

60 ANS
CETAMA
Métrologie et Analyses Chimiques

SEMINAIRE 60 ans de la CETAMA
France, Nîmes – 19-21 octobre 2021

N° 1

Poster – Résumé

GT03 Actinides

Eric ESBELIN ¹, Christophe MAILLARD ¹,
Marielle CROZET ²

¹ CEA, DES, ISEC, DMRC, SASP, LAAT Univ. Montpellier, Marcoule, France

² CEA, DES, ISEC, DMRC, CETAMA, Univ. Montpellier, Marcoule, France

Le GT03 « Actinides » est issu de la fusion en 2018 des GT02 « Analyse de l'uranium » et de l'ancien GT03 « Analyse du plutonium ». Ce GT 03 « Actinides » est dédié à l'amélioration de la mesure de l'uranium, du plutonium mais aussi celle de tout autre actinide si le besoin en est exprimé par ses membres.

Mesure d'un actinide est un raccourci de langage : en effet, la grandeur à mesurer peut être de différente nature, par exemple la fraction massique de plutonium ou l'isotopie du plutonium ou la fraction massique d'un des isotopes du plutonium...

Historiquement, de nombreuses thématiques concernant la mesure de l'uranium ou du plutonium ont été abordées dans les GT02 et l'ancien GT03, centrées sur la technique de mesure par exemple (coulométrie, TIMS et Q ICP-MS, spectrophotométrie d'absorption, K-Edge, XRF, FXL, tritriphotogravimétrie) ou centrées sur l'étape de préparation de l'échantillon (dissolution du plutonium métallique, séparation par chromatographie) ou bien encore centrées sur des contraintes liées à ces mesures (phénomène de radiolyse induit par le plutonium). Une enquête faite en 2017 montre que ces thématiques restent d'intérêt pour les membres du nouveau GT03 avec l'émergence de nouvelles perspectives (nouveaux procédés de dissolution du plutonium métallique, mesure du plutonium par calorimétrie, par radiométrie, autres méthodes de séparation en amont de la détection,...).

A la mi-2021, un nouveau président et une nouvelle secrétaire technique ont été nommés pour ce GT03 tout en conservant le sous-groupe existant travaillant sur la validation de la méthode de purification par chromatographie de l'uranium et du plutonium, méthode 397, parue en 2020 et fruit du travail du sous-groupe « méthode » du GT03.

A la réalisation pérenne des comparaisons interlaboratoires EQRAIN U, Pu et (U+Pu), s'ajoutent les perspectives actuelles du GT03 : établissement d'une liste des méthodes d'analyse actuelles de l'uranium et du plutonium avec leurs conditions d'utilisation, leurs caractéristiques et l'incertitude de mesure pour chacune, approfondissement de la thématique K-Edge et FXL...

Le poster présenté par le GT03 « Actinides » synthétise ses principales récentes réalisations et ses orientations.



60 ANS
CETAMA
Métrologie et Analyses Chimiques

SEMINAIRE 60 ans de la CETAMA
France, Nîmes – 19-21 octobre 2021

N° 2

Communications orales – Résumé

GT6 Spectrométries d'absorption et d'émission atomiques

Fabien PILON ^{1*}, Didier MALOUBIER ², Sylvain MOREL ³, Sébastien PICART⁴

¹ CEA, DAM, Le Ripault, Monts, France

² CEA, DAM, Valduc, Is-sur-Tille, France

³ IAEA, Department of Safeguards, Seibersdorf, Austria

⁴ CEA, DES, ISEC, DMRC, CETAMA, Univ. Montpellier, Marcoule, France

* fabien.pilon@cea.fr

Les spectrométries d'absorption atomique (AAS) et d'émission atomique à source plasma (ICP-OES) ont connu des développements instrumentaux majeurs depuis les années pionnières qui ont vu leur développement et la commercialisation des premiers appareils. Ces techniques de caractérisation élémentaire se sont, grâce à cela, rapidement imposées dans les laboratoires de caractérisation, même si l'ICP-OES s'y trouve beaucoup plus représentée désormais.

Le Groupe de Travail N° 6 de la CETAMA porte sur ces spectrométries d'émission et d'absorption atomiques. Ses missions sont de préparer la rédaction de méthodes, de cahiers d'instrumentation et d'ouvrages de synthèse, mais aussi de participer aux circuits interlaboratoires EQRAIN Traces, et dans tous les cas de valoriser les retours d'expériences des laboratoires participants (plus de trente actuellement). Son rôle est aussi de diffuser des informations scientifiques au cours de réunions plénières : Hugues Paucot, expert en spectrométrie de l'Université de Pau, y intervient régulièrement en proposant des recommandations pour la mise en œuvre de la spectrométrie d'émission atomique. Les fournisseurs d'équipements sont également sollicités pour venir y présenter leurs nouveaux produits.

Les faits marquants de ces dernières années sont la naissance d'un sous-groupe consacré aux analyses des éléments légers, dit sous-GT6 « CHONS », avec la mise en œuvre d'un premier circuit de comparaison inter-laboratoires dédiés à ces éléments, l'organisation de journées techniques portant sur l'analyse élémentaire et isotopique et surtout la publication d'un ouvrage majeur paru en 2016 aux éditions EDP Science (*La validation de méthode en spectrométrie d'émission optique à source plasma. De l'échantillon au résultat*), avec près d'une quarantaine de contributeurs.



60 ANS
CETAMA
Métrologie et Analyses Chimiques

SEMINAIRE 60 ans de la CETAMA
France, Nîmes – 19-21 octobre 2021

N° 3

Session Poster – Résumé

GT 12 : Spectrométrie de Masse

René BRENNETOT¹, Sébastien PICART², Alexandre QUEMET³, Adeline MASSET¹

¹ Université Paris-Saclay, CEA, Service d'Études Analytiques et de Réactivité des Surfaces, 91191, Gif-sur-Yvette, France

² CEA, DES; ISEC; DMRC, CETAMA, Univ Montpellier, Marcoule, France

³ CEA, DES; ISEC; DMRC, SASP, Univ Montpellier, Marcoule, France

* E-mail : rene.brennetot@cea.fr

Le GT 12 de la CETAMA s'intéresse aux techniques de spectrométrie de masse appliquées à l'analyse élémentaire et isotopique de matrices variées rencontrées dans le secteur nucléaire et environnemental. Ce groupe de travail donne l'occasion aux laboratoires partenaires de présenter leurs résultats d'analyse obtenus en ICP-MS et les développements et validations de méthode associés. Il constitue également un lieu d'échanges avec les différents constructeurs d'appareils de spectrométrie de masse inorganique (ICP-MS principalement) qui y viennent présenter leurs dernières nouveautés. Ce GT organise également tous les ans un circuit d'aptitude nommé circuit EQRAIN traces pour lequel 15 éléments métalliques sont à mesurer dans une matrice aqueuse. La synthèse des résultats obtenus sur ce circuit est présentée en fin d'année lors de la réunion plénière. Au sein de ce GT intervient aussi un expert dans le domaine de la spectrométrie de masse, Hugues PAUCOT de l'UT2A (Université de Pau), qui nous expose en réunion plénière des recommandations sur la mise en œuvre de l'ICP-MS (étalon interne, couplages, ...) ou réalise des focus sur des applications originales de la technique MS. Enfin, ce GT comporte deux sous-groupes : un sous-groupe bonnes pratiques en ICP-MS et un sous-groupe dilution isotopique et spectrométrie de masse.

Le sous-groupe « Bonnes pratiques en ICP-MS » qui vient de se constituer sera le lieu d'échanges privilégiés pour discuter sur les bonnes pratiques en ICP-MS pour les mesures élémentaires ; il a pour objectif la mise à jour du cahier d'instrumentation « Spectrométrie de masse » et la sortie d'un guide de bonnes pratiques sur les contrôles journaliers de l'appareils dans un deuxième temps. Ce sous-groupe est animé par Adeline MASSET.

Le sous-groupe « dilution isotopique » est également un espace d'échange sur la thématique de la dilution isotopique en spectrométrie de masse (ICP-MS, TIMS, ICP-MS-MC). Ce sous-groupe s'est déjà réuni à 5 reprises et la prochaine étape sera la rédaction d'un document de recommandation pour l'optimisation des mesures en dilution isotopique (pesées, gestion du traceur, ...). Ce sous-groupe est animé par Alexandre QUEMET.



SEMINAIRE 60 ans de la CETAMA
France, Nîmes – 19-21 octobre 2021

N° 4

Poster – Résumé

GT14 Analyse des radionucléides dans les effluents et les déchets

Lionel BEC-ESPITALIER ¹, Céline AUGERAY ², Céline GAUTIER ³, Linda GRAVIER ⁴,
Marielle CROZET⁵

¹ ORANO, NucLab, Marcoule, France

² IRSN Le Vésinet, PSE –ENV/SAME, France

³ CEA, DES, ISAS, DPC, SEARS, LASE, Saclay, France

⁴ CEA, DES, IRESNE, DEC, SA3E, LARC, Cadarache, France

⁵ CEA, DES, ISEC, DMRC, CETAMA, Univ. Montpellier, Marcoule, France

Depuis une dizaine d'années, le groupe thématique (GT) 14 "Analyse des radionucléides dans les effluents et les déchets" s'intéresse particulièrement à la mesure des radionucléides émetteurs de rayonnement bêta et à leur méthode de séparation. D'une manière générale, les méthodes développées récemment dans ce groupe portent non pas sur la détection elle-même, normalisée par ailleurs, mais plutôt sur la séparation du radionucléide d'intérêt en amont de sa détection.

