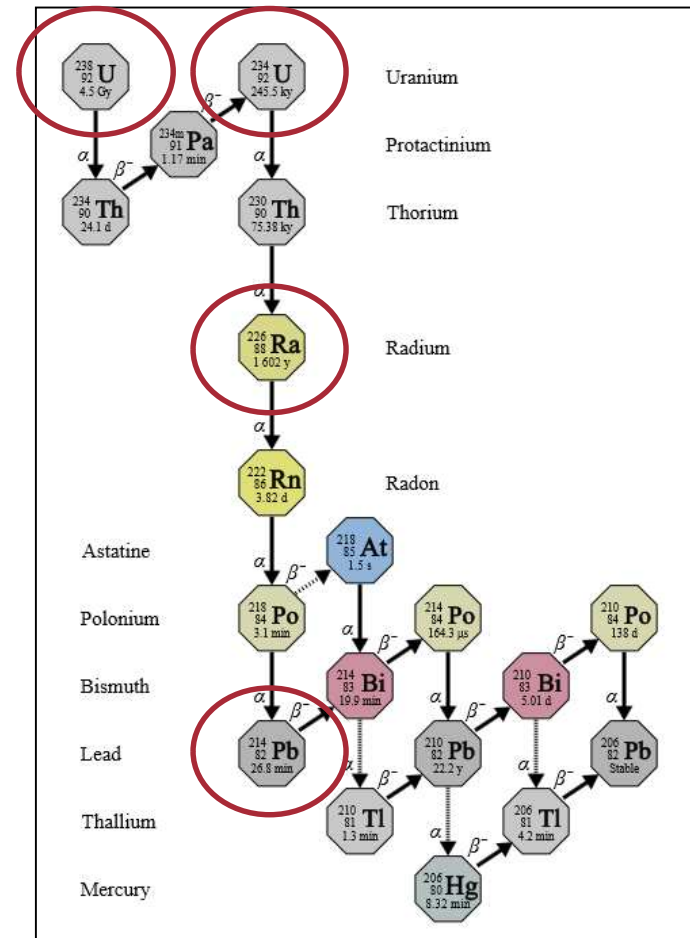
- L'activité de l'uranium 238 ne peut-être directement déterminée. Cet isotope n'émet qu'une raie gamma de faible intensité (0,068 %) et à basse énergie (49,6 keV)
- Les raies émises par ses descendants peuvent être utilisées, si l'on fait l'hypothèse d'équilibre radioactif \Rightarrow ^{234}Th (63,3 keV et 92,5 keV) et $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (1001 keV)

^{234}U

- Cet isotope émet, comme l'uranium 238, une raie gamma de faible intensité (0,12 %) et à basse énergie (53,2 keV).
- Pour son descendant ^{230}Th , émetteur à 68 keV (0,38%)

^{235}U

- la raie la plus intense (57,1 %) à 185,7 keV est perturbée par une raie du radium 226 à 186,2 keV (3,59 %) dont la contribution doit être déduite, par la connaissance de ses descendants situés au-delà du radon 222, en particulier le ^{214}Pb à 295,22 keV (18,5 %) dont il faut pouvoir garantir l'équilibre.



