

IRSN

INSTITUT
DE RADIOPROTECTION
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

Faire avancer la sûreté nucléaire

**Analyse rapide des actinides
par couplage chromatographie liquide/ICP-MS et
de ^{90}Sr par compteur proportionnel à gaz,
dans les échantillons de l'environnement,
en situation post-accidentelle**

Azza HABIBI

Rapport n° IRSN/PRP-ENV/STEME/2016-05

PRP-ENV/STEME/LMRE

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale de Chimie Physique et de Chimie Analytique de Paris Centre

IRSN/PRP-ENV/STEME/LMRE

Analyse rapide des actinides par couplage chromatographie liquide/ICP-MS et de ⁹⁰Sr par compteur proportionnel à gaz, dans les échantillons de l'environnement, en situation post-accidentelle

Par Azza Habibi

Thèse de doctorat de chimie analytique et radiochimie

Dirigée par Gérard Cote et Dominic Larivière

Présentée et soutenue publiquement le 07 décembre 2015

Devant un jury composé de :

Simonin, Jean-Pierre, directeur de recherche CNRS, Président du jury

Cornett, Jack, professeur (Université d'Ottawa), rapporteur

Moisy, Philippe, chercheur (CEA), rapporteur

Pointurier, Fabien, chercheur (CEA), examinateur

Aubert, Cédric, chercheur (EDF), examinateur

Cote, Gérard, professeur (ENSCP), directeur de thèse, examinateur

Dominic, Larivière, professeur (Université Laval, Québec), directeur de thèse, examinateur

Boulet, Béatrice, chercheur (IRSN), tutrice, examinatrice

**Analyse rapide des actinides
par couplage chromatographie liquide/ICP-MS et
de ⁹⁰Sr par compteur proportionnel à gaz,
dans les échantillons de l'environnement,
en situation post-accidentelle**

Par Azza Habibi

Pour celle qui nous a quittés trop tôt...

*Se donner du mal pour les petites choses,
c'est parvenir aux grandes, avec le temps*

Samuel Beckett

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur **Marc Gleizes**, chef du service de traitement des échantillons et de la métrologie pour l'environnement (STEME), de m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de ce service, pour son soutien sans faille et pour son intérêt pour mon sujet.

J'adresse également mes remerciements au Docteur **Rodolfo Gurriaran**, chef du laboratoire de mesure de la radioactivité dans l'environnement (LMRE), de m'avoir accueillie dans son équipe et pour les moyens matériels et intellectuels auxquels il m'a donné accès.

Je remercie mes deux directeurs de thèse, le Professeur **Gérard Cote** pour son soutien et ses précieux conseils tout au long de ces trois années, et le Professeur **Dominic Larivière** de m'avoir accueillie pendant deux mois dans son laboratoire, pour sa confiance et ses remarques scientifiques toujours très pertinentes.

Je tiens à adresser un énorme remerciement à mon encadrante, le Docteur **Béatrice Boulet**, pour sa bonne humeur, sa confiance, son soutien, ses conseils et son optimisme. Tu ne m'as jamais freinée et tu as toujours cru en moi, je ne t'en remercierai jamais assez.

Je remercie également le Docteur **Philippe Moisy** et le Professeur **Jack Cornett** d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail de thèse, ainsi que le Docteur **Cédric Aubert**, Monsieur **Fabien Pointurier** et le Professeur **Jean-Pierre Simonin** de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Un grand merci à Madame **Catherine Cossonnet** pour son encadrement durant les derniers mois de ma thèse, pour ses conseils, pour ses relectures avisées et pour le partage de son expérience, si vaste.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du LMRE d'avoir rendu ces trois années de thèse mémorables. Je n'oublierai jamais tous les fous rires, les blagues et autres batailles d'eau. Vous êtes les meilleurs !

Un grand merci à Madame **Carole Vivien** pour sa collaboration et son implication infallible, quant aux nombreux essais strontium. Grâce à toi le strontium n'a plus de secret pour moi. Merci aussi pour les petits gâteaux qui ont égayé nos 4 heures et surtout merci pour ton amitié, notre week-end thalasso restera à jamais gravé dans ma mémoire.

Je remercie également Monsieur **Nicolas Cariou** pour le partage de son expérience et pour son implication durant les derniers mois. Sur le podium des blagues qui m'ont rendue dingue, tu es sans doute sur la première marche mais n'oublie jamais que le vortex est mien.

Je remercie Monsieur **Cédric Le Corre** pour son côté très serviable, pour sa générosité et pour m'avoir écoutée me plaindre à maintes reprises sans jamais comprendre pourquoi je faisais autant de présentations orales, ni pourquoi mes affaires dépassaient toujours sur son bureau.

Merci à Monsieur **Xavier Cagnat** et au Docteur **Anne De Vismes** pour leurs conseils, pour les discussions scientifiques *ou pas* qu'on a pu avoir et pour m'avoir écoutée répéter pour la thèse en 3 min à plusieurs reprises, avec tant d'enthousiasme.

Je remercie mon co-doctorant et mon physicien préféré, Monsieur **Hugues Paradis**, pour son aide lors des programmations avec le fameux Python x,y, pour son écoute et pour sa gentillesse. Grâce à toi, je ne verrai plus jamais le parc des expositions de la même façon. Merci pour tous les bons moments passés ensemble.

Je remercie Monsieur **Blaise Kervisik** pour son côté fofou qui me fait tant rire mais aussi pour sa répartie ! Madame **Sandrine Thomas** pour son écoute et ses conseils d'ordre scientifique, touristique et autres, Madame **Marjorie Galliot** pour avoir ouvert le laboratoire plus tôt tous les matins, Monsieur **Sébastien Aubry** pour sa bonne humeur et Madame **Vanessa Bourdais** pour son organisation, sa gestion des dossiers *toujours urgents* mais aussi pour toutes nos discussions de filles.

Je tiens également à remercier l'équipe du Laboratoire de Radioécologie (*Université Laval, Québec*) de m'avoir accueillie avec tant de gentillesse et de bonne humeur. Je remercie tout particulièrement Monsieur **Serge Groleau** pour son indispensable assistance technique notamment sur l'incroyable QQQ, Madame **Gabrielle Cantin** pour son accueil, le docteur **Pablo Lebed** pour son soutien et le Docteur **Charles Labrecque** pour ses conseils et son amitié inconditionnelle.

Mes remerciements vont ensuite tout naturellement vers ma famille pour leur amour, leur écoute et leur soutien absolu, sans toujours vraiment comprendre quand j'arrêterai de faire des études.

Enfin, je ne peux pas clore ces remerciements sans remercier, du plus profond de mon cœur, ma moitié, pour sa patience, sa compréhension, son écoute et son soutien. Merci d'avoir été toujours là pour moi, tout particulièrement durant ces 3 années de thèse, avec ton légendaire « *mais ça va passer* ».

Table des matières

Table des matières

Chapitre I : Introduction.....1

Chapitre II : Etat de l'art.....5

<i>1- Risque sanitaire lié à l'industrie nucléaire</i>	<i>7</i>
<i>2- Impact de l'accident de Fukushima sur la gestion de crise nucléaire.....</i>	<i>9</i>
<i>3- Radio-isotopes susceptibles d'être rejetés en cas d'accident radiologique</i>	<i>9</i>
3.1- Composition des rejets provenant du risque de catégorie I : accident de réacteur nucléaire à eau légère	10
3.2- Rejets potentiels lors des autres catégories de risque nucléaire.....	15
3.3- Synthèse des radio-isotopes susceptibles d'être rejetés en cas d'accidents nucléaires et techniques de mesure associées	16
3.4- Niveaux maximaux admissibles (NMA)	19
<i>4- Sélection des radio-isotopes émetteurs alpha et bêta étudiés pendant la thèse</i>	<i>21</i>
<i>5- Techniques de mesure des radio-isotopes émetteurs alpha et bêta sélectionnés</i>	<i>21</i>
5.1- ICP-MS.....	22
5.1.1- Principe de fonctionnement.....	22
5.1.2- Quantification des actinides	26
5.1.3- Quantification du radiostrontium	26
5.2- Mesure des actinides par spectrométrie alpha	27
5.3- Mesure de ⁹⁰Sr par des techniques nucléaires	28
5.3.1- Scintillation liquide	29
5.3.2- Effet Cerenkov	30
5.3.3- Compteur proportionnel à gaz.....	31
<i>6- Techniques de mise en solution des échantillons solides de l'environnement.....</i>	<i>32</i>
6.1- Mise en solution en milieu acide.....	33
6.1.1- Dissolution acide à pression atmosphérique	33
6.1.2- Mise en solution en milieu acide par four à micro-ondes.....	33

6.2- Fusion alcaline	34
7- Traitement chimique et techniques de séparation	37
7.1- Co-précipitation.....	37
7.2- Degrés d'oxydation.....	39
7.2.1- Actinides	39
7.2.2- Strontium.....	44
7.3- Séparation chimique	45
7.3.1- Séparation des actinides	45
7.3.2- Séparation du strontium	49
8- Chromatographie liquide automatisée couplée en ligne à l'ICP-MS.....	52
8.1- Chromatographie liquide automatisée	52
8.2- Couplage avec l'ICP-MS	53

Chapitre III : Stratégie adoptée pour la mise en place du protocole.....53

1- Minéralisation et traitement chimique	57
2- Séparation et mesure.....	58
3- Méthodes d'analyse rapides pour la quantification des actinides et de ⁹⁰Sr	61

Chapitre IV : Matériels et méthodes.....59

1- Techniques de minéralisation des échantillons solides	65
1.1- Minéralisation acide à chaud en système ouvert	65
1.1.1- Minéralisateur	65
1.1.2- Réactifs et protocole de minéralisation	66
1.2- Minéralisation par micro-ondes.....	68
1.3- Fusion alcaline	70
1.3.1- Réactifs et mode opératoire.....	71
1.3.2- Programmes de fusion.....	72
2- Purification de la matrice par co-précipitation.....	75

2.1- Co-précipitation avec HTiO	76
2.2- Co-précipitation avec Ca₃(PO₄)₂.....	76
2.3- Floculation avec le polyéthylène glycol (PEG).....	77
3- Degrés d'oxydation et chromatographie d'extraction	78
3.1- Ajustement du degré d'oxydation de Pu et de celui de Np.....	79
3.2- Résines d'extraction	82
3.2.1- Résine TEVA [®]	83
3.2.2- Résine DGA N	85
3.2.3- Résine TRU.....	87
3.2.4- Résine Sr.....	90
4- Mesure	91
4.1- ICP-MS.....	92
4.1.1- Mesure hors ligne.....	93
4.1.2- Mesure en ligne.....	96
4.2- Compteur proportionnel à gaz.....	98
4.2.1- Méthodologie d'étalonnage.....	98
4.2.2- Méthodologie de quantification	99
4.3- ICP-AES.....	100
5- Couplage en ligne de la chromatographie d'extraction avec l'ICP-MS.....	101
5.1- Passeur d'échantillons et pompe péristaltique	101
5.2- Colonnes	102
5.3- Système de chromatographie liquide.....	103
5.3.1- Les vannes.....	103
5.3.2- Pompes.....	104
5.3.3- Tubulure et raccords.....	105
5.4- Interface informatique.....	105
<u>Chapitre V : Mise en place du protocole avec des échantillons synthétiques.....</u>	<u>101</u>
1- Sélection des résines et fixation des degrés d'oxydation	109
1.1- Résine TRU	110

1.1.1- Choix du protocole d'oxydo-réduction de Np et de Pu.....	111
1.1.2- Comportements des éléments étudiés sur la résine TRU	113
1.2- Résine DGA normale	116
1.3- Résines TEVA et DGA normale.....	118
1.3.1- Optimisation du protocole d'oxydo-réduction	120
1.3.2- HEDPA	125
1.3.3- Facteur de décontamination	131
1.3.4- Limites de détection	133
1.3.5- Protocole alternatif.....	134
1.3.6- Elimination des éléments stables.....	137
2- Automatisation de l'étape de séparation, couplage avec l'ICP-MS et mesure par	
compteur proportionnel à gaz.....	138
2.1- Chromatographie d'extraction automatisée et couplage en ligne avec l'ICP-MS	
.....	138
2.1.1- Schéma des vannes et script.....	138
2.1.2- Optimisation des conditions opératoires (plan d'expériences).....	146
2.2- Détermination du radiostrontium par compteur proportionnel à gaz.....	156
2.2.1- Préparation des filtres.....	156
2.2.2- Durée des cycles de mesure	158
2.2.3- Stratégie de calcul	159
2.2.4- Application aux échantillons synthétiques	162
<u>Chapitre VI : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de petit volume.....</u>	<u>157</u>
1- Eau du robinet.....	167
2- Eau de rivière	168
2.1- Résultats obtenus pour des prises d'essai de 10 mL	170
2.2- Résultats obtenus pour des prises d'essai de 50 et 100 mL	170
3- Eau de mer	172
3.1- Séparation des éléments d'intérêt.....	172
3.2- Degré d'oxydation de Pu dans les eaux de mer	174
4- Rendements de récupération en U et en Sr.....	176