En 2015, un sous-groupe dédié à la mesure du technétium 99 (⁹⁹Tc) a été créé avec pour objectif la parution d'une méthode de mesure du ⁹⁹Tc commune aux différents laboratoires du réseau CETAMA. Deux étapes ont été nécessaires pour aboutir en 2018 à une méthode validée (méthode CETAMA 394) : dans un premier temps la rédaction de la méthode, dans un second temps, sa validation par comparaison interlaboratoires.

En 2018 et 2019, suite aux restrictions dues au règlement européen REACH (n°1907/2006 entré en vigueur en 2007) sur certains réactifs, deux sous-groupes ont vu le jour. Un sous-groupe s'intéressant à la réactualisation de la méthode de mesure du nickel 63 (⁶³Ni) et un sous-groupe s'intéressant à celle de la méthode de mesure du fer 55 (⁵⁵Fe). Les travaux menés par ces 2 sous-groupes ont permis en 2020, la rédaction des méthodes CETAMA 396 et 398 respectivement, validées elles aussi par comparaison interlaboratoires.

Il a été décidé en 2021 de poursuivre le travail du GT14 par la création de deux sous-groupes : l'un portant sur l'analyse du tritium (³H) dans la matrice béton et l'autre portant sur la mesure du rayonnement global alpha-bêta. Ces deux sous-groupes viennent de naître.

Le GT14 participe aussi activement, en collaboration avec les GT18 "Analyse de l'eau" et GT31 "Analyse des radionucléides dans l'environnement" aux tests sur les nouveaux liquides scintillants sans nonylphénol éthoxylate, liquides compatibles avec le règlement REACH.

Les principaux résultats des trois sous-groupes ⁹⁹Tc, ⁶³Ni et ⁵⁵Fe sont présentés dans ce poster ainsi que les premières perspectives des deux sous-groupes ³H béton et alpha bêta global récemment créés.

GT18 - Mesure de la radioactivité dans les eaux

Céline AUGERAY ¹, Emond Dupuis ², Véronique LABED ³

¹ IRSN Le Vésinet, PSE –ENV/SAME, France

² SCK CEN, Mol, Belgique

³ CEA, DES, ISEC, DMRC, CETAMA, Univ. Montpellier, Marcoule, France

Le groupe thématique (GT) 18 « Mesure de la radioactivité dans les eaux » a pour objectif de veiller au partage des techniques et des méthodes les plus performantes. Il apporte un soutien méthodologique et technique pertinent de qualité.

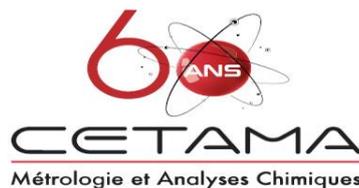
Ses activités techniques s'articulent autour de présentations abordant des rappels de principes analytiques ou des nouvelles techniques en cours de développement (radon 222, radium 226, spectrométrie gamma, analyse rapide en contexte accidentel...). Des visites de plateformes analytiques sont régulièrement organisées. Le recueil de pratiques, les validations de méthodes à l'aide de participation à des essais interlaboratoires, l'élaboration de notes techniques font également partie des activités techniques du GT 18.

Ce GT assure également la veille réglementaire dans le cadre du Réseau National de Mesure (RNM) et de la normalisation internationale en lien avec le groupe de travail ISO/TC147/SC3 « Water quality - Radioactivity measurements ».

Ces dernières années, le retour d'expérience du GT18 concernant la mesure de l'activité alpha / bêta globale dans les eaux a été valorisé par des échanges lors des réunions du GT. La rédaction d'un guide a alors été envisagée. Afin de répondre à cet objectif, en 2020, le sous-groupe « Mesure des activités alpha / bêta dans les eaux » a été créé et piloté par Edmond Dupuis du SCK CEN.

En collaboration avec les GT14 « Analyse des radionucléides dans les effluents et les déchets » et GT31 « Analyse des radionucléides dans l'environnement », le GT18 participe activement, aux tests sur les nouveaux liquides scintillants sans nonylphénol éthoxylate, liquides compatibles avec le règlement REACH, afin de vérifier leur compatibilité avec les besoins des différents laboratoires participants.

Le GT 18 a pour perspectives de renforcer les échanges entre les laboratoires afin d'améliorer les techniques d'analyse de l'eau et de poursuivre la montée en compétence des laboratoires, en travaillant en collaboration notamment avec le nouveau sous-groupe du GT14 « mesure de l'activité alpha / bêta globale dans les effluents » et le GT transverse 35 « échantillonnage – Mesure – Incertitude ».



60 ANS
CETAMA
Métrologie et Analyses Chimiques

SEMINAIRE 60 ans de la CETAMA
France, Nîmes – 19-21 octobre 2021

N° 6

Session Poster – Résumé

GT 33 « Chromatographie »

D. Roussignol ^{1*}, G. Canciani ²

¹ CEA, DES, ISEC, DMRC, SASP, LAAT Univ. Montpellier, Marcoule, France

² CEA, DES, ISEC, DMRC, CETAMA, Univ. Montpellier, Marcoule, France

*Denis.roussignol@cea.fr

Le Groupe Thématique « Chromatographie » (GT33), né en 2003, réunit les spécialistes de cette technique d'analyse travaillant essentiellement dans le milieu nucléaire (monitorage de l'environnement, supervision de réacteurs nucléaires, recherche sur le combustible usé, ...). Le réseau du GT est coordonné par le président du GT 33, D. Roussignol, qui assure la qualité et l'expertise scientifique lors des réunions de GT- ainsi que par un secrétaire technique de la CETAMA, G. Canciani, – qui assure les aspects organisationnels portant sur la gestion du GT et de ses activités. A travers des réunions régulières, le GT33 dresse l'inventaires des besoins des acteurs du secteur ainsi que de l'évolution des techniques d'analyse par chromatographie. Il assure ainsi le retour d'expériences des laboratoires sur l'utilisation du matériel et les performances des méthodes d'analyses chromatographiques.

Dans le cadre de ses missions le GT33 organise et définit les éléments d'action du circuit de comparaison interlaboratoires (CIL) EQRAIN Ions. Le CIL EQRAIN Ions est un circuit à récurrence annuelle qui vise à évaluer l'aptitude des laboratoires participants pour l'analyse de concentrations d'ions choisis par le biais de la chromatographie. La nature des ions analysés lors du CIL EQRAIN Ions est alternant de sorte que les CIL organisés lors des années paires portent sur les anions inorganiques et certains cations (en complément de la technique par ICP), tandis que les CIL organisés lors des années impaires portent sur l'analyse des anions inorganiques et certains carboxylates. Actuellement la CETAMA vient de rendre les résultats du CIL EQRAIN Ions n°6 dans une note technique publiée en juillet 2021 (NT - DO 2021-05) et les résultats du CIL EQRAIN Ions n°7 sont en cours de traitement. Le lancement du CIL EQRAIN ions n°8 est prévu pour l'année 2022.

En complément de ses activités régulières, le GT 33, a récemment entamé la rédaction d'un guide technique sur la chromatographie à travers le sous-groupe SS-GT33 « Valorisation des expertises de chromatographie ». Ce guide, construit autour de l'expertise du Prof. Jérôme Randon de l'université de Lyon-1, à pour objectif de consolider les connaissances modernes sur l'utilisation de la chromatographie et de fournir un document de référence pour tout utilisateur de cette technique analytique.

Poster – Résumé

GT31 – Analyse des radionucléides dans l'environnement

Nicolas BAGLAN¹, Audrey BACCHETTA², Véronique LABED³

¹ ASN-DEU, 15, rue Louis Lejeune, CS 70013 – 92541 Montrouge Cedex, France

² EDF – DIPNN – DI, CNPE de Chinon, BP 23, 37420 Avoine, France

³ CEA, DES, ISEC, DMRC, CETAMA, Univ. Montpellier, Marcoule, France

Le groupe de travail (GT) 31 a pour objectif d'assurer un partage des connaissances, sur la thématique de l'analyse des radionucléides dans l'environnement. Il s'adresse à l'ensemble des laboratoires dont les travaux portent sur cette thématique et rassemble de nombreux laboratoires assurant la surveillance radiologique de l'environnement. Il vise à proposer à ses participants ; exploitants nucléaires, laboratoires de recherche ou laboratoires d'analyses, des solutions adaptées à leurs besoins, en regard de leurs contraintes, de leurs objectifs analytiques et des techniques disponibles.

Plus spécifiquement, à date, le GT est organisé en sous-groupes qui se concentrent sur les thématiques suivantes : « tritium – carbone 14 », « cartouches d'iodes », « affaiblissement lumineux » et « DROP β [1] ». En complément, les membres du GT travaillent en étroite collaboration avec les autres GT de la CETAMA sur des thématiques transverses. Par exemple, avec les GT 14 « analyse des radionucléides dans les effluents et les déchets » et GT18 « Mesure de la radioactivité dans les eaux », l'impact de l'évolution de la formulation des liquides scintillants, liée à la réglementation REACH pour l'utilisation de substances chimiques dangereuses, sur la qualité et les performances des mesures par scintillation liquide est étudié. Enfin, le GT 31 est l'interface privilégiée avec le workshop international « OBT » qui traite de l'analyse et du comportement du tritium organiquement lié.