[LA SPECTROMÉTRIE ALPHA



Technique

- nécessitant une radiochimie
- quantitative
- destructive



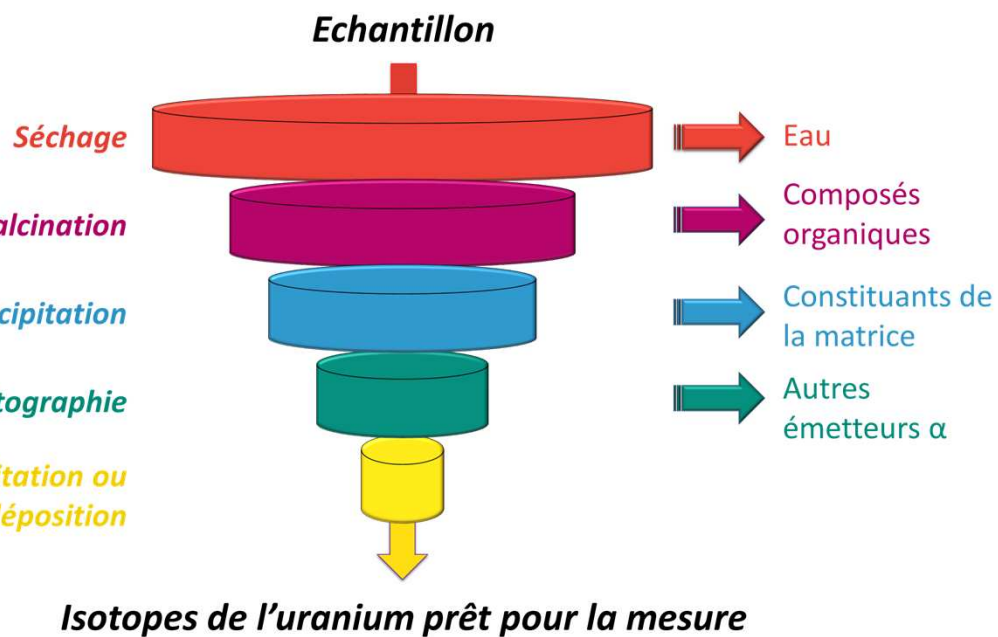
Co-précipitation



Chromatographie

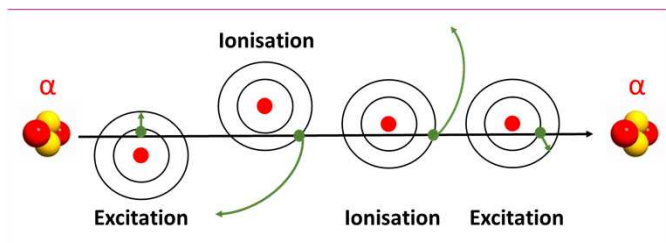


Précipitation ou électrodéposition



[LA SPECTROMÉTRIE ALPHA

- La technique de mesure utilisée est la spectrométrie alpha par semi-conducteur (Silicium) : les particules alpha émises par l'échantillon interagissent dans le matériau du détecteur, appelé PIPS, et produisent un signal transmis au logiciel d'acquisition.