4.1- Co-précipitation avant la séparation	176
4.2- Modification du protocole	177
<u>Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols.....</u>	<u>169</u>
<i>1- Adaptation du protocole.....</i>	<i>181</i>
1.1- Protocole final de séparation	181
1.2- Comportement des éléments stables	183
<i>2- Résultats obtenus avec des échantillons de l'environnement.....</i>	<i>185</i>
2.1- Eau de rivière.....	186
2.1.1- Performances du protocole.....	186
2.1.2- Quantification de ⁸⁹ Sr et de ⁹⁰ Sr par compteur proportionnel à gaz	188
2.2- Eau de mer : rendements de récupération	193
2.3- Sols et sédiments : performances du protocole.....	194
2.3.1- Rendements de récupération après une minéralisation acide à pression atmosphérique.....	194
2.3.2- Rendements de récupération après une minéralisation par micro-ondes.....	196
2.3.3- Rendements après une minéralisation par fusion alcaline	197
2.3.4- Comparaison des minéralisations par micro-onde et par fusion alcaline	197
2.4- Filtres d'aérosols	201
2.4.1- Homogénéité des filtres.....	202
2.4.2- Rendements de récupération	202
2.4.3- Matériaux de référence certifiés	203
<i>3- Automatisation de la séparation</i>	<i>205</i>
3.1- Modification du schéma de la séparation.....	205
3.2- Optimisation de la séparation automatisée	208
3.3- Facteur de décontamination	217
3.4- Limites de détection	218
<u>Chapitre VIII : Conclusion.....</u>	<u>209</u>

Références bibliographiques.....217

Annexes.....231

Annexe 1 : Diagrammes de Pourbaix de Pu, Np, U, Am et Sr.....231

Annexe 2 : Principe de la quantification par dilution isotopique.....235

Annexe 3 : Exploitation du plan d'expérience TEVA[®] + DGA N.....238

Annexe 4 : Scénario final de la séparation automatisée couplée en ligne à l'ICP-MS.....243

Annexe 5 : Tableau des valeurs du quantile de la loi de Student.....251

Annexe 6 : Mode opératoire du protocole final.....253

Chapitre I

Introduction

Après un accident radiologique, il est impératif d'évaluer très rapidement le risque sanitaire encouru par la population. Ce risque est estimé à partir du calcul de la dose résultant de l'exposition externe et/ou interne de l'homme à des radionucléides.

L'exposition externe provient des radionucléides présents dans l'air ou déposés sur le sol. Les voies d'entrée de l'exposition interne sont l'inhalation de particules radioactives et l'ingestion d'eau et de produits contaminés de la chaîne alimentaire. Les radionucléides émetteurs gamma contribuent essentiellement à la dose externe. Les radionucléides émetteurs alpha et bêta contribuent, quant à eux, majoritairement à la dose interne. En effet, contrairement aux coefficients de dose externe, les coefficients de dose interne des radionucléides émetteurs alpha et bêta sont bien supérieurs à ceux des radionucléides émetteurs gamma.

L'identification et la quantification des radionucléides dans les matrices environnementales sont donc nécessaires.

Depuis l'accident nucléaire de Fukushima Daiichi, survenu le 11 mars 2011, les études pour le développement de méthodes **rapides** d'analyse des radionucléides dans les échantillons de l'environnement se sont multipliées.

Les techniques de mesure *in situ* permettent d'identifier et de quantifier rapidement les radionucléides émetteurs gamma et seulement quelques radionucléides émetteurs alpha et bêta présents à des niveaux élevés. À cause du faible pouvoir pénétrant des rayonnements α et β , l'identification et la quantification de la plupart des radionucléides émetteurs alpha et bêta nécessitent l'utilisation d'autres techniques de mesure. Pour ces radionucléides, un traitement chimique préalable à la mesure doit généralement être réalisé.

Les protocoles de traitement chimique couramment appliqués, en particulier à l'IRSN, sont employés pour l'analyse d'échantillons dans le cadre de la surveillance de l'environnement ou d'études pour la compréhension des phénomènes de transfert. Ces protocoles sont très performants en termes de limite de détection mais, bien que parfaitement maîtrisés et validés, sont lourds et longs à mettre en œuvre et peuvent nécessiter jusqu'à plusieurs semaines pour certains radionucléides (notamment ^{90}Sr et ^{241}Am).

Ainsi, l'IRSN a renforcé les moyens alloués à la recherche et au développement pour améliorer les délais de réponse des analyses. Cette stratégie figure dans le contrat d'objectifs État-IRSN 2010-2013 qui a été signé le 11 avril 2011 et qui confère à l'IRSN le rôle d'appui aux pouvoirs publics.

Extrait (IRSN, 2011) : « *Afin d'accroître sa capacité d'intervention sur le terrain en cas d'accident nucléaire d'origine accidentelle ou malveillante, l'IRSN poursuivra le **développement de méthodes et d'outils** dédiés à l'expertise en temps réel des **accidents** et la gestion de la **phase post-accidentelle**.* »

Dans le cas d'une situation post-accidentelle, afin de diminuer les délais de réponse des analyses des radionucléides alpha et bêta, les différentes étapes du traitement chimique et la mesure doivent être améliorées.

L'objectif de ce travail de thèse sera de rechercher le meilleur compromis entre durée et performances de chaque étape du traitement chimique et de la mesure. Ce travail devra aboutir à la proposition d'un protocole rapide et innovant pour la quantification des radio-isotopes de Th, Np, U, Pu, Am et de ⁹⁰Sr, isotopes retenus pour l'étude.

Pouvoir adapter le protocole en vue de son application aux mesures de routine de surveillance de l'environnement constituera un atout supplémentaire. Cette possibilité sera donc étudiée.

Les échantillons liquides ne seront pas minéralisés dans le cadre de cette étude. La première étape du traitement chimique étudiée sera donc la mise en solution des échantillons solides de l'environnement. Les potentialités, en termes de réduction de durée, de deux techniques, la mise en solution par four à micro-ondes et la fusion alcaline, seront étudiées comme alternatives à la mise en solution classique en milieu acide sur plaque chauffante. Ces techniques sont conçues pour minéraliser de petites prises d'essai. Les conséquences de ces faibles prises d'essai, en termes de performances analytiques, comme la limite de détection, seront étudiées.

La deuxième étape commune à tous les types d'échantillons est l'étape de purification et de séparation des éléments des constituants de la matrice. Pour éviter les interférences de mesure, certains éléments doivent être également séparés les uns des autres. Un protocole de séparation employant des résines chromatographiques d'extraction, très sélectives, sera proposé. Un protocole unique de pré-concentration par co-précipitation préalable à la séparation permettra d'entraîner tous les éléments d'intérêt.

L'automatisation de l'étape de séparation chromatographique simplifiera la méthode et réduira considérablement la durée d'analyse. Pour parvenir à cette automatisation, les étapes

intermédiaires lors de la séparation, comme l'évaporation et la reprise dans un autre milieu, devront être évitées.

Afin d'augmenter l'efficacité du protocole, la séparation automatisée des éléments d'intérêt sera couplée en ligne à la spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (ICP-MS). Ce couplage permettra de diminuer la durée totale de l'analyse, puisque la séparation et la mesure sont réalisées quasi simultanément. Les milieux d'élution devront être compatibles avec la mesure par ICP-MS pour permettre le couplage.

La faible activité spécifique de ^{90}Sr ne permet sa quantification par ICP-MS que pour des niveaux d'activité élevés. Une alternative sera étudiée pour le mesurer par compteur proportionnel à gaz.

L'état de l'art qui permettra de recenser toutes les données disponibles et les besoins en développements pour atteindre les objectifs fixés sera présenté dans le **chapitre II**.

Le **chapitre III** détaillera la stratégie mise en place pour mener à bien cette étude.

Les outils et les méthodes utilisés pour établir le protocole analytique seront décrits dans le **chapitre IV**.

Le **chapitre V** présentera les résultats initialement obtenus avec des échantillons synthétiques dans le cadre de l'élaboration de la stratégie de séparation chromatographique et de mesure.

L'objectif, dans le **chapitre VI**, sera d'appliquer le protocole mis en place à des échantillons peu chargés en termes d'ions. Les résultats qui seront présentés dans ce chapitre mettront en évidence les limites du protocole. Son adaptation aux matrices plus chargées de l'environnement et à des prises d'essais plus importantes sera étudiée.

Enfin, le **chapitre VII** présentera le protocole final et les résultats obtenus pour les différents radionucléides dans différents types d'échantillons de l'environnement (eau de rivière, eau de mer, sol et filtres d'aérosols).

Chapitre II

Etat de l'art

Le chapitre II présentera, dans un premier temps, le risque sanitaire lié à l'industrie du nucléaire et les mesures d'ordre organisationnelles et métrologiques mises en place au niveau national et international, suite au retour d'expérience de l'accident de **Fukushima**.

Dans un deuxième temps, une attention particulière sera portée à la **vision du métrologue** radiochimiste vis-à-vis d'une urgence radiologique. Cette vision nous conduira à dresser la liste des radio-isotopes susceptibles d'être rejetés dans l'environnement suite à un accident impliquant l'industrie nucléaire. Des critères imposés conduiront à réduire cette liste aux radio-isotopes **émetteurs alpha et bêta étudiés pendant la thèse**.

Un état de l'art des **différentes étapes d'analyse** (mesure, traitement chimique et séparation) compatibles avec les radionucléides étudiés sera enfin dressé. Un regard critique sera porté sur les avantages et les inconvénients de chacune de ces techniques dans le cadre du développement d'une **méthode d'analyse rapide** répondant aux critères imposés.

1- Risque sanitaire lié à l'industrie nucléaire

Suite à un rejet d'éléments radioactifs, la voie d'exposition de l'homme peut être externe et/ou interne. L'exposition externe provient principalement de l'irradiation due aux particules radioactives présentes dans l'air ou déposées sur le sol. Les voies d'entrée pour l'exposition interne sont principalement l'inhalation de particules radioactives présentes dans l'air ainsi que l'ingestion de produits contaminés de la chaîne alimentaire. Ce schéma de contamination de l'homme suite à un rejet radioactif est présenté dans la figure II-1.

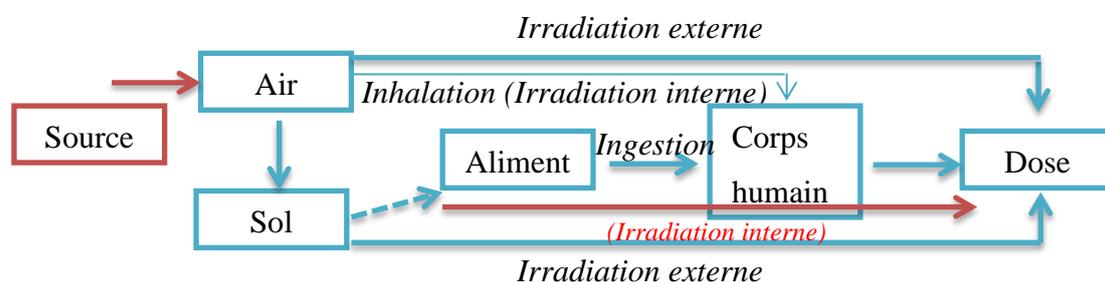


Figure II-1 : Contaminations interne et externe de l'homme suite à un rejet

L'UNSCEAR a estimé les doses reçues par expositions externe et interne en cas de rejets dans l'environnement de 1 PBq, soit 500 fois inférieurs à ceux de Fukushima (Steinhauser *et al.*, 2014). Ces doses sont estimées dans un rayon de 50 km et prennent en

compte les émetteurs alpha, bêta et gamma les plus dosants (^{60}Co , ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am et ^{90}Sr).

La dose moyenne reçue par individu suite à une **exposition externe** a été estimée à ~18 Sv. La contribution de ^{60}Co et de ^{137}Cs , émetteurs gamma, atteint ~ 5,25 Sv et ~ 7,22 Sv respectivement. En revanche, la contribution des émetteurs alpha et bêta ne dépasse pas 10 % de la dose totale externe.

La dose moyenne reçue par individu suite à l'**inhalation**, a été estimée à ~ 2200 Sv. La contribution de certains radio-isotopes à cette dose est de ~ 572 Sv pour $^{239+240}\text{Pu}$ et de ~ 482 Sv pour ^{241}Am (émetteurs alpha), de ~ 0,41 Sv pour ^{90}Sr (émetteur bêta) et de ~ 0,05 Sv pour ^{137}Cs (émetteur gamma).

Par ingestion, la dose moyenne reçue par individu représenterait une moyenne de ~ 59 Sv. La contribution des mêmes radio-isotopes à cette dose est de ~ 35 Sv pour $^{239+240}\text{Pu}$, de ~ 4 Sv pour ^{241}Am , de ~ 5 Sv pour ^{90}Sr et de ~ 6 Sv pour ^{137}Cs .