Les activités techniques du groupe s'articulent autour de présentations abordant des développements ou études spécifiques (ex : nouvelles techniques ou évolutions matérielles d'équipements – *analyseurs à scintillation liquide, barboteurs* ; banc d'essai PERSEE, etc.), des sujets de recherche (ex : spéciation du tritium, thèse IODE de l'IRSN, etc.), des actualités du domaine (ex : évolution des liquides scintillants, évolutions normatives, etc.), des recueils de pratiques (ex : surveillance de l'ambiance tritium des laboratoires), etc. De plus, des essais interlaboratoires sont régulièrement organisés pour valider des méthodes ou étudier des paramètres spécifiques (ex : influence du lieu de stockage sur les activités en tritium mesurées dans les échantillons [2], détermination des activités en tritium dans les eaux de référence [3], etc.). Des notes techniques sont élaborées afin tracer les différents exercices réalisés au sein du GT, de valoriser le savoir faire du GT relatif à l'analyse des radionucléides dans l'environnement et de le rendre accessible à l'ensemble des laboratoires d'analyses [4]. Le travail mené au sein du GT ces dernières années a notamment conduit à la publication du Dossier de Recommandations pour l'Optimisation des mesures (DROP) bêta en 2020 [1].

En termes de perspectives, le GT 31 poursuivra ses actions de qualification des nouveaux liquides scintillants, en collaboration avec le GT18 et le GT14. Des thématiques récemment abordées vont être approfondies et notamment la thématique « cartouches d'iode ». L'objectif sera d'échanger autour des problématiques de prélèvement et de mesure de l'iode pour la surveillance de l'environnement (rétention de l'iode dans le charbon actif, mesure par spectrométrie gamma). Les éléments scientifiques partagés dans le cadre de ce sous-groupe permettront *in fine* de rédiger une NT CETAMA puis d'alimenter un projet de révision de norme des mesures des iodes dans les cartouches de charbon actif. La volonté des laboratoires est également de travailler de manière plus approfondie sur la mesure du carbone 14 dans l'environnement, et d'étudier les méthodes permettant une meilleure estimation des incertitudes associées aux courbes d'affaiblissement lumineux.

[1] Baglan N., Cassette P., Ansoborlo E., Belin V. Mesures du rayonnement Bêta, EDP Sciences 2020.

[2] Baglan N., Ansoborlo E., Cossonnet C., Losset Y., Crozet M. Investigation of the potential impact of storage place on tissue free water tritium and organically bound tritium activity determination, *Radioprotection*, 52 V4 (2017) 281-289 .

[3] Jean Baptiste P., Fourré E., Dapoigny A., Ansoborlo E., Baglan N., Reference waters" in French laboratories involved in tritium monitoring: how tritium-free are they?, *Radioprotection*, 49 V2 (2014) 143-145 .

[4] Monsanglant-Louvet C., Brun S., Baglan N., Ansoborlo E. Guide de mesurage des activités alpha-beta globales sur des filtres de prélèvement atmosphérique ; Rapport CEA – R6494 (2018) 40 p.

Groupe de Travail 32 « Spéciation »

Thomas Vercoouter¹, Sébastien Picart²

¹ CEA, DES, ISAS, DMN, SEMI, Univ. Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France

² CEA, DES; ISEC; DMRC, CETAMA, Univ Montpellier, Marcoule, France
thomas.vercoouter@cea.fr, sebastien.picart@cea.fr

Connaître la spéciation d'éléments chimiques est au cœur de nombreuses applications pour lesquelles il est important de prévoir et modéliser le comportement d'un élément. C'est évidemment le cas dans le domaine du cycle du combustible nucléaire où la maîtrise du comportement des radionucléides est essentielle tant pour les procédés développés et mis en œuvre, que pour la gestion de l'impact liés aux activités. C'est aussi le cas dans d'autres secteurs allant de la santé à l'environnement, ou encore en milieux industriels. Plusieurs approches se sont largement développées dans la communauté scientifique pour appréhender la spéciation d'un élément. Le GT32 s'intéresse depuis son origine à la modélisation de la spéciation à l'aide de base de données thermodynamiques et aux techniques d'analyse de la spéciation.

Concernant les calculs de spéciation, les bases de données thermodynamiques et codes de spéciation font l'objet d'échanges d'expertise et expérience, en s'appuyant sur des exercices inter-laboratoires permettant de confronter les résultats et de progresser sur la maîtrise des calculs et l'évaluation des sources de données. L'influence de paramètres tels que concentration en ligands, force ionique, pH ou potentiel redox sur l'évolution d'une distribution d'espèces chimiques dans un milieu, font partie des sujets importants traités par le GT32.

Concernant les techniques d'analyse, les méthodes spectroscopiques et spectrométriques ainsi que la modélisation moléculaire tiennent une part importante dans les études liées aux radionucléides et aux métaux en général. La capacité à discriminer finement les espèces, à les détecter à bas niveau et à les quantifier, sont autant de questions abordées lors des réunions de GT. Les couplages de techniques séparatives avec une détection performante, ou encore les techniques déportées ou in situ complètent le panel des sujets expérimentaux d'intérêt. Les participants contribuent aussi à certains exercices inter-laboratoires afin de mettre à l'épreuve les analyses et interprétations de données de spéciation.

GT34 - Mesure nucléaires

Stéphane Dogny¹, Denis Pombet², Véronique Labeled³; Zakkarya Melkalfa⁴,

¹ Orano Démantèlement et Services, Marcoule, France

² EDF Direction Industrielle, Saint-Denis, France

³ CEA, DES, ISEC, DMRC, CETAMA, Univ. Montpellier, Marcoule, France

⁴ Orano Chimie Enrichissement, Tricastin, France

Le groupe thématique (GT) 34 « Mesures Nucléaires » a été créé en 2018. Il a pour objectif de répondre aux nouveaux besoins de caractérisation radiologique qui apparaissent avec les programmes d'A&D des installations CEA, Orano et EDF. Ce GT a en charge la rédaction de documents de recommandation (DROP ; Guide de bonnes pratiques, Guide d'aide à la décision, Validation des méthodes,...) à destination de l'ensemble des acteurs (MO, MOE, Entités Opérationnelles,...).

Les membres du GT viennent d'horizons très variés, CEA, ORANO, EDF, IRSN et ANDRA, mais également de sociétés ayant des activités de mesures telles que MIRION, NUVIA et VEOLIA Nuclear Solutions.

Les principales actions de ce GT envisagées à moyen terme sont les suivantes :

- Révision du DROP gamma et extension du périmètre (DROP Spectrométrie Gamma)
- Rédaction de guides de bonnes pratiques dans les domaines de la mesures nucléaires
- Rédaction d'un guide d'aide à la décision pour le choix des solutions de caractérisation radiologique
- Mise en place d'un Circuit d'Intercomparaison des Laboratoires (CIL) pour la validation des méthodes de caractérisation – Focus sur un circuit post-acquisition en spectrométrie gamma
- Soutien à la normalisation (AFNOR – GTN 5)
- Interaction avec les autres GT de la CETAMA – GT 35, GT 29 et GT 14
- Partage sur les innovations technologiques et méthodologiques

Dans un premier temps, il a été décidé de se focaliser sur deux actions :

- La mise à jour sous forme de fiches indépendantes et évolutives du DROP des mesures par spectrométrie gamma- de l'échantillon à l'équipement : sous GT DROP gamma animé par Zakkarya Melkalfa d'Orano CE
- La mise en place du circuit d'Intercomparaison des laboratoires pour la spectrométrie (circuit dit de post acquisition ou CIL théorique) : sous GT EIL post-acquisition animé par Denis Pombet d'EDF.



60 ANS
CETAMA
Métrologie et Analyses Chimiques

SEMINAIRE 60 ans de la CETAMA
France, Nîmes – 19-21 octobre 2021

N° 10

Poster – Résumé

GT35 Echantillonnage – mesure - incertitude

Michèle DESENFANT ^{1*}, Rachel CHAMPION ²,
Marielle CROZET ³

¹ Laboratoire national de métrologie et d'essais, 1 rue Gaston Boissier 75724 Paris Cedex 15 - lne.fr

² Centres industriels de l'Andra dans l'Aube, Direction des opérations industrielles,

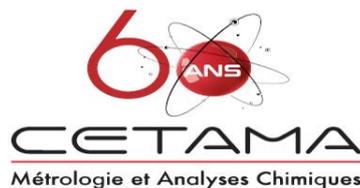
³ CEA, DES, ISEC, DMRC, CETAMA, Univ. Montpellier, Marcoule, France

Créé en 2018, le GT35 « Echantillonnage – mesure – incertitude » réunit des spécialistes en analyse chimique, physico-chimique et radiologique intéressés par l'amélioration de la qualité du résultat de mesure passant par l'optimisation de l'échantillonnage, de la mesure et du traitement des données. Ces domaines d'application sont en particulier le contrôle de procédé, la qualité des produits, la surveillance de l'environnement et la caractérisation des déchets. Il a en charge de définir des approches pour améliorer la qualité du résultat de mesure et quantifier la confiance dans ce résultat en prenant en compte l'ensemble du processus de mesure, depuis l'échantillonnage jusqu'à l'expression du résultat. Son rôle est transverse aux autres GT de la CETAMA.