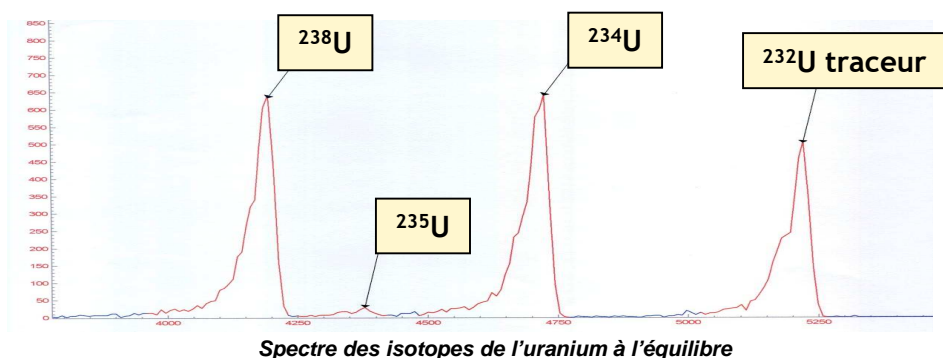


Chambre semi-conducteur

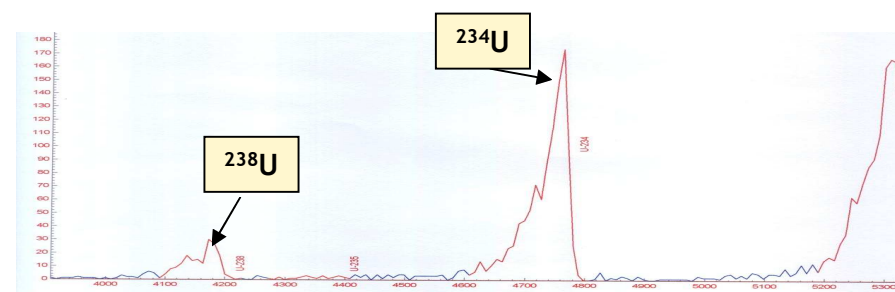


*Semi-conducteur seul
(à gauche le contact,
à droite la surface de
détection)*

- Rendement de comptage : 10 à 16%
- Résolution : 30 à 45 keV

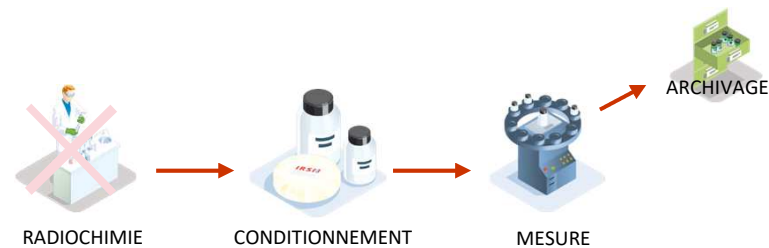
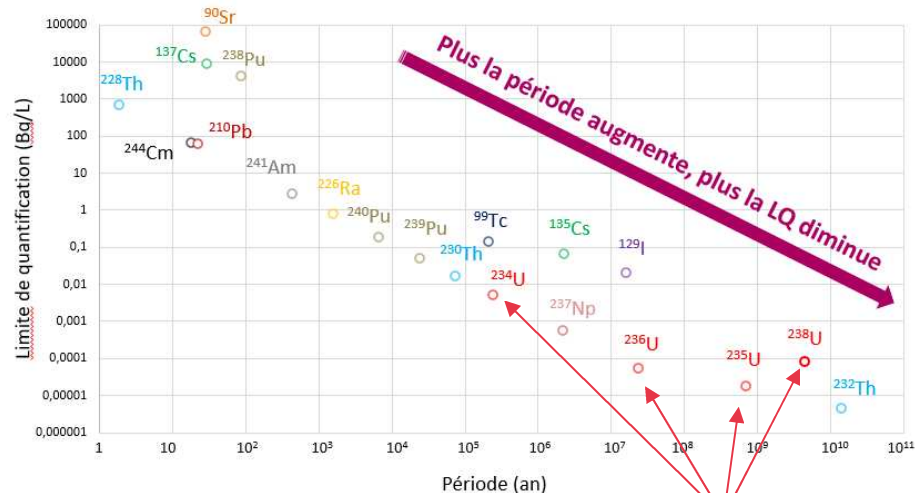


Spectre des isotopes de l'uranium à l'équilibre



Spectre des isotopes de l'uranium en déséquilibre

[LA SPECTROMÉTRIE MASSE – ICP-MS



Technique

- quantitative
- destructible
- nécessitant une radiochimie
 - sans ou avec pour les eaux
 - avec pour les autres matrices

$$A = \lambda N$$

Excellents candidats

Mise en solution robuste



Meilleures performances que la spectrométrie alpha pour une prise d'essais identique

Minéralisation acide sur plaque chauffante (5 g)



Fusion alcaline (0,5 g)