A titre comparatif, la dose annuelle moyenne reçue par un français est estimée à **3,7 mSv**. Cette dose est composée de l'exposition naturelle (tellurique et cosmique), de l'exposition médicale moyenne de la population ainsi que de l'exposition ponctuelle aux sources de radionucléides artificiels dans le milieu professionnel.

La contribution des radio-isotopes émetteurs alpha et bêta aux doses totales par inhalation et par ingestion sont donc conséquentes. Cette contribution élevée des radio-isotopes émetteurs alpha est due à leurs coefficients de dose. Par exemple, le coefficient de dose par ingestion de ^{239}Pu est environ 10000 fois supérieur à celui de ^{137}Cs (*pour un adulte*) (Santé Canada, 1999). Ainsi, il apparaît que pour pouvoir estimer au plus juste les doses reçues par les populations proches des zones de rejet en cas d'accident, la quantification des émetteurs gamma n'est pas suffisante. En effet, il est nécessaire d'identifier et de quantifier précisément et rapidement les émetteurs alpha et bêta présents dans l'air - via les filtres d'aérosols -, déposés sur le sol, dans l'eau, ainsi que dans les produits de la chaîne alimentaire.

2- Impact de l'accident de Fukushima sur la gestion de crise nucléaire

Le retour d'expérience découlant de l'accident de Fukushima en mars 2011 a conduit les différents organismes internationaux et français responsables de la gestion de crise à élargir leurs axes de réflexion et d'organisation.

Les réglementations et les actions préventives mises en place par les instances internationales et françaises ainsi que par les exploitants de l'industrie nucléaire visent à augmenter la sûreté nucléaire par la diminution du risque. Suite à un accident nucléaire, hormis l'aspect organisationnel, l'expertise et la surveillance de l'environnement et les doses reçues par la population constituent un enjeu majeur. Afin d'y parvenir, la quantification de la contamination en radio-isotopes émetteurs alpha, bêta et gamma est essentielle.

Afin de se préparer efficacement aux situations d'urgence, le métrologue doit avoir une connaissance de la liste complète des radio-isotopes susceptibles d'être rejetés quels que soient la catégorie de risque et le type d'accident. Cette connaissance permettra la mise en place prévisionnelle de nouvelles méthodes de quantification rapides.

Le développement de nouvelles méthodes ne visent pas forcément à égaler les performances des méthodes déjà existantes en quantifiant des radio-isotopes émetteurs alpha et bêta à l'état de traces. Des limites supérieures de détection à atteindre doivent, tout de même, être imposées. Afin d'aider au mieux les pouvoirs publics, ces limites doivent être *a minima* aux niveaux maximaux admissibles (NMA) en vigueur en cas d'accident radiologique. Ces valeurs à atteindre permettront au métrologue de choisir la technique de mesure la plus adaptée pour l'analyse de chaque radionucléide.

Dans un premier temps, la liste des radionucléides susceptibles d'être rejetés suite à un accident radiologique sera dressée. Ces différents radionucléides seront ensuite classés par type d'émission prédominante et les techniques de mesure les plus adaptées leurs seront attribuées.

Dans un second temps, les NMA en vigueur pour certains radionucléides seront présentés.

3- Radio-isotopes susceptibles d'être rejetés en cas d'accident radiologique

Un rejet de radioactivité dans l'environnement peut survenir suite à un accident dans une centrale nucléaire, dans les différents sites du cycle du combustible, lors du transport ou encore suite à un acte de malveillance.

Des scénarios ont été réalisés pour modéliser le rejet lors de certains types d'accidents (Rivier *et al.*, 2013 ; Gauvin, 2010). En outre, ces rejets ne concernent que certains accidents dans une centrale nucléaire et sont focalisés sur les émetteurs gamma car ils contribuent le plus aux doses externes. En effet, une liste exhaustive des émetteurs alpha et bêta susceptibles d'être rejetés suite à un accident radiologique et que les métrologues radiochimistes doivent savoir quantifier rapidement n'existe malheureusement pas encore.

Une liste complète a donc été établie dans le cadre de ce travail. Cette liste répond aux critères que nous nous sommes fixés et qui nous semblaient les plus pertinents.

La stratégie a consisté à passer en revue tous les risques potentiels de rejets radioactifs dans l'environnement puis à lister les radionucléides associés à ces rejets. L'objectif étant d'être prêt à la demande de caractérisation des rejets pour le maximum de scénarios.

3.1- Composition des rejets provenant du risque de catégorie I : accident de réacteur nucléaire à eau légère

En France, les 58 réacteurs électrogènes en cours d'exploitation sont de type eau légère, c'est donc à cette catégorie qu'il convient de s'intéresser.

Afin d'établir une liste exhaustive des radionucléides lors d'un éventuel rejet, il a été considéré que, si un radio-isotope est présent dans une centrale nucléaire, il y a un risque pour qu'il soit rejeté dans l'environnement. Ainsi, tous les radio-isotopes pouvant être présents dans une centrale nucléaire lors de l'utilisation du (des) combustible(s) UO_x et/ou MO_x ont été pris en compte (UNSCEAR, 2000) (tableau II-1) :

- Produits de fission (Neeb, 1997)
- Produits de corrosion et d'activation présents dans les déchets lors d'opérations de démantèlement (EDF, effluents et déchets)
- Actinides (Neeb, 1997)

Par ailleurs, tous ces radionucléides sont également susceptibles d'être rejetés lors du transport et du retraitement du combustible utilisé.

Cette liste a été confirmée avec les résultats de simulation du terme source réalisés par les équipes du pôle sûreté de l'IRSN.

Pour chacun de ces radio-isotopes une méthode de quantification rapide doit être mise en place.

Tableau II-1 : Liste des radio-isotopes présents dans une centrale nucléaire

Isotope	Période radioactive	Produits de fission	Actinides	Produits d'activation	Produits de corrosion
³ H	12,3 ans	X		X	
¹⁶ N	7,58 s			X	
¹⁷ N	4,17 s			X	
¹⁴ C	5730 ans			X	
³⁶ Cl	301 000 ans			X	
⁴¹ Ar	1,83 h			X	
⁵¹ Cr	28 j				X
⁵⁴ Mn	312 ans			X	X
⁵⁵ Fe	2,73 ans			X	
⁵⁹ Fe	45j				X
⁵⁸ Co	71 j				X
⁶⁰ Co	5,27 ans			X	X
⁶³ Ni	100 ans			X	X
⁷⁹ Se	6,4.10 ⁴ ans	X			
⁸² Br	35,3 h	X			
⁸³ Br	2,4 h	X			
⁸⁵ Kr	10,76 ans	X			
^{85m} Kr	4,48 h	X			
⁸⁷ Kr	76,3 min	X			
⁸⁸ Kr	2,84 h	X			
⁸⁸ Rb	17,8 min	X			
⁸⁹ Rb	15,2 min	X			
⁸⁹ Sr	50,5 j	X			
⁹⁰ Sr	28,5 ans	X			
⁹¹ Sr	9,5 h	X			
⁹⁰ Y	64 h	X			
⁹¹ Y	58,5 j	X			
⁹³ Zr	1,5.10 ⁶ ans	X			
⁹⁵ Zr	64 j	X			
⁹⁷ Zr	16,8 h	X			
⁹⁵ Nb	35 j	X			
⁹⁷ Nb	75 min	X			
⁹⁹ Mo	66 h	X			
¹⁰¹ Mo	14,6 min	X			
⁹⁹ Tc	2,1.10 ⁵ ans	X			
^{99m} Tc	6 h	X			

¹⁰³ Ru	39 j	X			
¹⁰⁵ Ru	4,4h	X			
¹⁰⁶ Ru	368 j	X			
¹⁰⁵ Rh	35,5 h	X			
¹⁰⁶ Rh	30 s	X			
¹⁰⁹ Pd	13,4 h	X			
^{110m} Ag	250 j	X			X
¹¹¹ Ag	7,47 j	X			
¹²² Sb	2,7 j				X
¹²⁴ Sb	60 j				X
¹²⁵ Sb	2,77 ans	X			
¹²⁹ Te	69,6 min	X			
¹³¹ Te	25 min	X			
¹³² Te	76,3 h	X			
¹³³ Te	12,5 min	X			
¹³⁴ Te	41,8 min	X			
¹²⁹ I	1,54.10 ⁷ ans	X			
¹³¹ I	8,02 j	X			
¹³² I	2,3 h	X			
¹³³ I	20,8 h	X			
¹³⁴ I	52 min	X			
¹³⁵ I	6,61 h	X			
¹³³ Xe	5,25 j	X			
¹³⁵ Xe	9,10 h	X			
^{135m} Xe	15,3 min	X			
¹³⁸ Xe	14,1 min	X			
¹³⁵ Cs	2,3.10 ⁶ ans	X			
¹³⁴ Cs	2,06 ans	X		X	
¹³⁶ Cs	13,2 j	X			
¹³⁷ Cs	30,17 ans	X			
¹³⁸ Cs	32,2 min	X			
¹³⁹ Ba	83 min	X			
¹⁴⁰ Ba	12,75 j	X			
¹⁴⁰ La	40,27 h	X			
¹⁴¹ La	3,93 h	X			
¹⁴¹ Ce	32,5 j	X			
¹⁴⁴ Ce	285 j	X			
¹⁴³ Pr	13,57 j	X			
¹⁴⁷ Nd	10,98 j	X			
¹⁵² Eu	96 mois			X	
¹⁵⁴ Eu	46 mois			X	

¹⁵⁵ Eu	4,94 ans			X	
²³² U	70 ans		X		
²³³ U	1,59.10 ⁵ ans		X		
²³⁴ U	2,45.10 ⁵ ans		X		
²³⁵ U	7,04 .10 ⁸ ans		X		
²³⁶ U	2,34.10 ⁷ ans		X		
²³⁷ U	6,75 j		X		
²³⁸ U	4,47.10 ⁹ ans		X		
²³⁹ U	23,5 min		X		
²³⁶ Np	1,15.10 ⁵ ans		X		
²³⁷ Np	2,14.10 ⁶ ans		X		
²³⁸ Np	2,12 j		X		
²³⁹ Np	2,36 j		X		
²³⁶ Pu	2,85 ans		X		
²³⁸ Pu	87,7 ans		X		
²³⁹ Pu	2,41.10 ⁴ ans		X		
²⁴⁰ Pu	6,55 .10 ³ ans		X		
²⁴¹ Pu	14,4 ans		X		
²⁴² Pu	3,76.10 ⁵ ans		X		
²⁴⁴ Pu	8,26.10 ⁷ ans		X		
²⁴¹ Am	432,6 ans		X		
^{242m} Am	141 ans		X		
²⁴³ Am	7,37.10 ³ ans		X		
²⁴² Cm	162,8 j		X		
²⁴³ Cm	28,5 ans		X		
²⁴⁴ Cm	18,1 ans		X		
²⁴⁵ Cm	8,5 .10 ³ ans		X		
²³³ Pa	27 j		X		

Afin d'affiner la liste dressée dans le tableau II-1 et d'évaluer les quantités rejetées par radio-isotope en cas d'accident, cette dernière a été comparée aux radio-isotopes rejetés dans l'environnement lors des catastrophes de Tchernobyl (1986) et de Fukushima (2011), deux accidents classés au niveau 7 de l'échelle INES.

*Tableau II-2 : Radio-isotopes et activités rejetés
lors des accidents de Tchernobyl et de Fukushima (Steinhauser et al., 2014)*

Radionucléide	<u>Activité (PBq)</u>	
	Tchernobyl	Fukushima
Gaz nobles		
⁸⁵ Kr	33	44
¹³³ Xe	6500	14000
Les éléments volatils		
³ H	1,4	~ 15
^{129m} Te	240	~ 180
¹³² Te	~ 1150	88
¹²⁹ I	4.10 ⁻⁵ _ 4,8.10 ⁻⁵	5,5.10 ⁻⁵
¹³¹ I	~ 1760	150
¹³³ I	910	146
¹³⁴ Cs	~ 47	11,8
¹³⁶ Cs	36	2,6
¹³⁷ Cs	85	12
Les éléments possédant une volatilité intermédiaire		
⁸⁹ Sr	~ 115	~ 0,2
⁹⁰ Sr	~ 10	~ 0,02
¹⁰³ Ru	> 168	-
¹⁰⁶ Ru	> 73	-
¹⁴⁰ Ba	240	-
Les éléments réfractaires		
⁹⁵ Zr	84	-
⁹⁹ Mo	> 72	-
¹²⁵ Sb	0,23	-
¹⁴¹ Ce	84	-
¹⁴⁴ Ce	~ 50	-
¹⁵⁴ Eu	0,13	-
²³⁹ Np	400	-
²³⁸ Pu	0,015	2.10 ⁻⁶ _ 2.10 ⁻⁵
²³⁹ Pu	0,013	-
²⁴⁰ Pu	0,018	-
²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	0,031	1.10 ⁻⁶ _ 2,4.10 ⁻⁶
²⁴¹ Pu	~ 2,6	1,1.10 ⁻⁴ _ 2,6.10 ⁻⁴
²⁴² Pu	4.10 ⁻⁵	-
²⁴¹ Am	0,0024	-
²⁴² Cm	~ 0,4	-
²⁴⁴ Cm	0,0027	-

Les radionucléides rejetés lors de ces deux accidents mettent en évidence que, hormis les émetteurs gamma, de nombreux radio-isotopes émetteurs alpha et bêta peuvent être rejetés en

cas d'accident de centrale nucléaire. Tous ces radio-isotopes doivent pouvoir être quantifiés rapidement.