Le GT35 a pour objectif la rédaction de documents de référence et/ou projet de normes (pré-normalisation) et il propose des actions pour améliorer la qualité des résultats de mesure.

Trois réunions plénières ont eu lieu depuis sa création avec une nombreuse participation de divers organismes Andra, LNE, CEA, ORANO, EDF, Géovariances, JRC Karlsruhe, AIEA... Ces trois réunions plénières ayant permis de dégager des problématiques fédératrices, deux sous-groupes ont été créés : l'un portant spécifiquement sur l'estimation de l'incertitude liée à l'échantillonnage appelé SG « échantillonnage » sous la responsabilité de l'Andra et l'autre sur l'estimation de l'incertitude de mesure nommé SG « incertitude » dont le fonctionnement est transversal en appui aux autres GT.

Ce poster synthétise le travail réalisé jusqu'à maintenant au sein de ce GT35 et ses principales orientations.

The logo for CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives) features the lowercase letters 'cea' in white on a red square background.The logo for INSIDER consists of a small colorful icon followed by the word 'INSIDER' in a bold, sans-serif font.The logo for CETAMA's 60th anniversary features a large '60' with 'ANS' inside the zero, a stylized atomic symbol, and the text 'CETAMA Métrologie et Analyses Chimiques' below.

SEMINAIRE 60 ans de la CETAMA
France, Nîmes – 19-21 octobre 2021

N° 11

Session Poster – Résumé

Direct Analysis of Plutonium(IV) Process Solutions Using Chemometric Methods

G. Bailly*, D. Maloubier, G. Legay

CEA, DAM, Valduc, F-21120 Is-sur-Tille, France

*guillaume.bailly@cea.fr

The development of on-line analytical methods is an issue to control plutonium reprocessing. However, on-line adaptation of some traditional techniques such as UV-Vis spectrophotometry is not straightforward. In nitric acid solutions, Pu(IV) forms various Pu – nitrate complexes which possess different electronic properties, leading to slightly different UV-Vis spectra.

The formation of these complexes is controlled by nitric acid concentration. Therefore, it is impossible to quantify Pu(IV) concentration in solutions of unknown acidity with a single wavelength UV-Vis analysis if there is no sample preparation.

This work presents preliminary tests on Pu(IV) quantification without sample preparation, using chemometric methods. Calibration and validation procedure will be presented, with a special emphasis on the strategy followed to construct a calibration set that can be representative of a real process where actual sample are difficult to obtain.

Session Poster – Résumé

Optimisation de deux méthodes radiochimiques pour l'analyse du Sr-90 dans les déchets et effluents radioactifs

Emilie Baudat¹, Céline Gautier^{1*}, Christèle Colin¹, Pascal Fichet²

¹ Université Paris-Saclay, CEA, Service d'Études Analytiques et de Réactivité des Surfaces, 91191, Gif-sur-Yvette, France

² CEA, DES/DDSD/DFDE/SGOF, Bâtiment 611, 91191, Gif-sur-Yvette, France

*E-mail: celine.gautier@cea.fr

Le Sr-90 est un produit de fission caractéristique avec une demi-vie de 28,8 ans dont il est nécessaire de mesurer l'activité dans les déchets et effluents radioactifs. Il s'agit d'un émetteur bêta pur qu'il est nécessaire d'isoler de sa matrice et de ses interférents, notamment de son produit de désintégration l'Y-90, (également émetteur bêta pur avec un demi-vie de 2,66 jours) au préalable de sa mesure nucléaire sur compteur proportionnel ou appareil à scintillation liquide [1]. Deux méthodes radiochimiques sont particulièrement utilisées pour la séparation du Sr-90.

La première, qui peut être qualifiée de « classique », consiste en une suite de précipitations sélectives avec comme étape clé, la séparation du Sr de son homologue chimique le Ca grâce à l'acide nitrique fumant [2]. Il permet de précipiter le Sr sous forme de nitrates alors que le Ca reste en solution. Cependant, la précipitation d'une partie du Ca avec le Sr implique la nécessité de répéter cette étape. La présence de Ca dans le précipité final d'oxalate de Sr engendrerait une erreur sur le rendement déterminé par gravimétrie et utilisé pour la correction de l'activité mesurée par comptage proportionnel. De ce fait, cette méthode n'est pas adaptée à toutes les matrices de déchets nucléaires malgré la répétition de l'étape [3], en particulier pour les bétons. De plus, l'utilisation de l'acide nitrique fumant est problématique à cause de son caractère hautement corrosif et toxique pour les opérateurs et l'environnement de travail.

La seconde méthode de séparation est basée sur la résine d'extraction chromatographique Sr[®], commercialisée par Triskem, qui permet la séparation de nombreux interférents dont l'Y-90 et le Ca [4]. Il est toutefois nécessaire de réaliser un prétraitement pour éliminer notamment le Pu(IV) qui n'est pas séparé sur la résine et qui interfère lors de la mesure par scintillation liquide. Pour cela, une précipitation en milieu ammoniacal est utilisée. Cependant, dans certaines conditions, par exemple en présence de HF, le Sr peut être perdu lors de cette étape.

La présente étude s'est focalisée sur l'amélioration de deux procédures d'analyse du Sr-90. La méthode dite « classique » a été optimisée grâce à la méthodologie des plans d'expériences qui a permis d'éliminer l'utilisation de l'acide nitrique fumant au profit de l'acide nitrique concentré à 69 %, communément utilisé en laboratoire. Pour la méthode sur résine Sr[®], le prétraitement a été remplacé par une séparation préalable sur la résine d'extraction TRU[®] [5]. Les deux protocoles ont été validés sur échantillons réels par comparaison aux modes opératoires de référence. Les approches développées pourront être étendues à d'autres radionucléides.

1. Roussel-Debet S, Beaugelin K (2005) Fiche radionucléide: Strontium 90 et environnement
2. ISO (2016) 13160 - Water quality - Strontium 90 and strontium 89 - Test methods using liquid scintillation counting or proportional counting
3. Lehto J, Hou X (2011) Chemistry and analysis of radionuclides: Laboratory techniques and methodology. John Wiley & Sons
4. Triskem (2015) Sr-Resin product sheet. <https://www.triskem-international.com>. Accessed 10 Nov 2020
5. Triskem (2015) TRU-resin product sheet. https://www.triskem-international.com/scripts/files/5f52e918838780.51688061/PS_TRU-Resin_FR_161007.pdf. Accessed 23 Jun 2021

Méthodologie mise en œuvre dans le cadre de la NFT 90-210 pour le dosage des ions Cl^- , F^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , NH_4^+ et CN^- par Chromatographie Ionique.

 Valérie Boyer^{1*}, Léa Chanéac, Sabine Charbouillot, Gwénaëlle Ballion

¹CEA/DUSP/SPR/LMAR

 * valerie.boyer@cea.fr

Dans le cadre réglementaire, suite au nouvel arrêté environnemental de 2018, le Laboratoire de Mesures et d'Analyses Radiologiques (LMAR) a fait l'acquisition d'une chromatographie ionique pour l'analyse des ions chlorures, fluorures, nitrates, nitrites, phosphates, ammoniums et cyanures. Le développement des méthodes a été réalisé afin de respecter les nouvelles exigences environnementales en terme de Limite de Quantification (LQ).

Ce Poster présente la méthodologie mise en œuvre au LMAR dans le cadre de la NFT 90-210 « Qualité de l'eau-protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire » ainsi que les résultats obtenus pour la vérification de la méthode de dosage des ions chlorures, fluorures, nitrates, nitrites, phosphates et ammoniums par chromatographie ionique avec détection par conductimétrie et le dosage des ions cyanures (libres) par chromatographie ionique avec détection par ampérométrie sur des échantillons d'eaux (douces, résiduaires).

Les méthodes de mesures par chromatographie ionique sont basées sur les normes : NF EN ISO 10304-1 pour les ions chlorures, fluorures, nitrites, nitrates et phosphates, NF EN ISO 14911 pour les ions ammoniums et NF T90-10 pour les ions cyanures.