LA SPECTROMÉTRIE MASSE – ICP-MS

Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif

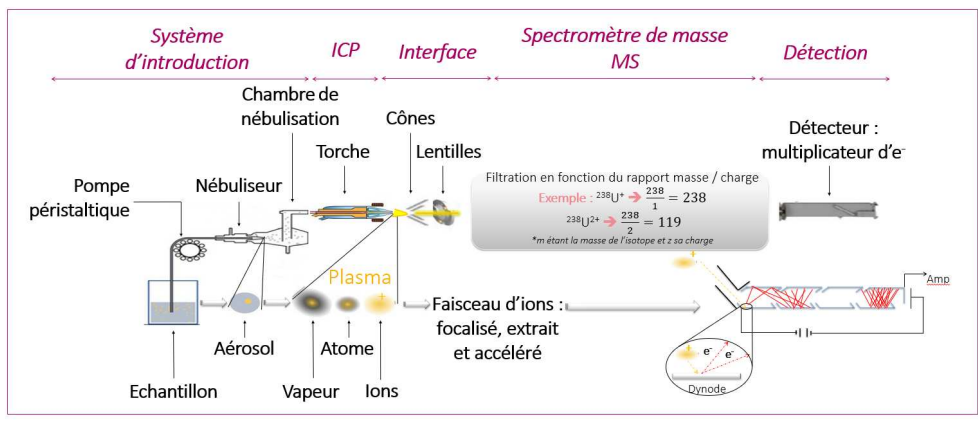
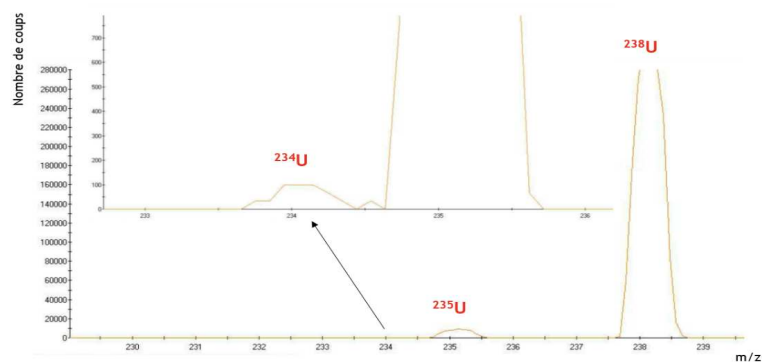


Schéma de principe de l'ICP-MS

Etalonnage

- Externe (droite d'étalonnage)
- Dilution isotopique (traceur ^{233}U)



Spectre de masse des isotopes de l'uranium

[BILAN DES PERFORMANCES DES TECHNIQUES (PROTOCOLES DE ROUTINE AU SAME)

Technique	Analyse	Mise en œuvre	Seuil de détection ⁽¹⁾ ou de quantification ⁽²⁾ Ordre de grandeur	Incertitude	Délai d'analyse <i>approximatif</i>	Prise d'essai	Texte de référence
Spectrométrie Gamma ⁽¹⁾	²³⁴ U, ²³⁵ U, ²³⁸ U	Simple Non destructive Bon niveau d'expertise	10 à 100 Bq/L ou kg selon l'isotope	10 %	24 heures	500 mL	NF EN ISO 17294-2 NF EN ISO 18589-3

Les tendances métrologiques à l'IRSN

[RECHERCHE

| Spectrométrie de masse :

- rapports isotopiques $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ très bas niveau
- couplage ablation laser-ICPM/MS...



| Radiochimie : automatisation

| Prélèvement : DGT....