En sommant des activités, on s'aperçoit que l'accident de Tchernobyl a généré un rejet bien plus important, en termes d'activité, que celui de Fukushima (*figure II-2*). En effet, lors de l'accident de Tchernobyl et contrairement à celui de Fukushima, un rejet continu pendant 10 jours de matières radioactives issues du combustible fondu autour de l'installation a eu lieu.

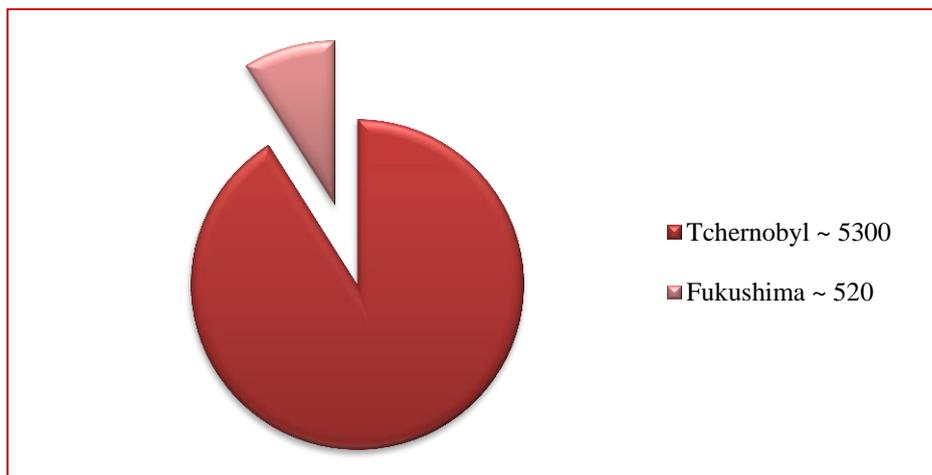


Figure II-2 : Rejets de Tchernobyl et de Fukushima (PBq) (Steinhauser et al., 2014)

3.2- Rejets potentiels lors des autres catégories de risque nucléaire

Les autres catégories de risques selon la classification de l'AIEA englobent les risques liés au transport de sources radioactives, au secteur médical, aux actes de malveillance, à l'industrie, etc. (IAEA, 2003).

Les quantités de radio-isotopes utilisés dans ces différents secteurs ne sont pas négligeables et constituent un réel risque pour la population et l'environnement.

Une liste de ces radio-isotopes a été établie (tableau II-3), (IAEA, 2003 ; Mochizuki *et al.*, 2013).

Tableau II-3 : Radio-isotopes dans les catégories de risques de (II) à (V)

Isotope	Période radioactive	Isotope	Période radioactive
⁵⁷ Co	272 j	⁵⁵ Fe	2,73 ans
⁶⁰ Co	5,27 ans	⁶³ Ni	100 ans
⁹⁰ Sr	28.5 ans	³ H	12,3 ans
¹³⁷ Cs	30,17 ans	¹⁰⁶ Rh	30 s
²³⁸ Pu	87,7 ans	¹⁰³ Pd	16,97 j
²³⁹ Pu	2,41.10 ⁴ ans	⁶⁸ Ge	270,82 j
¹⁹² Ir	241 ans	³² P	14,26 j
⁷⁵ Se	119,8 j	^{99m} Tc	6 h
¹⁶⁹ Yb	46 s	¹⁸ F	1,83 h
¹⁷⁰ Tm	129 j	²⁰¹ Tl	3,04 j
²⁴¹ Am	432 ans	⁶⁷ Ga	3,26 j
²⁵² Cf	2,65 ans	^{111m} In	7,62 min
²²⁶ Ra	1600 ans	⁸⁵ Kr	10.76 ans
¹²³ I	13 h	¹⁴⁷ Pm	2,62 ans
¹²⁵ I	59,4 j	²⁴⁴ Cm	18,1 ans
¹³¹ I	8,02 j	¹⁰⁹ Cd	462,6 j
¹⁹⁸ Au	2,3 j	¹⁵³ Gd	241,5 j
⁹⁹ Mo	66 h	²¹⁰ Po	138.38 j
²²⁹ Th	7357 j	²³⁰ Th	75438 j
²³² Th	1,4.10 ¹⁰ ans		

3.3- Synthèse des radio-isotopes susceptibles d'être rejetés en cas d'accidents nucléaires et techniques de mesure associées

La synthèse des tableaux II-1 et II-3 permet au métrologue d'avoir une liste exhaustive des radio-isotopes qu'il est essentiel de savoir mesurer en cas d'accident radiologique (tableau II-4).

Dans ce tableau, chaque radio-isotope a été associé à la (ou aux) technique(s) de mesure qui pourrai(en)t être la(les) plus appropriée(s) dans le cadre de sa quantification rapide dans des échantillons de l'environnement. Cette association met en adéquation la rapidité de la mesure avec les propriétés de chaque isotope comme son type de rayonnement, son énergie, sa période radioactive et les interférents potentiels. Une attention plus particulière a été portée aux limites de détection (LD) pouvant être atteintes avec chaque technique (Caroli *et al.*, 2013).

Tableau II-4 : Radio-isotopes classés par type d'émission
et techniques de mesure les plus adaptées

Emetteurs γ (Mesure par spectrométrie γ)			Emetteurs α		Emetteurs β		Autres types d'émetteurs (capture électronique et transition isomérique)	
			Radio-isotope	Technique de mesure	Radio-isotope	Technique de mesure	Radio-isotope	Technique de mesure
⁵⁷ Co	⁴¹ Ar	^{110m} A g	²²⁹ Th	ICP-MS/ α	³ H	SL/CP	⁵⁵ Fe	SL
⁶⁰ Co	⁹⁵ Zr	¹²² Sb	²³⁰ Th	ICP-MS/ α	¹⁴ C	SL/CP	¹⁰³ Pd	-
⁸² Br	⁹⁷ Zr	¹²⁴ Sb	²³² Th	ICP-MS/ α	¹⁶ N	-	⁶⁸ Ge	-
⁸³ Br	⁹⁵ Nb	¹⁰⁶ Rh	²³² U	ICP-MS/ α	¹⁷ N	-	^{111m} In	-
⁸⁵ Kr	⁹⁷ Nb	⁶⁷ Ga	²³³ U	ICP-MS/ α	¹⁸ F	-	^{242m} Am	-
^{85m} Kr	⁹⁹ Mo	¹¹¹ Ag	²³⁴ U	ICP-MS/ α	³² P	SL/CP		
⁸⁷ Kr	¹⁰¹ M o	¹²⁵ Sb	²³⁵ U	ICP-MS/ α	³⁶ Cl	SL/CP		
⁸⁸ Kr	⁵⁴ Mn	¹²⁹ Te	²³⁶ U	ICP-MS/ α	⁶³ Ni	SL/CP		
⁵⁴ Mn	⁵⁸ Co	¹³¹ Te	²³⁸ U	ICP-MS/ α	⁷⁹ Se	SL/CP		
¹³⁴ Cs	⁶⁰ Co	¹³² Te	²³⁶ Pu	ICP-MS/ α	⁸⁸ Rb	-		
¹⁵² Eu	⁵⁹ Fe	¹³³ Te	²³⁸ Pu	α	⁸⁹ Rb	-		
¹⁵⁴ Eu	⁵¹ Cr	¹³⁴ Te	²³⁹ Pu*	ICP-MS	⁸⁹ Sr	SL/CP		
¹⁵⁵ Eu	^{99m} Tc	¹²⁹ I	²⁴⁰ Pu*	ICP-MS	⁹⁰ Sr	SL/CP/ ICP-MS		
⁹¹ Sr	¹⁰³ Ru	¹³¹ I	²⁴² Pu	ICP-MS/ α	⁹⁰ Y	SL/CP		
¹³⁵ I	¹⁴⁰ Ba	¹³² I	²⁴⁴ Pu	ICP-MS/ α	⁹¹ Y	SL/CP		
¹³⁵ Xe	¹⁴⁰ La	¹³³ I	²⁴¹ Am	ICP-MS/ α	⁹³ Zr	SL/ CP/ ICP-MS		
^{135m} Xe	¹⁴¹ La	¹³⁴ I	²⁴³ Am	ICP-MS/ α	⁹⁹ Tc	SL/ CP/ ICP-MS		
¹³⁸ Xe	¹⁴¹ Ce	¹²⁵ I	²⁴² Cm	α	¹⁰⁵ Ru	-		
¹³⁴ Cs	¹⁴⁴ Ce	²³⁸ Np	²⁴³ Cm	ICP-MS/ α	¹⁰⁶ Ru	SL/CP		
¹³⁶ Cs	¹⁴⁷ Nd	²³⁹ Np	²⁴⁴ Cm	ICP-MS/ α	¹⁰⁵ Rh	-		
¹³⁷ Cs	¹²³ I	^{99m} Tc	²⁴⁵ Cm	ICP-MS/ α	¹⁰⁹ Pd	-		
¹³⁸ Cs	²³⁷ U	²⁰¹ Tl	²⁵² Cf	α	¹³³ Xe	-		
¹³⁹ Ba	¹⁰⁶ Rh	²³³ Pa	²¹⁰ Po	α	¹³⁵ Cs	SL/ CP/ ICP-MS		
⁷⁵ Se	¹⁷⁰ T m	¹⁹² Ir	²³⁷ Np	ICP-MS/ α	¹⁴³ Pr	SL/CP		
¹⁶⁹ Yb	²²⁶ Ra	¹⁰⁹ Cd	²³⁶ Np	ICP-MS/ α	¹⁴⁷ Pm	SL/CP		
¹⁹⁸ Au	¹⁵³ Gd				²³⁹ U	-		
⁸⁵ Kr	⁹⁹ Mo				²⁴¹ Pu	SL/CP/ ICP-MS		

* La quantification isotopique de ^{239}Pu et de ^{240}Pu ne peut être réalisée que par ICP-MS. En effet, la spectrométrie alpha ne permet de déterminer que la somme des activités de ces deux isotopes.

ICP-MS : spectrométrie de masse à plasma induit

SL : scintillation liquide

CP : compteur proportionnel à gaz

α : spectrométrie alpha

Remarque :

Pour certains radio-isotopes, plusieurs techniques de mesure peuvent être suggérées. Privilégier une technique par rapport à une autre dépendra principalement des niveaux de LD visés et de la rapidité de la mesure.

Les radio-isotopes pour lesquels aucune technique n'est suggérée ne sont pas encore mesurés d'une façon courante dans les laboratoires.

La quantification par spectrométrie gamma est rapide et directe. En effet, aucun traitement préalable de l'échantillon n'est nécessaire, excepté celui imposé par sa mise en géométrie. Cependant, suite à un accident radiologique, les spectres gamma obtenus peuvent être plus complexes, donc plus difficiles à analyser, que ceux obtenus lors des mesures de routine de surveillance de l'environnement.

La quantification des émetteurs alpha et bêta, quant à elle, est impactée par l'atténuation du signal due à la matrice de l'échantillon. Un traitement chimique préalable de l'échantillon est donc inévitable. Celui-ci peut nécessiter jusqu'à plusieurs semaines si l'état de traces est recherché. Cela n'est alors pas compatible avec une urgence radiologique. La diminution drastique de la durée des techniques d'analyse est donc essentielle dans ce cas. De plus, des durées réduites de mesure peuvent entraîner une incertitude associée aux résultats supérieure à celle obtenue avec les protocoles de routine utilisés pour la surveillance de l'environnement. Le métrologue doit donc être vigilant pour que cette incertitude reste acceptable.

Un protocole rapide se traduit aussi par des limites de détection (LD) plus élevées dues à une prise d'essai et à une durée de mesure nucléaire réduites. En effet, le choix des LD « pour les nouveaux protocoles rapides » doit être fait en accord avec les niveaux maximaux admissibles (NMA) et non plus avec la radioactivité présente dans l'environnement en conditions normales de fonctionnement (CCE, 2013).

3.4- Niveaux maximaux admissibles (NMA)

Les niveaux maximaux admissibles ont été instaurés afin de protéger la population en cas d'accident et de limiter les doses reçues. Ces niveaux varient légèrement d'un organisme et d'un pays à un autre (tableau II-5) (Santé Canada, 2000 ; CCE, 1989).

Ces NMA représentent les niveaux d'activité dans les aliments et l'eau potable en dessous desquels une restriction n'est pas considérée utile dans le cas d'une urgence radiologique.

En effet, la CIPR* (CIPR, 1992) et l'AIEA* (IAEA et FAO, 1994 ; IAEA, 1997) considèrent qu'une intervention, après un rejet de matière radioactive dans l'environnement, doit être justifiée. Pour cela, en plus des NMA prédéfinies, les facteurs socio-économiques sont également pris en compte.