Au vu des études menées lors de la vérification des méthodes, le laboratoire réalise aujourd'hui la mesure des ions Cl^- , F^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , NH_4^+ et CN^- par Chromatographie ionique sur des échantillons d'eaux douces et résiduaires. Le domaine d'application, les LQ et incertitudes associées sont :

ions	Domaine d'application (mg/L)	LQ client mg/L	LQ méthode LMAR mg/L	Incertitudes (k=2)
Chlorures	0,50 - 50	1,00	0,50	15% si $C \geq 0,5$ mg/L
Fluorures	0,05 – 5,0	0,17	0,05	40% si $0,05 \leq C < 0,1$ mg/L 15% si $C \geq 0,1$ mg/L
Nitrates	0,30 - 20	0,50	0,30	40% si $0,3 \leq C < 1$ mg/L 20% si $C \geq 1$ mg/L

Nitrites	0,01 – 2,0	0,01	0,01	60% si $0,01 \leq C < 0,1$ mg/L 15% si $C \geq 0,1$ mg/L
Phosphates	0,10 – 5,0	0,02	0,10 (*)	30% si $0,1 \leq C < 1$ mg/L 15% si $C \geq 1$ mg/L
Ammoniums	0,010 – 0,5	0,010	0,010	60% si $0,01 \leq C < 0,05$ mg/L 25% si $C \geq 0,05$ mg/L
Cyanures	0,05 – 2,0	0,05	0,05	15% si $C \geq 0,05$ mg/L

(*) Dans les conditions actuelles d'utilisation de la Cl, la LQ (0,02 mg/L) demandée par le client n'est pas atteignable, pour les échantillons dont la teneur en ions phosphates est inférieure à 0,1 mg/L, l'analyse sera faite par la méthode de routine utilisée au laboratoire (KIT de spectrophotométrie)

Développement de nouvelles méthodes d'analyse de l'iode 129 à bas niveau appliquées à la compréhension des mécanismes de transfert de l'iode dans l'environnement

C. Carrier^{1,2*}, A. Habibi¹, D. Hébert², C. Augeray¹, D. Maro²

¹IRSN/PSE-ENV/SAME/LERCA, 78116 Le Vésinet, France

²IRSN/PSE-ENV/SRTE/LRC, 50130 Cherbourg-Octeville, France

*coralie.carrier@irsn.fr

Les études relatives aux mécanismes de transfert de l'iode dans l'environnement, notamment à proximité de l'usine Orano la Hague, sont primordiales. L'iode 129 est en effet rejeté de façon chronique par cette usine dans l'environnement marin et dans l'atmosphère. La réémission de l'iode du milieu marin vers le littoral sous forme de gaz ou d'aérosol sera donc évaluée au regard des rejets atmosphériques directs en utilisant le ⁸⁵Kr, rejeté en même temps que ¹²⁹I par l'usine, comme traceur. L'iode 129 est couramment mesuré par spectrométrie gamma mais les limites de détection avec cette technique sont souvent supérieures aux niveaux environnementaux. De plus, cette technique ne permet pas la détermination du rapport isotopique ¹²⁹I/¹²⁷I. La spectrométrie de masse par accélérateur (AMS) présente une excellente sensibilité et sélectivité. Cependant, cette technique est trop coûteuse pour être mise en place dans des laboratoires pour des analyses de routine. L'ICP-MS constitue une excellente alternative de par sa rapidité, son principe de fonctionnement indépendant de l'énergie d'émission et la quantification du rapport isotopique ¹²⁹I/¹²⁷I.

Les verrous scientifiques lors de la purification et de la mesure sont liés à l'extrême volatilité de l'iode, à ses multiples degrés d'oxydation et aux interférences spectrales et non spectrales.

Dans un premier temps, un milieu optimal de mesure a été investigué pour s'adapter à la volatilité de l'iode et pour s'affranchir des interférences non spectrales qui sont les effets matrices et mémoires.

Dans un second temps, la purification par extraction en phase solide a été développée de sorte que le milieu d'éluion soit compatible avec l'ICP-MS. Les interférents polyatomiques ont pu ainsi être supprimés.

Enfin, l'interférence isobarique due au ¹²⁹Xe⁺, présent comme impureté dans l'argon, a été éliminée lors de la mesure grâce à un ICP-MS/MS et un gaz de collision/réaction.

La nouvelle méthode mise en place permet donc la mesure de l'iode 129 en direct ou après un traitement chimique. La durée du traitement chimique a été abaissée à 40 min et la prise d'essai a été augmentée à 1 L. Un gain en sensibilité jusqu'à un facteur 200 a été observé et a permis d'estimer la limite de détection à 11 mBq.L⁻¹ après une mesure directe et à 0,06 mBq.L⁻¹ après le traitement chimique, ce qui est 100 fois inférieur à certaines méthodes actuelles basées sur le comptage nucléaire.

The logo for CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) features the lowercase letters 'cea' in white on a red background, with a thin green horizontal line below the text.The logo for INSIDER consists of a small, colorful circular icon to the left of the word 'INSIDER' in a bold, black, sans-serif font.The logo for CETAMA's 60th anniversary features a large red '60' with 'ANS' inside the zero, accompanied by a stylized atomic symbol. Below this, the text 'CETAMA' is written in a bold, black, sans-serif font, with 'Métrologie et Analyses Chimiques' in a smaller font underneath.

SEMINAIRE 60 ans de la CETAMA
France, Nîmes – 19-21 octobre 2021

N° 15

Session Poster – Résumé

Bayesian approach for multi gamma radionuclide quantification applied on weakly attenuating nuclear waste drums

Aloïs CLEMENT ^{1*}

¹ CEA DAM Valduc

* Alois.CLEMENT@cea.fr

Gamma spectrometry is a passive non-destructive assay method used to quantify radionuclides present in nuclear objects. Basic methods using empirical calibration with a standard to quantify the activity of nuclear materials by determining the calibration coefficient are ineffective on non-reproducible nuclear objects such as waste packages. Package specifications such as composition or geometry change from one package to another and exhibit large variability of objects. The current standard quantification process uses numerical modelling of the measured scene with few available data such as geometry or composition, in particular density, material, screen, geometric shape, matrix composition, matrix and source distribution. Some of them are strongly dependent on package data knowledge and operator backgrounds. The French Atomic Energy Commission (CEA) is developing a methodology to quantify nuclear materials in waste packages and waste drums without operator adjustment and internal package configuration knowledge. This method suggests combining a stochastic approach, which uses, among others, surrogate models available to simulate the gamma attenuation behavior, a Bayesian approach considering conditional probability densities and prior information of problem inputs, and Markov Chain Monte Carlo algorithms (MCMC) which solve inverse problems, with gamma ray emission radionuclide spectra, and the outside dimensions of the objects of interest. The methodology has been tested to quantify actinide activity with a low bulk density matrix, weakly attenuating compositions, without information on the distribution of the source in terms of actinide masses and materials composing the drums. Activity uncertainties are taken into account.

Session Poster – Résumé

Chromatographie liquide couplée à l'ICP-MS : une méthode robuste pour la quantification du radium 226

D. Dias Varela^{1*}, A. Habibi¹, C. Augeray¹

¹IRSN/PSE-ENV/SAME/LERCA, 78116 Le Vésinet, France

[*daniele.dias-varela@irsn.fr](mailto:daniele.dias-varela@irsn.fr)

Le radium 226 est l'isotope naturel le plus abondant du radium, il fait partie de la chaîne de décroissance radioactive de l'uranium 238. Son abondance dans l'environnement est donc importante et dépendante de la teneur en uranium. Cet isotope est un émetteur alpha et gamma (demi-vie de 1600 ans) qui se désintègre en radon 222 suite à une émission alpha d'une intensité de 100 %. Le radium 226 est par conséquent très radiotoxique de par l'émanation du gaz radon 222 et l'éventuelle substitution du calcium osseux. Sa quantification dans différentes matrices de l'environnement est primordiale notamment dans le cadre des études de radioprotection.

Le radium 226 peut d'une part être quantifié par spectrométrie gamma mais les limites de détections atteintes peuvent néanmoins être élevées en raison du bas rendement de comptage, de la faible intensité de l'émission et du bruit de fond élevé. De plus, la discrimination de la raie de l'uranium 235 (185 keV) de celle du radium 226 (186 keV) n'est pas possible. D'autre part, la méthode par émanométrie peut constituer une alternative. La quantification de ce dernier est alors effectuée via la mesure de son descendant, le radium 222 qui est un émetteur alpha à période courte. Cette méthode est néanmoins contraignante due au délai nécessaire à la recroissance du gaz radon 222 (> 7 jours), au risque de fuite lié à la manipulation d'un gaz et aux incertitudes élevées. Enfin, le radium 226 peut être également quantifié par l'ICP-MS en utilisant la dilution isotopique ou un étalonnage externe. Pour l'étalonnage externe, l'utilisation d'un étalon est nécessaire, par exemple le thallium. Cet étalon interne permet de corriger le signal en fonction des effets de la matrice. Cette méthode s'avère fastidieuse notamment lors de la préparation de la gamme d'étalonnage en radium. De plus, il semble que dans certains cas de matrice plus complexe (chargée en sel), l'étalon interne n'ait pas le même comportement chimique que le radium.

A l'IRSN, afin d'optimiser sa surveillance environnementale, de mieux comprendre sa dynamique biogéochimique et de quantifier son transfert, l'analyse du radium 226 aux niveaux les plus bas possibles est nécessaire. En routine, l'institut utilise l'une des trois méthodes de détermination du radium 226 décrites ci-dessus de sorte à s'adapter aux matrices et aux enjeux. L'institut développe actuellement une méthode unique et plus performante pour tout type de matrices.

Cette nouvelle méthode est basée sur une quantification par ICP-MS. Une séparation chromatographique en amont de la mesure permettrait de s'affranchir de la présence d'interférences polyatomiques provenant principalement des matrices chargées. Depuis quelques années, de nouvelles résines spécifiques présentant des propriétés prometteuses pour la séparation du radium ont fait leur apparition sur le marché. L'utilisation de ces résines permet de simplifier la procédure actuelle et de diminuer les limites de quantification. La quantification du radium 226 par dilution isotopique est réalisée avec un étalon contenant du radium 228 préalablement caractérisé. L'utilisation d'un isotope du même élément permet d'avoir des résultats plus robuste. Les performances obtenues avec cette nouvelle méthode sont caractérisées par sa rapidité (< 3 h), ses excellents rendements chimiques (> 80 %) et des limites de quantification compatibles avec les exigences de la réglementation (concentration de l'échantillon > 16).