| Spéciation de l'uranium



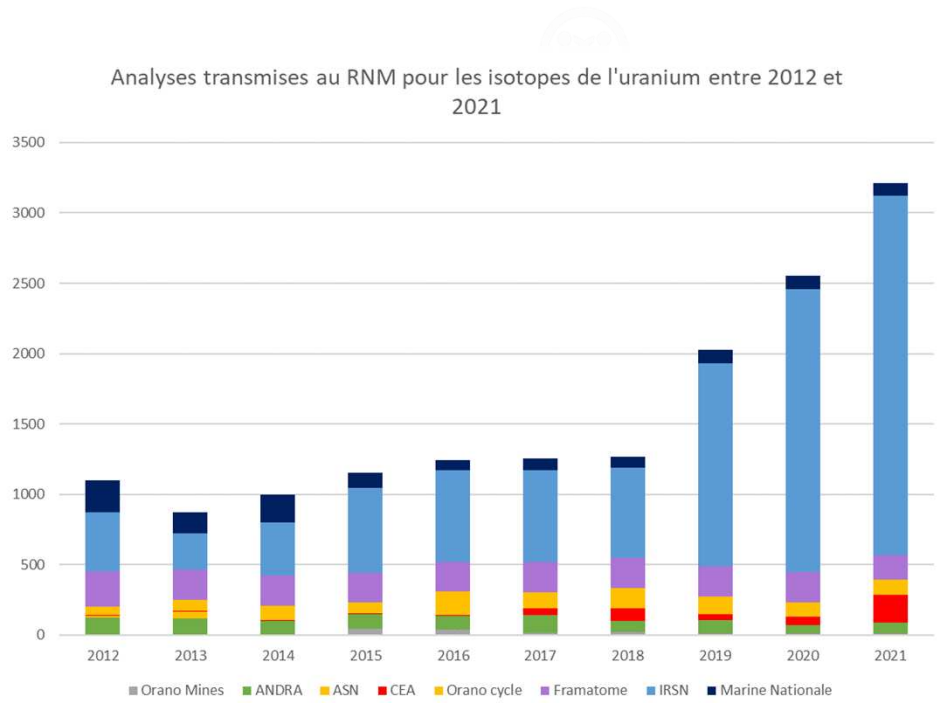
[RÉPONSE AUX SITUATIONS INCIDENTELLES

| Analyse rapide



Le réseau national de mesures de la radioactivité de l'environnement (RNM)

[QUELQUES CHIFFRES



3215



ANALYSES RÉALISÉES EN 2021

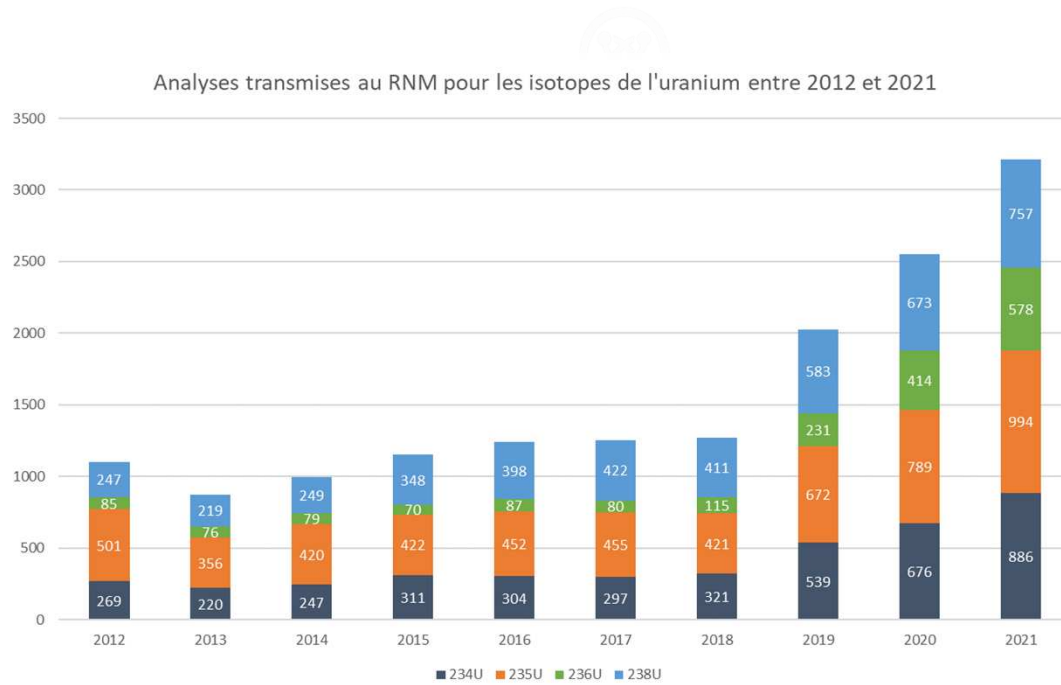
+ 500 résultats par an



EVOLUTION DES ANALYSES DEPUIS 3 ANS À L'IRSN (SAME)

Le réseau national de mesures de la radioactivité de l'environnement (RNM)