Les NMA trouvés dans la littérature sont calculés en se basant sur :

- les consommations moyennes d'aliments par chaque tranche d'âge de la population,
- les facteurs de contamination : proportion d'aliments contaminés par habitant,
- les coefficients de dose pour chaque radio-isotope.

Afin de s'assurer du respect de ces NMA et des doses affectant la population, la quantification rapide des radio-isotopes rejetés doit être effectuée dans différents types d'échantillons de l'environnement à proximité du lieu de l'accident.

Les NMA en vigueur n'ont été établis que pour certains radio-isotopes. Dans le cas d'une urgence radiologique impliquant d'autres radio-isotopes, les pouvoirs publics fixeront les NMA en se basant sur les coefficients de dose correspondants.

Tableau II-5 : Comparaison des NMA au niveau international

	Recommandations internationales pour les groupes d'aliments équivalents (Bq/kg) (Santé Canada, 2000)			
	Santé Canada	CODEX* et AIEA	CCE*	
Radio-isotope	Lait frais	Lait et aliments pour nourrissons	Produits laitiers	Aliments pour nourrissons
¹³⁴ Cs	300	1000	1000	400
¹³⁷ Cs	300			
¹⁰³ Ru	1000			
¹⁰⁶ Ru	100			
⁸⁹ Sr	300	100	125	75
⁹⁰ Sr	30			
¹³¹ I	100		500	150
²⁴¹ Am	1	1	20	1
^{238/239} Pu	1			
Autres aliments et boissons commerciaux				
¹³⁴ Cs	1000	1000	1250	-
¹³⁷ Cs	1000			
¹⁰³ Ru	1000			
¹⁰⁶ Ru	300			
⁸⁹ Sr	1000	100	750	-
⁹⁰ Sr	100			
¹³¹ I	1000			2000
²⁴¹ Am	10	10	80	-
^{238/239} Pu	10			
Eau potable publique				
¹³⁴ Cs	100	1000	1000	-
¹³⁷ Cs	100			
¹⁰³ Ru	1000			
¹⁰⁶ Ru	100			
⁸⁹ Sr	300	100	125	-
⁹⁰ Sr	30			
¹³¹ I	100			500
²⁴¹ Am	1	1	20	-
^{238/239} Pu	1			

* CCE : Conseil des Communautés Européennes

*CODEX : La Commission FAO-OMS du CODEX Alimentarius

* AIEA : Agence Internationale de l'Énergie Atomique

Les NMA en vigueur pour les radio-isotopes émetteurs alpha et bêta sont nettement supérieurs à ceux pour les radio-isotopes émetteurs gamma. Cette différence est due aux coefficients de dose par ingestion.

4- Sélection des radio-isotopes émetteurs alpha et bêta étudiés pendant la thèse

L'objectif de la thèse est de mettre en place un protocole unique et rapide de quantification d'un nombre maximum d'émetteurs alpha et bêta dans différents types d'échantillons de l'environnement, susceptibles d'être rejetés en cas de risque radiologique. Cette méthode doit inclure les étapes de traitement chimique, de mesure ainsi que de minéralisation, si les échantillons sont solides.

Afin d'y parvenir, des éléments avec des comportements physico-chimiques proches vont être sélectionnés. En effet, des comportements semblables faciliteront la mise en place d'un traitement chimique, minéralisation et purification, commun.

En s'appuyant sur ces critères ainsi que sur le tableau II-5, rassemblant tous les émetteurs alpha et bêta qu'un métrologue radiochimiste doit savoir rapidement quantifier en cas d'urgence radiologique, une liste a été établie. Cette liste se compose de certains actinides, Th, U, Pu, Np, Am et Cm, ainsi que du radiostrontium (^{89}Sr et ^{90}Sr).

Les isotopes des actinides étudiés dépendront de la technique de mesure sélectionnée. Cette technique de mesure doit apporter le meilleur compromis entre rapidité, incertitude associée au résultat et limite de détection.

5- Techniques de mesure des radio-isotopes émetteurs alpha et bêta sélectionnés

Les isotopes des actinides et le radiostrontium peuvent être quantifiés par des techniques de mesure nucléaire comme la spectrométrie alpha ou le compteur proportionnel à gaz ou par des techniques isotopiques comme l'ICP-MS. Privilégier une technique de mesure par rapport à une autre dépend de trois facteurs : l'isotope d'intérêt, le niveau d'activité à mesurer et le temps d'analyse requis (Bouvier-Capely *et al.*, 2004).

Afin de pouvoir répondre au mieux aux attentes dans le cadre de l'analyse rapide des isotopes des éléments sélectionnés, les avantages et les inconvénients de chacune des techniques devront être pris en compte.

5.1- ICP-MS

L'ICP-MS (spectrométrie de masse couplée à un plasma induit), est une technique de mesure isotopique. Perkin Elmer a commercialisé le premier ICP-MS en 1983. Cette technique permet l'identification et la quantification des isotopes de la classification périodique en fonction de la valeur du rapport m/z (m étant la masse de l'isotope et z sa charge).

5.1.1- Principe de fonctionnement

L'instrument est composé de trois parties principales : le système d'introduction, le plasma puis la partie spectromètre de masse. Ainsi, l'échantillon est d'abord prélevé puis nébulisé dans le système d'introduction, au contact du plasma (températures $\sim 6000-8000$ °C), l'échantillon est désolvaté, atomisé puis ionisé sous forme de cations majoritairement monovalents. Une interface composée de deux cônes et d'une série de lentilles permet ensuite d'extraire, d'accélérer et de focaliser les ions jusqu'au quadripôle (dans le cas d'un ICP-MS quadripolaire) afin de les séparer en masse. Le détecteur permet enfin d'amplifier et de quantifier le signal (*figure II-3*).

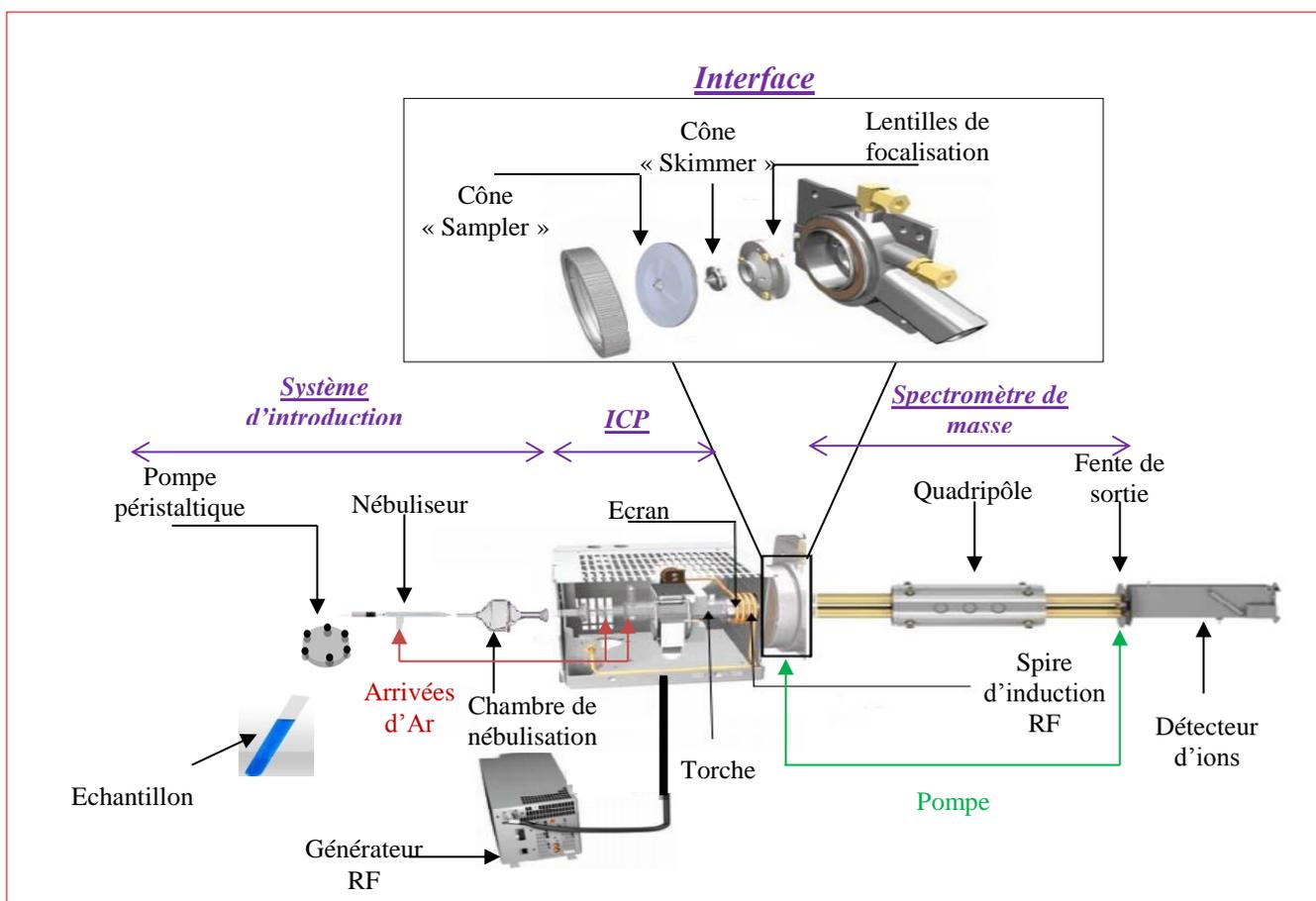


Figure II-3 : Principe de fonctionnement d'un ICP-MS quadripolaire de type X SERIES 2 (ThermoFisher Scientific)

A activité égale, l'intensité du signal d'un isotope radioactif lors d'une mesure par ICP-MS est directement liée à sa période radioactive. En effet, plus la période est courte, plus l'activité spécifique est élevée. Cela se traduit par la diminution du nombre d'atomes à activité égale et donc de la sensibilité du signal (Caroli *et al.*, 2013 ; Bouvier-Capely *et al.*, 2004). Le choix de la mesure d'un élément radioactif par ICP-MS dépendra donc de sa période et de la limite de détection désirée.

En revanche, il est possible d'abaisser la limite de détection en utilisant un nébuliseur et une chambre de nébulisation adéquats, ou encore un système de désolvation au niveau de l'introduction de l'échantillon, comme l'Apex (ESI®). Ce système permet d'évaporer le solvant grâce à une chambre cyclonique chauffée (120/140 °C) et de condenser ensuite le restant de solvant dans un condensateur refroidi par effet Peltier (entre -5 et 2 °C), (Epov *et al.*, 2005a).

Par ailleurs, un vide plus poussé permet d'améliorer l'accélération et la concentration en ions, ainsi que l'élimination des espèces non chargées avant la détection. Cela permet d'augmenter également la sensibilité du signal. L'ajout d'une deuxième pompe à vide au niveau de l'interface d'un ICP-MS (option S) permet donc de diminuer les LD.

Par ailleurs, la quantification par ICP-MS est influencée par des interférences spectrales et par les effets de la matrice.

5.1.1.1- Interférences spectrales

Lors de la quantification par ICP-MS, les interférences spectrales représentent l'une des principales limitations.

Le tableau II-6 résume les différents types d'interférences massiques possibles (Wacker, 2001).

- Les interférences isobariques interviennent lorsque deux isotopes de deux éléments différents ont la même masse.
- Les interférences poly-atomiques proviennent de la combinaison de l'argon ou d'un élément M avec les ions de la matrice. Ces interférents peuvent alors être des hydrures, des chlorures, des oxydes ou toute autre élément possible et présent dans la matrice en quantité importante.
- Les interférences dues aux ions doublement chargés, qui se forment en plus de l'espèce mono-chargée majoritaire, ont lieu lorsque le potentiel de deuxième ionisation d'un élément est inférieur à celui de première ionisation de l'argon.