Session Poster – Résumé

Développement de microsystèmes séparatifs et de leur couplage avec différentes techniques de spectrométrie de masse

DUPUIS Erwan^{*1}, STEVENIN Julie¹, VIGNERON Baptiste¹, BARHOUM Sandra¹, GARCIA-CORTES Marta¹, BRESSON Carole¹, ISNARD Hélène¹, CHARTIER Frédéric²

¹ Université Paris-Saclay, CEA, Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces, F-91191, Gif Sur Yvette, France.

² Université Paris-Saclay, CEA, Département de Physico-Chimie, F-91191, Gif Sur Yvette, France.

[*erwan.dupuis@cea.fr](mailto:erwan.dupuis@cea.fr)

Le recours à la technologie microfluidique dans le domaine de la chimie analytique permet de réaliser des analyses avec des volumes et des quantités d'échantillon très faibles. Cette réduction d'échelle est d'un intérêt majeur pour l'analyse d'échantillons radioactifs ou hautement toxiques, en conduisant à une diminution significative des contraintes liées à leur manipulation et de la production de déchets. La miniaturisation présente également de nombreux avantages pour l'analyse d'échantillons précieux, comme les échantillons biologiques, offrant dans ce cas la possibilité de réaliser des répliqués d'analyses grâce à la réduction des volumes engagés.

Les développements menés au Laboratoire de développement Analytique, Nucléaire, Isotopique et Élémentaire (ISAS/DPC/LANIE) concernant l'intégration de différentes méthodes séparatives dans des dispositifs microfluidiques et la mise au point de leur couplage avec différents types de spectromètres de masse sont illustrés dans cette affiche.

La première application concerne la miniaturisation de plusieurs étapes de séparations chimiques pour l'analyse isotopique et élémentaire d'échantillons de combustibles nucléaires usés. Dans le cas de la caractérisation isotopique et/ou élémentaire de tels échantillons, la spectrométrie de masse à source plasma (ICP-MS) est une technique couramment utilisée pour sa sensibilité et sa précision. Des étapes préalables de préparation et de séparation chimique sont nécessaires pour respectivement ajuster le degré d'oxydation de certains éléments et pour lever des interférences isobariques. La séparation des éléments d'intérêts (U, Pu, Am, Nd, Sm...) par électrophorèse capillaire en couplage avec une mesure par spectrométrie de masse à source plasma et à multicollecion (MC-ICP-MS) a permis de réduire la quantité d'échantillon du µg au ng et les volumes de déchets liquides de la dizaine de mL à quelques µL. Les précisions et fidélités obtenues sont de l'ordre du pour-mille et comparables à celles obtenues avec les techniques à l'échelle conventionnelle. Ces développements seront transposés dans un microsystème analytique pour faciliter les opérations en boîte à gants et automatiser le protocole de séparation et de mesure.

La seconde application est liée au domaine de la toxicologie nucléaire, pour laquelle la conception d'un dispositif microfluidique dédié à la capture sélective de biomolécules cibles d'actinides (An) par chromatographie d'affinité pour ions métalliques immobilisés (IMAC), est décrite. La stratégie repose sur la synthèse *in-situ* et l'ancrage dans des micro-canaux parallèles, d'un support polymérique fonctionnalisé pour immobiliser les An (U, Pu et Am), et sur l'élution sélective de protéines dans ces canaux selon leurs interactions différentielles avec les An. Le couplage de ce microsystème séparatif avec la spectrométrie de masse à source plasma et en tandem (ICP-MS/MS), permet de mesurer à la fois l'efficacité de fixation des actinides sur le support polymérique et l'affinité des protéines envers ces An à travers la quantification d'éléments constitutifs de leur structure, tels que le phosphore ou le soufre. La preuve de concept de ce dispositif microfluidique a été démontrée pour l'uranium avec une diminution du volume du support séparatif d'un facteur 2500, une augmentation de la capacité de chargement des protéines d'un facteur 35 tout en diminuant la quantité d'U immobilisé par 10⁵, par rapport au système séparatif de référence sur micro-billes.

Développement d'un compteur à scintillation liquide compact équipé de SiPM pour l'analyse de crise

K. Galliez^{*1}, L. Ferreux¹, Y. Mhamdi¹

¹ IRSN – Laboratoire de mesure Nucléaires (SAME/LMN)

*kevin.galliez@irsn.fr

L'Institut de Radioprotection et de Sûreté 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 radiologique régulière et en temps de crise de l'environnement français. A cette fin, l'IRSN a mis en place le projet LATAC, comprenant un laboratoire dédié à l'analyse d'échantillons en cas de crise, et également des solutions de comptage innovantes développées au Service de Métrologie et d'Analyse de l'Environnement (SAME).

Dans le cadre de l'analyse en situation de crise, le Laboratoire de Mesure Nucléaire (LMN) de l'IRSN a mis en place le développement d'un compteur à scintillation liquide compact, basé sur une détection des photons par SiPM (photomultiplicateurs au silicium), permettant la mesure d'échantillons marqués en émetteurs alpha ou beta, préparés par scintillation liquide (frottis, eau, solides). Ce nouveau compteur innovant est équipé de 4 détecteurs SiPM répartis de part et d'autre d'une chambre de comptage compacte et étanche à la lumière. Chaque SiPM est constitué de 16 diodes SPAD (Single-photon avalanche diode), le dispositif est donc muni de 128 diodes permettant de détecter individuellement un photon. Dans notre dispositif, ces détecteurs SiPM viennent remplacer les traditionnels photomultiplicateurs, habituellement rencontrés en scintillation liquide. L'interface du nouveau compteur, en cours de développement au LMN et codé en python, permet de compter les coïncidences doubles et ainsi discriminer le signal issu d'une désintégration alpha ou beta du bruit de fond de l'équipement, réduisant ainsi le rapport signal/bruit. La compacité du dispositif de comptage (hauteur et diamètre de 20cm) et sa mise en œuvre simplifiée (faible consommation électrique et connexion USB) font de cet équipement une solution qui devra être simple à mettre en œuvre en cas de crise, pour tous les utilisateurs. Enfin, l'utilisation des SPAD permet de cartographier l'échantillon et ainsi détecter une zone de contamination dans l'échantillon analysé.

Nous vous présenterons dans un premier temps le dispositif de comptage dans sa globalité, en reprenant les caractéristiques décrite ci-dessus. Le poster présentera ensuite les premiers tests effectués au laboratoire comprenant le réglage de la fenêtre de coïncidence, l'évaluation du rendement de détection, la cartographie et l'optimisation de la réponse signal/bruit. Nous présenterons également les possibilités de discrimination alpha/beta. Les perspectives seront finalement abordées pour cet équipement innovant.



SEMINAIRE 60 ans de la CETAMA
France, Nîmes – 19-21 octobre 2021

N° 19

Session Poster – Résumé

PATERSON la plateforme analytique de spectrométrie de masse de haute technologie de l'IRSN

V.Holler*, A.Gourgiotis**, A. Legrand*, D. Suhard*, C. Cazala**, C.Bouvier-Capely*

*IRSN/PSE-SANTE/SESANE/LRSI - 92262, Fontenay aux roses Cedex

** IRSN/PSE-ENV/SEDRE/LELI - 92262, Fontenay aux roses Cedex valerie.holler@irsn.fr

Créée en 2018 sur le site de Fontenay-aux-Roses, PATERSON est une plateforme analytique de spectrométrie de masse de haute technologie issue d'une mutualisation d'équipements entre les pôles de l'Environnement et de la Santé de l'IRSN. Cette plateforme PATERSON regroupe trois spectromètres de masse à source plasma (ICP-MS), une micro-sonde ionique (SIMS), un système d'ablation laser, un système de microdissection laser, ainsi que des appareils de chromatographie pouvant être couplés aux ICP-MS. Elle permet des études approfondies en analyse isotopique et élémentaire, spéciation et imagerie appliquées aussi bien aux organismes vivants, à l'environnement et aux matériaux.

Parmi les 3 spectromètres de masse, cette plateforme regroupe notamment :

-un ICP-MS Element XR (Thermo Scientific), spectromètre à secteur magnétique de haute résolution en masse et de haute sensibilité et dont les principaux atouts sont ses limites de détection très basses (parmi les plus basses des ICP-MS).

-un ICP-MS triple quadripôle 8800 (Agilent). Cet appareil dispose de deux filtres de masse de type quadripolaire, de part et d'autre de la cellule de collision-réaction, permettant ainsi un meilleur contrôle et la suppression des interférences spectrales.

-un ICAP Q (Thermo Scientific), simple quadripode disposant d'une cellule de collision réaction.

Deux techniques d'imagerie sont disponibles sur cette plateforme :

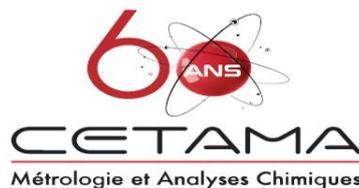
La microsonde ionique SIMS 4FE7 (Cameca), une des techniques d'analyse de surface la plus sensible, permet d'obtenir une cartographie des rapports isotopiques et une imagerie élémentaire de tout matériau (biologique, géologique) à une résolution latérale pouvant atteindre 500 nm.