[QUELQUES CHIFFRES



37% eaux

22% aérosols atmosphériques

20% sols et sédiments



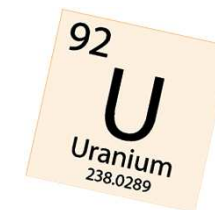
NATURE DES MATRICES
DES ANALYSES SUR 10 ANS

234, 235 et 238



ISOTOPES DE L'URANIUM

Conclusion et perspectives



3 TECHNIQUES D'ANALYSES

Spectrométrie **gamma**

Spectrométries **alpha**

Spectrométrie de masse
ICP-MS



ENJEUX



Augmenter nos **capacités** d'analyses des isotopes de l'uranium

Adapter l'analyse au **besoin** de compréhension du comportement de l'uranium dans l'**environnement**

Merci pour votre attention

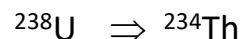


AUGERAY Céline
celine.augeray@irsn.fr

Merci à l'équipe du SAME

- Cossonnet C., Agarande M., Bérard P., Franck D., Montégue., A., Perrin M.L., Witschger O., L'Uranium, de l'environnement à l'homme. EDP Sciences. Collection IPSN. Chapitre 5 : 145-185.
- Hou X., Roos P., Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. Anal. Chim. Acta 2008; 608(2): 105-139.
- Ansoberlo E., Aupiais J., Baglan N., Mesure du rayonnement alpha. CETAMA. Editions TEC et DOC.
- Lehto J., Hou X., Chemistry and analysis of radionuclides. Wiley-vch.

[LA SPECTROMÉTRIE GAMMA



- L'activité de l'uranium 238 ne peut-être directement déterminée. Cet isotope n'émet qu'une raie gamma de faible intensité (0,068 %) et à basse énergie (49,6 keV)
- Les raies émises par ses descendants peuvent être utilisées, si l'on fait l'hypothèse d'équilibre radioactif

Dans la plupart des échantillons de l'environnement cette hypothèse est seulement vérifiée pour les premiers éléments de la chaîne et jusqu'au radium ^{226}Ra . Au-delà, les équilibres sont perturbés par le comportement du descendant gazeux qu'est le radon 222

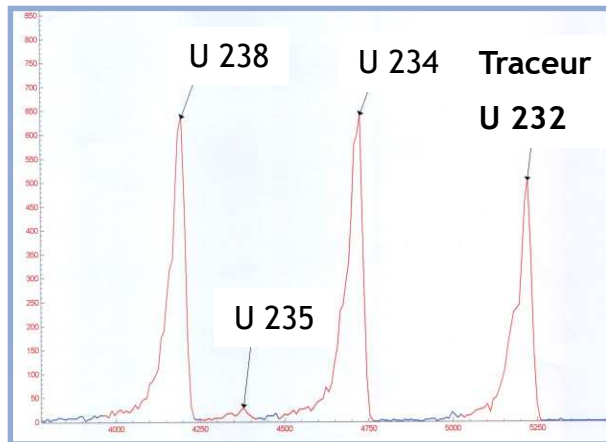


- la raie la plus intense (57,1 %) à 185,7 keV est perturbée par une raie du radium 226 à 186,2 keV (3,59 %) dont la contribution doit être déduite, par la connaissance de ses descendants situés au-delà du radon 222, en particulier le ^{214}Pb à 295,22 keV (18,5 %) dont il faut pouvoir garantir l'équilibre.



- Cet isotope émet, comme l'uranium 238, une raie gamma de faible intensité (0,12 %) et à basse énergie (53,2 keV). LD est de plusieurs centaines de Bq/kg.
- Pour son descendant ^{230}Th , émetteur à 68 keV (0,38%), la LD est 3 fois plus basse

a- spectrométrie alpha : Uranium isotopique



500 ml

Traceur U232

Évaporation pré-concentration

Remise en solution acide

Transfert sur résine

Élution et filtration

Co-précipitation et dépôt sur filtre

Spectrométrie α

LD= 0,005Bq/l