Tableau II-6 : Interférences massiques en ICP-MS

Type d'interférence	Exemples
Interférences isobariques	$(^{238}\text{Pu}^+ / ^{238}\text{U}^+) (^{241}\text{Pu}^+ / ^{241}\text{Am}^+) (^{90}\text{Zr}^+ / ^{90}\text{Sr}^+)$
Hydrures	$(^{238}\text{U}^1\text{H}^+ / ^{239}\text{Pu}^+) (^{89}\text{Y}^1\text{H}^+ / ^{90}\text{Sr}^+)$
Argon	$(^{198}\text{Pt}^{40}\text{Ar}^+ / ^{238}\text{U}^+) (^{196}\text{Pt}^{40}\text{Ar}^+ / ^{236}\text{U}^+)$
Oxydes/hydroxydes	$(^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^+ / ^{104}\text{Ru}^+) (^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+ / ^{105}\text{Pd}^+)$
Chlorures	$(^{202}\text{Hg}^{35}\text{Cl}^+ / ^{237}\text{Np}^+) (^{204}\text{Pb}^{35}\text{Cl}^+ / ^{239}\text{Pu}^+)$
Ions doublement chargés	$(^{186}\text{W}^{2+} / ^{93}\text{Zr}^+)$
Autres interférences poly-atomiques	$(^{196}\text{Pt}^{43}\text{Ca}^+ / ^{239}\text{Pu}^+)$

Afin de minimiser ces types d'interférences, des solutions existent comme :

- la séparation chimique des interférents préalablement à la mesure, si les isotopes ne sont pas du même élément ;
- l'utilisation des équations de correction (par exemple, l'équation de correction du taux d'hydrures est détaillée en annexe 2) ;
- l'utilisation d'une chambre de collision avec un flux de gaz, He/H₂ ou O₂ par exemple (Epov *et al.*, 2005a). En effet, O₂ permet de minimiser les interférences isobariques en formant des oxydes avec l'élément interférent ;
- l'utilisation d'un ICP-MS haute résolution si $m/\Delta m$ est inférieure à 10 000 (avec m , masse de l'isotope d'intérêt et Δm , différence de masse avec l'interférent) ;

Par ailleurs, les interférences spectrales peuvent être également dues à la sensibilité en abondance. Cette interférence intervient lorsque la trainée du pic d'un isotope majoritaire dans l'échantillon interfère sur un autre isotope minoritaire, d'un même élément ou pas. Cette interférence peut aller jusqu'à $m/z \pm 4$. Cette interférence peut être encore plus importante avec un ICP-MS à secteur magnétique. L'utilisation d'un quadripôle simple ou multiple permet de réduire cet effet mais au détriment de la sensibilité.

5.1.1.2- Effets de la matrice

La mesure par ICP-MS est très sensible aux effets de matrice des échantillons de l'environnement. En effet, les différents constituants abondants de l'échantillon peuvent atténuer l'ionisation des éléments d'intérêt et former un dépôt dans le système d'introduction, le dégrader et/ou augmenter la probabilité d'interférences. Par ailleurs, une matrice chargée influe sur le signal, essentiellement en l'atténuant. Cette influence rend la quantification erronée. Le signal peut néanmoins être, en partie, corrigé grâce à un étalon interne, c'est-à-dire en ajoutant avant la mesure un élément ayant un potentiel d'ionisation proche de celui de l'élément d'intérêt. L'échantillon peut également être dilué mais cela diminuera le signal. La purification des échantillons de l'environnement reste, tout de même, le meilleur moyen pour éliminer les constituants indésirables de la matrice et s'affranchir de cet effet.

Par ailleurs, les milieux de mesure, obtenus après la purification de l'échantillon, ont une importance majeure sur le signal de l'ICP-MS. En effet, la concentration en acide des milieux de mesure ne doit pas dépasser 10 % en acide, pour éviter de corroder le système d'introduction. De même, la concentration en sel ne doit pas dépasser 0,2 % pour éviter de former des dépôts de sel dans le système d'introduction et d'abaisser ainsi le signal. Le milieu

de mesure par ICP-MS le plus commun est le milieu HNO_3 0,5 M. Le milieu HCl dilué peut également être utilisé mais il a tendance à augmenter les interférences dues aux ions chlorure.

5.1.2- Quantification des actinides

Depuis une quinzaine d'années, grâce à de basses limites de détection, à la précision dans la mesure des rapports isotopiques et à la rapidité de mesure (quelques minutes par échantillon), l'ICP-MS est largement utilisé dans le secteur nucléaire pour la quantification des isotopes des actinides à vie longue comme $^{234, 235, 238}\text{U}$, $^{239, 240}\text{Pu}$, $^{230, 232}\text{Th}$ (Truscott *et al.*, 2001 ; Helal *et al.*, 2004).

5.1.3- Quantification du radiostrontium

Les courtes périodes radioactives de ^{90}Sr (28 ans) et de ^{89}Sr (51 jours) ainsi que les interférences spectrales qui existent rendent la quantification par ICP-MS de ^{89}Sr improbable et celle de ^{90}Sr possible mais avec des LD élevées.

Par ailleurs, des interférences majeures à m/z 90 existent lors de la quantification de ^{90}Sr par ICP-MS. Ces interférences sont dues à ^{90}Zr et à $^1\text{H}^{89}\text{Y}$. En effet, ^{90}Zr et ^{89}Y sont des isotopes stables et beaucoup plus abondants en masse dans les échantillons de l'environnement que ^{90}Sr .

Afin d'abaisser la LD en ^{90}Sr lors d'une mesure par ICP-MS, quelques études ont été réalisées. L'utilisation de la vaporisation électrothermique couplée à l'ICP-MS, par exemple, permet de réduire le taux de formation des oxydes et des hydrures et d'éliminer sélectivement certains composants de la matrice comme Zr . Ceci permet d'éviter l'interférence isobarique à m/z 90. Ce système a permis à Grinberg *et al.* d'abaisser drastiquement la LD en ^{90}Sr (Grinberg *et al.*, 2007).

De plus, l'utilisation d'une cellule de collision avec un débit optimisé de O_2 couplée à l'ICP-MS a permis à Taylor *et al.*, Feuerstein *et al.*, et Favre *et al.* d'abaisser la LD de ^{90}Sr en éliminant Zr (Taylor *et al.*, 2006 ; Feuerstein *et al.*, 2008 ; Favre *et al.*, 2007). En effet, un débit optimisé de O_2 permet de maximiser la formation des oxydes de Zr tout en minimisant celle d'oxydes de Sr . Les nouvelles générations d'ICP-MS comme le QQQ (Agilent®) sont équipées de cellules de collision très optimisées. Cette méthode est adaptée pour les protocoles visant à mesurer uniquement ^{90}Sr dans ces conditions. En effet, si la mesure des actinides est effectuée en même temps, le taux de formation d'oxydes augmentera aussi pour les actinides, ce qui abaissera les LD de ces derniers.

Pour remédier à l'interférence de Zr à la masse 90, Helal *et al.* utilisent un plasma froid (700 W). Cette méthode permet de diminuer le pourcentage d'ionisation de Zr, car son énergie d'ionisation est élevée, alors que Sr, ayant une énergie d'ionisation basse, n'est pas impacté. Cette technique est donc basée sur la différence entre les énergies de premières ionisations de Zr et de Sr (Helal *et al.*, 2004).

Vonderheide *et al.* combinent un plasma froid à une cellule de collision avec un débit de O₂ optimisé, ce qui leur permet d'atteindre des LD basses en ⁹⁰Sr, de l'ordre de 100 Bq.kg⁻¹, après une mesure par ICP-MS (Vonderheide *et al.*, 2004).

La quantification de ⁹⁰Sr par ICP-MS, bien que possible, reste tout de même très difficile. Cette difficulté est essentiellement due à la faible activité spécifique de ⁹⁰Sr et à l'interférence due à ⁹⁰Zr, très abondant dans la matrice.

5.2- Mesure des actinides par spectrométrie alpha

La spectrométrie alpha permet de quantifier les émetteurs alpha selon l'énergie de la particule émise (noyau d'hélium). Elle reste une méthode très performante pour la quantification des émetteurs alpha. En effet, cette méthode est largement utilisée pour la mesure des actinides dans des échantillons de l'environnement et dans des échantillons biologiques (Alvarez et Navarro, 1996 ; Maxwell et Culligan, 2009 ; Harrison *et al.*, 2011 ; Kim *et al.*, 2000a).

Cette technique de mesure est, néanmoins, sujette à beaucoup d'interférences énergétiques. Afin d'éviter les interférences entre deux éléments, une séparation chimique est nécessaire. Plus il y a d'interférences, plus cette séparation chimique est longue et laborieuse. Dans notre cas, par exemple, Am et Th doivent être séparés entre eux et de Pu. En effet, les énergies de ²⁴¹Am (5,49 MeV et 5,44 MeV), de ²³⁸Pu (5, 50 MeV et 5,46 MeV) et ²²⁸Th (5,42 MeV et 5,34 MeV) sont très proches, la distinction des différentes raies ne sera donc pas possible. (Gagné *et al.*, 2013)

Lorsque l'interférence est issue d'isotopes d'un même élément (²³⁵U/²³⁶U, ²³⁹Pu/²⁴⁰Pu, ²⁴²Cm/²⁴⁴Cm), l'attribution des raies à chaque isotope ne sera pas non plus possible. Dans ce cas, une activité sera déterminée par couple d'isotopes.

Par ailleurs, la durée de comptage en spectrométrie alpha dépend de la LD à atteindre. L'équation 1 (Bouvier-Capely *et al.*, 2004) permet de calculer la limite de détection en spectrométrie alpha.

$$LD \text{ (mBq kg}^{-1}\text{)} = (5,66 \times \sqrt{B}) \div (e \times Rc \times t \times m) \quad \text{Equation 1}$$

Avec :

B : bruit de fond

e : rendement de comptage du détecteur (%)

Rc : rendement chimique (%)

t : temps de comptage (s)

m : prise d'essai de l'échantillon (kg)

D'après l'équation 1, plus le temps de comptage est long, plus la LD sera basse. Dans le cas d'échantillons contaminés, suite à un accident, la durée de comptage peut être réduite, ce qui permettra de gagner du temps. Par exemple, la méthode rapide de Maxwell pour la quantification des actinides dans des échantillons d'eau douce en situation post-accidentelle, préconise des temps de comptage entre 1 et 16 heures selon l'activité mesurée (Maxwell III, 2006).

5.3- Mesure de ⁹⁰Sr par des techniques nucléaires

⁹⁰Sr est un émetteur bêta pur ; sa désintégration β^- a une intensité de 100 %. Sa période radioactive est d'environ 28 ans et il se désintègre en ⁹⁰Y (T ~ 64 heures), lui-même se désintégrant en ⁹⁰Zr, isotope stable.

A l'échelle de l'activité, ⁹⁰Y va rapidement atteindre celle de ⁹⁰Sr et être en équilibre séculaire avec ce dernier.

Dans l'environnement ou après un accident nucléaire, ⁹⁰Y n'est pas forcément en équilibre avec ⁹⁰Sr.

Pour mesurer l'activité de ⁹⁰Sr dans l'environnement par une technique nucléaire, ce dernier doit donc être préalablement séparé de ⁹⁰Y.

Par ailleurs, un rejet de ⁹⁰Sr dans l'environnement est souvent accompagné par un rejet de ⁸⁹Sr (période = ~ 51 jours), émetteur bêta pur. Les rapports d'activités ⁸⁹Sr/⁹⁰Sr peuvent atteindre 188 et la quantification de ⁹⁰Sr subira donc l'interférence de ⁸⁹Sr (Paatero *et al.*, 2010).

Les techniques les plus communes pour la quantification de ⁹⁰Sr et ⁸⁹Sr sont nucléaires : la scintillation liquide, l'effet Cerenkov et le compteur proportionnel à gaz. Dans les trois cas, ⁹⁰Y est généralement préalablement séparé de ⁸⁹Sr et de ⁹⁰Sr qui sont ensuite mesurés ensemble.

Si ^{90}Sr est quantifié par la mesure de ^{90}Y , l'atteinte de l'équilibre séculaire (~ 10 jours) est nécessaire avant la séparation de ^{90}Y et ^{90}Sr ce qui permettra de quantifier l'activité en ^{90}Sr en quantifiant l'activité de son fils.

Pour les trois techniques de quantification possibles, le résultat est obtenu en nombre de coups bruts par cycle de comptage. Le nombre et la durée de ces cycles de comptage dépendent des critères imposés en termes de stabilité et de sensibilité.

5.3.1- Scintillation liquide

La scintillation liquide est la technique la plus commune pour la mesure des radio-isotopes émetteurs bêta.

L'échantillon est mélangé à des liquides scintillants organiques ou inorganiques dans un flacon en verre ou en polyéthylène. Le mélange doit être homogène et protégé de la lumière pour éviter les phénomènes de luminescence. L'échantillon doit être également préalablement purifié pour éviter les interférences énergétiques et les réactions indésirables des constituants de la matrice avec le liquide scintillant (Picolo *et al.*, 2011).

Une fraction non négligeable de l'énergie absorbée par les liquides scintillants lors d'une interaction avec une particule alpha ou bêta est transformée, par luminescence, en photons susceptibles d'être détectés par un photomultiplicateur.

Les rendements de comptage de cette technique peuvent être proches de 100 % pour les radio-isotopes émetteurs bêta de haute énergie. Les rendements de détection dépendent de l'énergie de l'émetteur bêta et de l'extinction de fluorescence par l'échantillon (Quenching).

Dans le cas de la quantification de ^{90}Sr , la scintillation liquide permet, sous certaines conditions, de distinguer les différents pics d'énergie qui se chevauchent de ^{89}Sr , de ^{90}Sr et de ^{90}Y .