Un système d'ablation laser Excite Excimer 193nm (Teledyne) couplé aux ICP-MS permet une imagerie élémentaire quantitative et isotopique avec une résolution de 5 à 10 µm ouvrant ainsi la possibilité de cartographier des zones de grande taille en comparaison avec la technique SIMS. .

Enfin, un micro-dissecteur laser (Leica) permet la découpe d'échantillons à l'échelle de 5-10 µm pour des analyses élémentaires ou biologiques.

Ouverte aux collaborations et partenariats, l'ambition de PATERSON est d'accroître l'attractivité et la visibilité de la recherche de l'IRSN ainsi que de construire un continuum entre recherche fondamentale, applications industrielles, enseignements et enjeux sociétaux.

Depuis sa création, PATERSON a cosigné dix publications scientifiques et de nombreux abstracts pour des congrès internationaux, dont deux ont gagné le premier prix du poster.



60 ANS
CETAMA
Métrologie et Analyses Chimiques

SEMINAIRE 60 ans de la CETAMA
France, Nîmes – 19-21 octobre 2021

N° 20

Session Poster – Résumé

Optimisation de l'analyse de l'arsenic à l'état d'ultra-traces en milieu acide chlorhydrique par ICP-MS

Auteurs : **Alexandre Labet**¹, Nadège Tudela¹, Peio Riss².

¹ CEA, DES, IRESNE, DEC, Cadarache F-13108 Saint-Paul-Lez-Durance, France

² Analytik Jena France, L'Orme des Merisiers, 91190 Saint-Aubin, France

E-mail : alexandre.labet@cea.fr

Résumé :

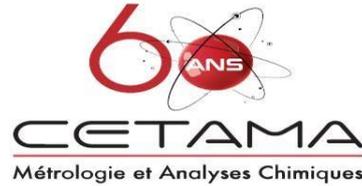
L'amélioration des performances analytiques des instruments ICP-MS constitue plus que jamais la clé d'une analyse fiable et efficace pour de nombreuses applications. L'un des grands défis auxquels la technique ICP-MS est confrontée consiste à mesurer l'arsenic dans les échantillons contenant des teneurs élevées en chlore, en raison des interférences polyatomiques formées dans le plasma et de l'isotope unique de l'arsenic naturel.

La nouvelle conception améliorée de cellule intégrée de réaction / collision (iCRC) du PlasmaQuant® MS atteint un niveau de performances encore plus élevé dans la suppression des interférences spectrales problématiques généralement observées avec les ICP-MS quadripolaires. Ainsi, l'iCRC permet d'atteindre des limites de détection beaucoup plus basses, en particulier pour les échantillons avec des matrices complexes telles que l'acide chlorhydrique.

Pour atteindre la sensibilité la plus élevée et les limites de détection les plus basses pour les éléments mesurés en mode gaz de réaction, la technologie brevetée BOOST a été utilisée. En mode BOOST, une tension positive est appliquée au cône Skimmer permettant de compenser la perte de sensibilité lors de l'utilisation des gaz de réaction.

L'azote est un gaz couramment utilisé pour améliorer les performances de l'ICP-MS en augmentant l'ionisation dans le plasma, en atténuant les interférences polyatomiques et en réduisant les effets de matrice. En particulier pour les éléments clés comme As et Se qui souffrent d'interférences polyatomiques et ne seraient eux-mêmes ionisés qu'à 30-40% dans un plasma d'argon en raison de leurs potentiels d'ionisation élevés.

Cette étude fournit une méthode optimisée et efficace développée par le CEA pour mesurer les ultra-traces d'arsenic en milieu acide chlorhydrique en utilisant une combinaison de technologies ICP-MS innovantes.



SEMINAIRE 60 ans de la CETAMA
France, Nîmes – 19-21 octobre 2021

N° 21

Session Poster – Résumé

Mesure isotopique de l'uranium en solution par LA-ICP-MS après électrodéposition sur disque Inox

Alexandre LEGRAND ; Valérie HOLLER ; Clara BARITEAU ; Céline BOUVIER

IRSN / PSE-santé / SESANE / LRSI

Alexandre.legrand@irsn.fr

La mesure isotopique de l'uranium en solution par spectrométrie alpha, après électrodéposition sur disque inox est une technique couramment utilisée, validée par les laboratoires de mesures nucléaires et recommandée dans différentes normes. Néanmoins, le temps d'analyse, qui peut prendre plusieurs jours (3 à 4 jours), présente un inconvénient majeur, surtout en temps de crise.

La technique de mesure par ICP-MS liquide tend depuis plusieurs années à la remplacer. Cette dernière, plus rapide à mettre en œuvre et moins coûteuse, reste encore moins performante que la spectrométrie alpha pour la détection des isotopes à vie courte tel que l'isotope ^{234}U .

Son couplage avec la technique d'ablation laser (LA-ICP-MS) permet d'ablater directement le disque inox après électrodéposition afin de mesurer ces isotopes préalablement préconcentrés à sa surface. Ce qui permet d'améliorer à la fois les limites de détection par rapport à la technique ICP-MS en mode liquide, de diminuer le temps d'analyse par rapport à la technique de spectrométrie alpha et de réaliser si nécessaire une double analyse (LA-ICP-MS puis une spectrométrie alpha).

Dans un premier temps, l'homogénéité de la distribution spatiale des électrodépositions sur disques d'inox a été vérifiée en utilisant la technique LA-ICP-MS. Pour cela, des solutions dopées en uranium et en thulium (étalon interne nécessaire à la normalisation du signal de l'uranium) ont été électrodéposées simultanément, puis ablatées en mode linéaire afin d'acquérir un grand nombre de données pour l'étude statistique des rapports des signaux ICP-MS U/Tm. Puis dans un second temps la forme de la réponse des rapports des signaux U/Tm a été étudiée en fonction des rapports de concentrations U/Tm, pour des concentrations en U total allant de 0,5 ppb à 100 ppb. Par ailleurs, la mesure de l'isotopie de U a été réalisée et comparée à l'isotopie certifiée de la solution étalon d'uranium.

Les conclusions prometteuses de cette étude en termes de linéarité, de limites de détection et d'isotopie montrent l'intérêt de cette technique d'AL-ICP-MS pour l'analyse en screening de l'U après électrodéposition.



60 ANS
CETAMA
Métrologie et Analyses Chimiques

SEMINAIRE 60 ans de la CETAMA
France, Nîmes – 19-21 octobre 2021

N° 22

Session Poster – Résumé

Les circuits d'intercomparisons : des outils d'amélioration pour la maîtrise de la qualité des analyses

A. Masset*, C. Colin, C. Gautier, G. Lambrot, M. Giuliani, E. Laporte, J. Bubendorff, E. Destrel, R. Brennetot, T. Grangeon, K. Colas

Université Paris-Saclay, CEA, Service d'Études Analytiques et de Réactivité des Surfaces, 91191, Gif-sur-Yvette, France

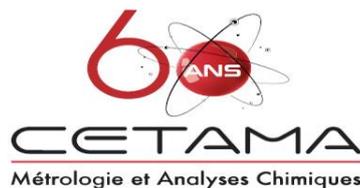
*E-mail: adeline.masset@cea.fr

Le Laboratoire d'Analyses en Soutien aux Exploitants (LASE) au CEA Saclay est chargé de la caractérisation d'effluents et déchets nucléaires des producteurs de déchets du CEA de Saclay, notamment des analyses chimiques et radiologiques. Dans ce cadre, les paramètres physico-chimiques et radiologiques sont analysés avec divers appareils analytiques du laboratoire sur des matrices variées composant les déchets nucléaires telles que des effluents, terres, résines, métaux, huiles et bétons.

Du fait de la diversité des échantillons et des différents paramètres à analyser, les circuits d'intercomparisons permettent de valider nos méthodes, qualifier nos appareils, habiliter le personnel et surtout déterminer l'exactitude des mesures en intégrant les différentes étapes du processus analytique, de la préparation des échantillons jusqu'à l'analyse. Les organisateurs d'intercomparisons remettent des rapports permettant de situer les performances du LASE par rapport aux valeurs de référence ou de consensus et à celles des autres laboratoires participants. Les résultats du LASE sont analysés en termes de z-scores et d'écarts relatifs par rapport aux valeurs de référence de manière à vérifier la justesse des méthodes et les incertitudes associées.

Depuis plus de 10 ans, le LASE participe régulièrement à des circuits d'intercomparisons organisés par des organismes agréés pour différentes matrices dont l'ensemble balaie la majeure partie des techniques analytiques du laboratoire (environ 20 par an). Ces circuits sont principalement réalisés par des organismes français (AGLAE, BIPEA, CETAMA, LNHB) mais également internationaux (NPL, LGC), ou encore lors de projets européens (INSIDER, NKS).

Le retour d'expériences important des circuits d'intercomparisons auxquels le laboratoire participe, nous permet d'améliorer nos méthodes analytiques mais également de prendre des mesures spécifiques en cas d'éventuels problèmes détectés.

The logo for CEA (Commissariat à l'énergie atomique) features the lowercase letters 'cea' in white on a red background, with a horizontal line below the letters.The logo for INSIDER consists of a small colorful icon followed by the word 'INSIDER' in a bold, sans-serif font.The logo for CETAMA's 60th anniversary features a large red '60' with 'ANS' inside the zero, a stylized atomic symbol, and the text 'CETAMA Métrologie et Analyses Chimiques' below.

SEMINAIRE 60 ans de la CETAMA
France, Nîmes – 19-21 octobre 2021

N° 23

Session Poster – Résumé

Post-acquisition Interlaboratory tests

Denis POMBET, Anne DE VISMES OTT, Eric CALE

EDF, IRSN

denis.pombet@edf.fr, anne.de-vismes@irsn.fr, eric.cale@irsn.fr, gregory.fincance@irsn.fr

Proficiency tests in gamma spectrometry field are set up to improve the measurement quality of laboratories and require most of the time the analysis of a physical sample.

A new approach to this exercise is to reproduce all the post-acquisition acts leaving aside those relating to the handling of the sample, the acquisition of the spectra and the calibration of the detector.

In this framework, CETAMA and IRSN are collaborating to organize the first national wide post-acquisition exercise.

It is based on a set of digital files including acquired, simulated or hybrid spectra files made available electronically to participating laboratories. Such files are available for a wide range of spectra/radionuclides and for different types of samples (including radioactive waste packages with a modelling step).

For the organizers, these provisions make it possible to avoid the preparation and the transport of radioactive samples, with lower financial costs.

For laboratories, there's no waste to deal with and it becomes easier and cost effective to check skills of operators. From an educational point of view, these files can be kept and additionally used for training.

The European project INSIDER : nuclear site integrated characterization for radioactive waste minimization

D. ROUDIL^{1*}, P. PEERANI², S. BODEN³, B. RUSSELL⁴, M. HERRANZ⁵,
M. CROZET¹, L. ALDAVE DE LA HERAS²

¹ CEA DES, ISEC, DMRC, CETAMA, BP 17171 F-30207 Bagnols sur cèze, France

² European commission Joint Research Centre, Rue de la Loi 200, Brussels 1049, Belgium

³ SCK-CEN, Belgian Nuclear Research Centre, Boeretang 200, B-2400 Mol, Belgium

⁴ NPL National Physical Laboratory, Hampton Road, Teddington, Middlesex, TW11 0LW

⁵ University of the Basque Country (UPV/EHU), Nuclear Engineering and Fluid Mechanics Dpt., El Bilbao, Pza. Ing. Torres Quevedo 1, 48013 Bilbao, Spain

*danielle.roudil@cea.fr

The H2020 EURATOM project INSIDER (Improved Nuclear Site Characterization for waste minimization in Decommissioning and Dismantling under Constrained Environment) was launched in June 2017. This 4 year project has 17 partners. It aims at improving the management of contaminated materials arising from Decommissioning and Dismantling (D&D) operations by proposing an integrated methodology for radiological characterization, under waste-led consideration.

The main challenges addressed by the project are in line with the international consensus concerning the importance of the characterization phases, in terms of in situ and in-lab measurement techniques and characterisation data reliability, in a cost effective perspective.

The developments are shared by 6 technical work packages (WP) devoted to specific but complementary axes. The seventh WP is focussed on result exploitation and dissemination.

The heart of innovation is driven by the sampling strategy. This methodology is based on advanced statistical processing and modelling, coupled with adapted and innovative analytical and measurement methods, with respect to sustainability and economic objectives.

In order to achieve these objectives, the approaches were applied to three common case studies, in the form of benchmarking. They constitute different potential applications of sampling objectives and strategy, making use of a user-friendly application developed within the project.

To assess the analytical method performance, interlaboratory or inter-team comparisons (ILC) on matrix representative reference samples and on real samples were implemented. The ILC and benchmark aim at a realistic assessment of the measurement uncertainties and so at an improvement of the cartography sensitivity without affecting the number of samples and analyses.

The return of experience, supplemented with global uncertainty calculations and sensitivity analysis, will allow refining the strategy and resulting in a comprehensive data analysis and sampling design strategy guide. Assessment of the outcomes will be used for providing recommendations and guidance resulting in pre-standardization texts.

This poster will provide an overview of the developments and achievements of the project, complementary of the specific oral presentations.

The logo for CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives) features the lowercase letters 'cea' in white on a red background, with a thin green horizontal line below the text.The logo for INSIDER consists of a small, multi-colored circular icon to the left of the word 'INSIDER' in a bold, black, sans-serif font.The logo for CETAMA's 60th anniversary features a large red '60' with 'ANS' in white inside the zero, accompanied by a stylized atomic symbol. Below this, the text 'CETAMA' is written in a bold, black, sans-serif font, with 'Métrologie et Analyses Chimiques' in a smaller font underneath.

SEMINAIRE 60 ans de la CETAMA
France, Nîmes – 19-21 octobre 2021

N° 25

Session Poster – Résumé

Applications de l'imagerie SIMS au sein de la plateforme PATERSON de l'IRSN

D. Suhard , A.Beaumais, A.Gourgiotis, S.Guilbert, Y.Gueguen, C.Bouvier-Capely

IRSN/PSE-SANTE/SESANE/LRSI - 92262, Fontenay aux roses Cedex

David.suhard@irsn.fr

La microscopie ionique analytique SIMS, permet l'analyse élémentaire et isotopique d'une surface solide par faisceau d'ions couplée à un spectromètre de masse. Le principe consiste à bombarder l'échantillon à étudier à l'aide d'un faisceau de particules chargées (dizaine de kV). Ce faisceau d'ions primaires rentre en collision avec l'échantillon cible provoquant l'éjection de particules provenant des couches superficielles de l'échantillon. Une fraction de ces particules est spontanément ionisée. Ces ions dits secondaires sont ensuite accélérés et dirigés à l'entrée d'un spectromètre de masse. L'analyse de ces ions secondaires permet ainsi de caractériser et d'imager la composition chimique élémentaire et isotopique de la surface de l'échantillon. Cette technique est d'un apport essentiel dans le domaine du nucléaire notamment pour l'étude de la distribution d'éléments stables ou de radio-isotopes aussi bien dans des matrices biologiques que géologiques. Ainsi l'équipement SIMS 4FE7 implanté au sein de la plateforme PATERSON de l'IRSN est aussi bien utilisé dans le domaine de la radioprotection de l'homme comme de l'environnement, pour améliorer la compréhension des mécanismes de transport et d'accumulation des radionucléides. Son utilisation sur des matrices biologiques permet notamment une micro localisation de l'Uranium dans des tissus rénaux provenant d'animaux contaminés, mais également, dans le domaine de la géologie, de mettre en évidence la signature radiogénique en plomb de phase uranifère dans des résidus de traitement de minerai d'Uranium. Dans le domaine de la sûreté nucléaire, il permet également d'aider à la compréhension de la tenue des gaines de combustible à l'irradiation en cartographiant les éléments hydrogène et oxygène.

Dépasser les frontières de l'ICP-MS/MS pour la détermination de très bas rapports isotopiques $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$

Hugo Jaegler ¹, Alkiviadis Gourgiotis ^{1*}, Peter Steier ², Robin Golser ², Olivier Diez ¹ et Charlotte Cazala ¹

¹ Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV/SEDRE/LELI, 31 Avenue de la Division Leclerc, 92260, Fontenay-aux-Roses, France

² University of Vienna, Faculty of Physics, Isotope Research and Nuclear Physics, Vienna Environmental Research Accelerator, Währinger Str. 17, 1090 Vienna, Austria

*alkiviadis.gourgiotis@irsn.fr

Dans le cadre des évaluations d'impact, il est nécessaire de pouvoir discriminer les différentes sources d'un même élément. C'est par exemple le cas de l'uranium dans l'environnement des anciens sites miniers qui peut provenir des retombées globales des essais nucléaires, du fond géochimique et de l'activité minière.

Le rapport isotopique $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ très contrasté entre les retombées globales (10^{-9} – 10^{-7}), le fond géochimique (10^{-14} - 10^{-12}) et le minerai d'uranium (10^{-12} - 10^{-10}), peut constituer un bon traceur. Cependant, les faibles valeurs de ces ratios rendent la détection par spectrométrie de masse classique particulièrement difficile.

Pour la première fois, nous avons mesuré avec un spectromètre de masse triple quadripôle (ICP-MS/MS) des ratios isotopiques $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ de l'ordre de 10^{-10} . Jusqu'à présent, des rapports aussi bas étaient uniquement détectables avec un spectromètre de masse par accélération (AMS).

La détermination précise du signal en U-236 est rendue possible grâce à la diminution de la formation des hydrures d'uranium (les ions $^{235}\text{UH}^+$) qui constituent l'interférence majoritaire à la masse 236. Pour cela, un système de désolvation efficace a été installé et du protoxyde d'azote (N_2O) a été utilisé comme gaz de réaction dans la cellule de réaction/collision de l'ICP-MS/MS. Cette méthodologie a été testée avec succès par la mesure de matériaux de référence certifiés et d'échantillons environnementaux préalablement caractérisés par AMS, pour des rapports allant de 10^{-6} à 10^{-10} . La possibilité de détecter de très faibles rapports isotopiques ouvre la voie à une large variété d'applications en géochimie, en particulier sur le marquage en uranium de l'environnement par les activités anthropiques.