Pour pouvoir quantifier les trois radionucléides, la mesure peut être réalisée de différentes manières :

- ^{89}Sr et ^{90}Sr sont séparés de l'échantillon et comptés sur une large gamme d'énergie. Après quelques jours d'attente, la mesure est répétée et les activités initiales de ^{89}Sr et ^{90}Sr sont déterminées. Dans le cas d'un accident, la mesure pourrait être répétée quelques heures après.
- Le comptage de la fraction Sr est effectué dans deux fenêtres d'énergie différentes : une fenêtre dans les hautes énergies pour quantifier ^{90}Y et une fenêtre dans les basses énergies pour quantifier $^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$. L'activité de ^{90}Sr est alors déterminée à partir de l'activité de ^{90}Y , selon l'équation 2 et l'activité de ^{89}Sr est alors aisément

déterminée (Kim *et al.*, 2009 ; Alvarez et Navarro, 1996 ; Lee *et al.*, 2002 ; Clark, 1995 ; Eikenberg *et al.*, 2005). Certaines études ont étendu cette méthode des deux fenêtres d'énergie à une méthode à trois fenêtres d'énergie ce qui permet d'avoir le taux de comptage de ^{85}Sr , pouvant être utilisé comme traceur, dans une fenêtre à très basse énergie et de pouvoir ainsi calculer le rendement chimique (Vajda et Kim, 2010).

- ^{89}Sr et ^{90}Sr sont séparés de l'échantillon et comptés sur une large gamme d'énergie. Une déconvolution du spectre est ensuite réalisée en comparant le spectre mesuré à des spectres modèles de ^{89}Sr , de ^{90}Sr et de ^{90}Y (Chobola *et al.*, 2006).

5.3.2- Effet Cerenkov

L'effet Cerenkov est largement utilisé dans les domaines de la physique des hautes énergies. En effet, lorsqu'une particule nucléaire chargée de haute énergie traverse un milieu (autre que le vide) à une vitesse supérieure à celle de la lumière dans ce milieu matière, elle donne lieu à l'émission de radiation électromagnétique appelée effet Cerenkov. Dans les milieux transparents (liquide, verre,...) cet effet apparaît sous la forme d'un éclair de lumière émis à l'intérieur d'un cône dont l'ouverture est fonction de l'indice du milieu et de la vitesse de la particule. Ce signal lumineux est ensuite transformé en signal électrique grâce à des photomultiplicateurs (Meunier et Baillon).

L'effet Cerenkov ne permet donc de détecter que les hautes énergies bêta de ^{89}Sr et de ^{90}Y . Une élimination efficace des émetteurs bêta de hautes et moyennes énergies, comme ^{40}K , ^{137}Cs , ^{140}Ba , ^{210}Bi et ^{214}Bi est alors nécessaire afin d'éviter les interférences.

La quantification de ^{89}Sr et de ^{90}Sr peut alors être réalisée selon l'une des méthodes suivantes :

- la fraction contenant uniquement ^{89}Sr et ^{90}Sr est mesurée juste après la séparation de ^{90}Y pendant une période très courte, afin de négliger la recroissance de ^{90}Y soit négligée. Un second comptage est ensuite effectué après une certaine durée, qui dépend de l'activité présente. La première mesure permet de déterminer l'activité en ^{89}Sr . La seconde mesure donne un taux de comptage correspondant à la somme des activités en ^{89}Sr et en ^{90}Y . L'activité en ^{90}Sr sera déterminée à partir de celle en ^{90}Y (Dulanská *et al.*, 2013) ;
- la fraction contenant uniquement ^{89}Sr et ^{90}Sr est mesurée juste après la séparation de ^{90}Y pendant une période très courte. L'atteinte de l'équilibre de ^{90}Y avec ^{90}Sr est

attendue (10-15 jours), l'yttrium est de nouveau séparé du strontium et une mesure de la fraction contenant ^{90}Y est effectuée. La première mesure permet de quantifier l'activité en ^{89}Sr et la seconde mesure permet de quantifier l'activité en ^{90}Sr en mesurant son fils (Carmon, 1979 ; Harrison *et al.*, 2011 ; St-Amant *et al.*, 2011) ;

- un comptage par effet Cerenkov peut aussi être combiné avec un comptage par scintillation liquide : la fraction contenant le strontium est d'abord mesurée par effet Cerenkov, ce qui permet de quantifier l'activité en ^{89}Sr . Un liquide scintillant est ensuite ajouté et la fraction est comptée par scintillation liquide, ce qui permet d'obtenir un taux de comptage correspondant à la somme des activités en ^{89}Sr et en ^{90}Sr (Solatie *et al.*, 2002).

5.3.3- Compteur proportionnel à gaz

Lors d'une quantification par un compteur proportionnel à gaz, les particules alpha ou bêta entrent en collision avec les molécules, considérées au repos, d'un gaz et les ionisent par effet Compton. Les ions formés vont provoquer un pic de tension en atteignant un filament, chargé positivement, ou un boîtier métallique, chargé négativement. Le nombre de ces pics de tension est proportionnel au nombre de particules ionisantes. Le gaz communément utilisé dans les compteurs proportionnels à gaz est un mélange d'argon et de méthane de grande pureté si possible. L'argon est utilisé car c'est un gaz facilement ionisable par effet Compton. Les molécules ionisées de méthane, quant à elles, vont former une barrière à proximité du filament. Cette barrière empêchera les électrons formés de se rapprocher du filament et de gagner ainsi en énergie, ce qui les rendrait à leur tour capables de provoquer des ionisations en cascade (avalanche de Townsend) et de compromettre ainsi le résultat.

Le compteur proportionnel à gaz permet de compter les particules bêta de hautes énergies avec des rendements de comptage de l'ordre de 50 % (Brun *et al.*, 2003). Les particules alpha sont détectées de manière moins efficace que les particules bêta en raison de l'atténuation due à la matrice et elle peuvent, par ailleurs, être discriminées. Le bruit de fond du compteur proportionnel à gaz est très faible (0,5 cpm) (Brun *et al.*, 2003) et permet ainsi d'atteindre des limites de détection très basses. Par ailleurs, certains compteurs proportionnels à gaz sont équipés de plusieurs détecteurs et permettent ainsi le comptage simultané et continu de plusieurs échantillons.

Ce type de comptage ne permet par contre pas de discriminer les différents radio-isotopes émetteurs bêta. Ainsi, le taux de comptage correspondra à la somme des activités en ^{89}Sr , en ^{90}Sr , en ^{90}Y et en interférents éventuels. Avant la mesure, la totalité des interférents doit donc être éliminée en ne gardant que les éléments d'intérêt.

La détermination des activités en ^{89}Sr et en ^{90}Sr par compteur proportionnel à gaz peut s'effectuer de différentes manières :

- la fraction contenant ^{89}Sr et ^{90}Sr est mesurée à deux temps différents généralement juste après l'élimination de l'yttrium, pendant une courte durée, pour négliger l'activité de ^{90}Y , et deux semaines après. Deux taux de comptage à deux t différents sont alors obtenus, ce qui conduit à un système de deux équations à deux inconnues selon l'équation 3 (NF ISO 18589-5, 2009) ;
- la fraction contenant ^{89}Sr et ^{90}Sr est mesurée après l'élimination de ^{90}Y pendant une courte durée. L'équilibre entre ^{90}Y et ^{90}Sr est ensuite attendu (10-15 jours). Enfin ^{90}Y est séparé et est quantifié. La première mesure permet de quantifier ^{89}Sr et ^{90}Sr et la seconde mesure permet de quantifier ^{90}Sr en mesurant son fils (Bunzl et Kracke, 1990 ; Maxwell *et al.*, 2013b ; Paatero *et al.*, 2010) ;
- après une séparation radiochimique du strontium, la fraction obtenue est mesurée deux fois. La première fois, la fraction est mesurée directement pendant une courte durée. La seconde fois, la fraction est mesurée en ajoutant un absorbant des faibles énergies de ^{89}Sr et de ^{90}Sr mais pas de l'énergie moyenne de ^{90}Y . Lors de cette seconde mesure, la recroissance de ^{90}Y est observée. La première mesure permet de quantifier ^{89}Sr et ^{90}Sr . La seconde mesure permet de quantifier ^{90}Sr en mesurant son fils (Vajda et Kim, 2010).

6- Techniques de mise en solution des échantillons solides de l'environnement

L'étape d'analyse des échantillons solides de l'environnement débute généralement par une mise en solution. Cette étape permet de transformer les échantillons initialement sous forme déshydratée ou calcinée en échantillon sous forme liquide, en détruisant complètement la matrice. La mise en solution des échantillons solides de l'environnement est en général réalisée soit par minéralisation acide, soit par fusion alcaline.

6.1- Mise en solution en milieu acide

La mise en solution en milieu acide est la méthode la plus commune pour la mise en solution des échantillons solides de l'environnement. Lors d'une minéralisation acide, une source d'énergie chauffe les solutions d'acides concentrées comme HCl, HNO₃, HF, H₂SO₄ qui recouvrent la matrice solide et brisent les liaisons ioniques et moléculaires faibles, créant ainsi des composés plus solubles.

Deux techniques de dissolution acide sont largement utilisées dans les laboratoires d'analyse :

- La dissolution acide à pression atmosphérique
- La dissolution acide par micro-ondes

6.1.1- Dissolution acide à pression atmosphérique

Dans ce cas de figure, la source d'énergie est généralement une plaque ou un bloc chauffant. L'échantillon et les solutions d'acides sélectionnés sont placés dans un contenant à pression atmosphérique. En utilisant ce type de système, la température d'ébullition à pression atmosphérique des acides ne peut pas être dépassée ce qui limite la dissolution des oxydes réfractaires et notamment les oxydes de thorium, oxydes d'actinides les plus réfractaires (Milliard, 2011). Pour pallier à cette contrainte, plusieurs mises en solutions successives peuvent être réalisées avec différents mélanges d'acides. Cette alternative augmente néanmoins la durée qui peut atteindre 3 jours.

6.1.2- Mise en solution en milieu acide par four à micro-ondes

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques à haute fréquence qui se propagent à la vitesse de la lumière et transportent de l'énergie. Lors d'une minéralisation par micro-ondes, ces dernières vont donc constituer la source d'énergie.

Les molécules des acides (polaires et/ou ioniques) sont alors agitées suivant deux mécanismes, à savoir la conduction ionique et la rotation dipolaire, ce qui entraîne un chauffage rapide et efficace de la solution.

La dissolution est réalisée dans une enceinte fermée et transparente aux micro-ondes, ce qui permet la génération d'une surpression (> 50 bar) entraînant une dissolution plus efficace que lors d'une dissolution acide à système ouvert. Par ailleurs, l'enceinte fermée permet de pouvoir dépasser les températures d'ébullition des acides à pression atmosphérique. Ces températures peuvent atteindre 300 °C si la nature de la matrice le nécessite. Ce type

d'appareillage a l'avantage d'être plus efficace que la minéralisation acide à système ouvert tout en étant beaucoup plus rapide.

Mellado *et al.* ont développé deux protocoles de minéralisation par micro-ondes permettant la mise en solution et l'analyse de U, Th, Pu, Am et Sr dans différents échantillons de sédiment en moins d'une heure et demie (Mellado *et al.*, 2001). Ce protocole ne permet pas, néanmoins, de mettre en solution tous les oxydes réfractaires, ce qui engendre une baisse des rendements en U et en Th dans certains échantillons ($\leq 40\%$).

Le désavantage majeur de la minéralisation acide par micro-ondes par rapport à celle à pression atmosphérique est la prise d'essai ($< 1\text{ g}$) qui est moindre que ce que permet la dissolution acide traditionnelle (jusqu'à plusieurs centaines de grammes). Par ailleurs, la surpression engendrée peut être incontrôlable et peut provoquer des explosions.

L'inconvénient de ces deux techniques de minéralisation est la dangerosité des acides concentrés en cas de projection ou lors de la manipulation de grandes quantités. De surcroît, ces techniques ne permettent pas la mise en solution totale des oxydes réfractaires.

6.2- Fusion alcaline

La méthode la plus efficace pour la mise en solution des oxydes réfractaires est la fusion alcaline. L'échantillon solide est mélangé à un sel fondant, placé dans un creuset généralement en platine, et chauffé jusqu'à la température de fusion du sel fondant (800-1100 °C). Le fondant, en très large excès (rapport minimum échantillon/fondant de 1/5) et la température très élevée induisent une complexation des cations (An^{z+}) avec les anions du fondant, réaction habituellement défavorable. Le mélange ainsi formé est ensuite coulé dans une solution aqueuse d'acide peu concentrée et agité vigoureusement pour permettre une mise en solution totale.

La fusion alcaline est utilisée depuis plusieurs années pour la mise en solution des échantillons solides de l'environnement en vue de l'analyse des actinides et du radiostrontium (Maxwell *et al.*, 2012b ; Galindo *et al.*, 2007).

Par exemple, Smith *et al.* ont mis en place un protocole d'analyse des actinides dans $\sim 5\text{ g}$ d'échantillons de sol (Smith *et al.*, 1995). Ce protocole débute par une calcination de l'échantillon dans un four à 510 °C. Cette calcination est suivie par une fusion de l'échantillon, à 750 °C, en utilisant des creusets en alumine et de l'hydroxyde de sodium comme sel fondant. Le mélange est ensuite versé dans 100 mL d'eau distillée et agité pendant 1 heure. La durée totale de ce protocole de fusion est d'environ 3,5 heures.

Croudace *et al.* ont opté, pour l'analyse de U et de Pu dans des échantillons de sol, par une fusion à base de borates où le mélange échantillon/fondant est placé dans des creusets Pt/Au (95 %/5 %), le tout étant introduit dans un four à 1200 °C (Croudace *et al.*, 1998).

Mantero *et al.* ont mis en évidence les avantages de la minéralisation par fusion alcaline par rapport à une minéralisation acide (Mantero *et al.*, 2010). En effet, une comparaison a été effectuée dans le cadre de l'analyse d'échantillons de sol contenant des oxydes réfractaires de U et de Th. La minéralisation par fusion alcaline dans un four, utilisant du pyrosulfate de potassium comme sel fondant a permis d'obtenir des résultats compatibles avec les valeurs de référence, contrairement à la minéralisation acide à chaud et à pression atmosphérique.

L'inconvénient des premiers protocoles de minéralisation par fusion alcaline décrits ci-dessus était leur dangerosité. En effet, ces fusions étaient réalisées dans un four, le creuset était ensuite récupéré chaud (pour que le mélange soit encore liquide) et le contenu était versé dans un bécher contenant de l'acide ce qui accroît considérablement les risques de brûlures et de projections. Afin de pallier à cet inconvénient, CLAISSE a mis sur le marché des unités de fusion automatisées (CLAISSE et Blanchette, 2004). Ces unités « nouvelle génération » chauffent le mélange contenu dans le creuset jusqu'à la température de fusion du sel fondant utilisé et la lave obtenue est versée automatiquement dans un bécher contenant une solution d'acide. Ces unités permettent d'avoir des protocoles ajustables et répétables (température, position et agitation des creusets) et qui durent moins de 30 min (10 - 20 min selon le type de matrice). Ces fusionneuses automatisées ont permis de généraliser l'utilisation de la fusion. La nature de creuset utilisé est étroitement liée à la nature du sel fondant. Le tableau II-7 dresse la liste des différents fondants utilisés, la nature de creuset adapté ainsi que la nature de l'échantillon à dissoudre (Milliard, 2011).

Tableau II-7 : Fondants, creusets et échantillons adaptés

Fondants	Creuset(s) adapté(s)	Echantillons
Na_2CO_3	Pt	Silicates
LiBO_2	Pt	Tous sauf sulfures et métaux
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Pt	Tous sauf sulfures et métaux
Na_2O_2	Zr, Ni ou Fe	Tous
B_2O_3	Pt	Silicates, oxydes et minerais réfractaires
CaCO_3 NH_4Cl	Ni	Silicates
KHF_2	Pt	Oxydes formant des complexes fluorés
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Pt	Oxydes insolubles
NaOH	Zr ou Ni	Silicates et carbènes de silice

Les sels fondants les plus utilisés lors d'une fusion automatisée d'échantillons solides de l'environnement en vue de l'analyse des actinides sont les sels boratés (LiBO_2 et $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) (Guérin *et al.*, 2011a ; IAEA, 2009).

Gagné *et al.* ont utilisé avec succès ces sels boratés pour faire fondre des matières fécales en vue de l'analyse de Am et de Cm dans le cadre de l'estimation de la dose interne en cas d'accident (Gagné *et al.*, 2013).

Milliard *et al.* ont également réussi à calciner des échantillons de sol en utilisant une fusion automatisée et des couvercles pour les creusets afin d'éviter les pertes de matière. En combinant ainsi la calcination et la minéralisation, le gain de temps par rapport à une calcination classique au four et une minéralisation acide à système ouvert a été estimé à quelques jours (Milliard *et al.*, 2011).

Les inconvénients de la mise en solution par fusion automatisée sont la prise d'essai limitée (< 1 g) et la complexité de la matrice solubilisée. La fusion alcaline automatisée permet de mettre en solution la totalité de la matrice ainsi que les sels fondants, présents en grande quantité.

Afin d'éliminer le fondant et les constituants indésirables de la matrice, les co-précipitations sélectives après l'étape de fusion sont très utiles. Deux types de co-précipitations existent. En effet, les éléments d'intérêt peuvent être précipités, dans ce cas le précipité formé est récupéré, remis en solution et analysé. Une co-précipitation des éléments indésirables peut également être réalisée. Le surnageant est alors récupéré pour la suite de l'analyse. Nygren *et al.* ont réussi à éliminer Si, présent en large quantité dans des échantillons de sol et

de sédiment, après une fusion alcaline en le faisant flocculer avec du polyéthylène glycol (PEG) (Liu *et al.*, 2014 ; Nygren *et al.*, 2003).

7- Traitement chimique et techniques de séparation

Après la mise en solution de l'échantillon, la séparation des interférents, avant la mesure, est fondamentale. Dans le cas de l'analyse simultanée des actinides (Th, U, Pu, Np, Am et Cm) et de Sr, les interférents peuvent être liés à m/z dans le cas d'une mesure par ICP-MS ou énergétiques dans le cas d'une mesure par une méthode nucléaire.

Par exemple, le tableau II-8 présente les interférences massiques majeures qui pourront être rencontrées lors de la quantification des éléments d'intérêt par ICP-MS.

Tableau II-8 : Interférences massiques majeures

Isotopes	⁹⁰ Sr	²³³ U	²³⁹ Pu	²⁴¹ Pu
Interférences	⁸⁹ Y ¹ H ; ⁹⁰ Zr	²³² Th ¹ H	²³⁸ U ¹ H	²⁴¹ Am

Toutes les interférences doivent être prises en compte lors de la définition des étapes de traitement chimique et de séparation.

Le traitement chimique des échantillons inclut les étapes de co-précipitation et de fixation du degré d'oxydation de chaque élément. La co-précipitation permet alors d'éliminer une grande partie de la matrice de l'échantillon et de réduire le volume de ce dernier.

Par ailleurs, la fixation d'un degré d'oxydation unique pour chaque élément permet d'optimiser l'étape de la séparation chimique des interférents entre eux et du restant de la matrice. En effet, le comportement d'un élément dépendra de son degré d'oxydation.

7.1- Co-précipitation

La co-précipitation est la précipitation simultanée d'un composé normalement soluble dans les conditions de précipitation, car sa concentration est inférieure à sa solubilité par exemple, avec un autre composé insoluble dans ces mêmes conditions (composé entraîneur).

Lors de l'analyse d'éléments traces dans les échantillons de l'environnement, comme les actinides ou les isotopes radioactifs du strontium, la co-précipitation est une étape très importante. Cette étape permet, d'un côté, d'éliminer les constituants indésirables de la matrice et d'un autre côté, de réduire le volume de l'échantillon.

HTiO et MnO permettent, par exemple, de co-précipiter sélectivement et de façon quantitative les actinides dans de larges quantités d'échantillons biologiques et environnementaux (Dai et Kramer-Tremblay, 2011 ; Dai, 2011 ; Aharmim *et al.*, 2009 ; Gagné *et al.*, 2013 ; Qiao *et al.*, 2013 ; La Rosa *et al.*, 2001). Avec ces composés, la co-précipitation du strontium n'est pas quantitative.

L'hydroxyde de fer est un autre composé entraîneur, il permet de co-précipiter sélectivement et simultanément les actinides et le strontium présents dans les échantillons (Qiao *et al.*, 2010a). Par contre, la présence de Fe (III), oxydant, déstabilise les degrés d'oxydation de certains éléments d'intérêt, comme Pu et Np.

Les co-précipitations employant le calcium comme élément entraîneur dans le cadre de l'analyse simultanée des actinides et du strontium sont également largement employées. En effet, le calcium possède des propriétés physico-chimiques très proches de celles du strontium, ce qui permet d'avoir une co-précipitation très quantitative de Sr. Le choix du contre-ion est toutefois primordial pour pouvoir co-précipiter sélectivement les actinides. Les contre-ions les plus communément utilisés sont les ions phosphate, fluorure (IAEA, 2009 ; Varga *et al.*, 2007a) et oxalate (Perna *et al.*, 2003 ; Bacce *et al.*, 2001 ; Price *et al.*, 1999). Ces contre-ions peuvent, tout de même, avoir certains inconvénients.

En effet, une co-précipitation employant l'oxalate de calcium, quoique très efficace, nécessite une décomposition des oxalates afin de pouvoir séparer les interférents avant la mesure. Cette décomposition peut nécessiter plusieurs heures et est parfois incomplète (Knaepen *et al.*, 1996).

La co-précipitation employant le fluorure de calcium implique, quant à elle, l'utilisation d'acide fluorhydrique, extrêmement dangereux et dont l'utilisation est évitée dans les laboratoires. Les co-précipitations avec le phosphate de calcium comme entraîneur sont très efficaces et accessibles à tous les laboratoires (Alvarez et Navarro, 1996 ; Horwitz et Dietz, 1990 ; Dietz *et al.*, 1991). L'unique inconvénient de cette dernière co-précipitation est l'utilisation des ions phosphates, très réactifs avec les actinides et qui peuvent entraîner, par la suite, leur précipitation incontrôlée et engendrer ainsi une sous-estimation des résultats. Pour pallier à ce problème, des cations ayant une affinité pour les ions phosphates supérieure à celle des actinides peuvent être ajoutés à la solution, comme l'aluminium (Maxwell et Culligan, 2009 ; Varga *et al.*, 2007b).

La co-précipitation, quand elle est bien choisie, permet donc de simplifier les matrices chargées en éliminant les cations et les anions indésirables. La co-précipitation ne permet pas,

par contre, de séparer tous les éléments d'intérêt entre eux pour éliminer toute interférence lors de la mesure.

7.2- Degrés d'oxydation

L'obtention d'un degré d'oxydation unique et approprié pour chaque élément d'intérêt est une étape décisive pour la suite de l'analyse. Cette étape intervient après la simplification de la matrice par co-précipitation.

7.2.1- Actinides

Dans le cas des actinides, l'étude du remplissage de leurs couches électroniques est essentielle pour la compréhension des différents degrés d'oxydation qu'ils adoptent. En effet, une compétition entre les configurations électroniques $5f^n 7s^2$ et $5f^{n-1} 6d^1 7s^2$ est observée pour ce groupe d'éléments (tableau II-9). Cette compétition est due au faible écart d'énergie entre les états $5f$ et $5d$ ce qui induit des exceptions à la règle de Klechkowsky.

En effet, pour Ac et Th la couche d est plus basse en énergie que la couche f , elle est donc remplie avant. Ac (III) et Th (IV) ont le même nombre d'électrons que le gaz rare qui les précède (Rn) ; ils sont donc très stables. La couche f commence à se remplir à partir de Pa mais en restant au-dessus, énergétiquement, de la couche d qui se remplit aussi jusqu'à Np. A partir de Pu, la couche d n'est plus remplie car son énergie devient plus grande que celle de la couche f . A partir de Am, la charge du noyau devient plus importante (noyau plus gros) et les électrons de valence sont arrachés plus difficilement. Par conséquent, Pa, U, Np et Pu possèdent plus de degrés d'oxydation possibles que les actinides les succédant (CEA, 2011 ; Moisy et Den Auwer, 2008).

Cm présente une configuration particulière due à la stabilité de sa couche f à moitié remplie.

Tableau II-9 : Configurations électroniques des actinides

Z	Nom	Symbole	Configuration électronique
89	Actinium	Ac	$6d^1 7s^2$
90	Thorium	Th	$6d^2 7s^2$
91	Protactinium	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$
92	Uranium	U	$5f^3 6d^1 7s^2$
93	Neptunium	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$
94	Plutonium	Pu	$5f^6 7s^2$
95	Américium	Am	$5f^7 7s^2$
96	Curium	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$

La figure II-4 présente les divers degrés d'oxydation des actinides.

89	90	91	92	93	94	95	96
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
(III)	(III)	(III)	(III)	(III)	(III)	(III)	(III)
	(IV)	(IV)	(IV)	(IV)	(IV)	(IV)	(IV)
		(V)	(V)	(V)	(V)	(V)	
			(VI)	(VI)	(VI)	(VI)	
				(VII)	(VII)	(VII)	

Figure II-4 : Degrés d'oxydation des actinides

Les degrés d'oxydation en gras sont les plus stables en solution aqueuse. Cependant, en faisant varier le potentiel, le pH ou la composition de la solution, certains radionucléides changent de degré d'oxydation ou en prennent plusieurs. Les actinides ayant des degrés d'oxydation (V) et (VI) sont sous la forme de cations trans-dioxo (AnO_2^+ et AnO_2^{2+} respectivement). Pa (V) existe sous la forme particulière $Pa(OH)_n^{(5-n)+}$ où $n = 2, 3, 4$ ou $4, 5$ et non sous la forme PaO_2^+ .

Les actinides ayant le même degré d'oxydation possèdent des rayons atomiques très proches (*figure II-5*) et sont donc analogues chimiquement (sauf Pa V). Cette analogie risque de créer des interférences et des compétitions entre les différents éléments lors de la séparation chimique. Notamment pour Pu (III)/Am (III) ou encore Np (VI)/U (VI) (Moisy et Den Auwer, 2008).

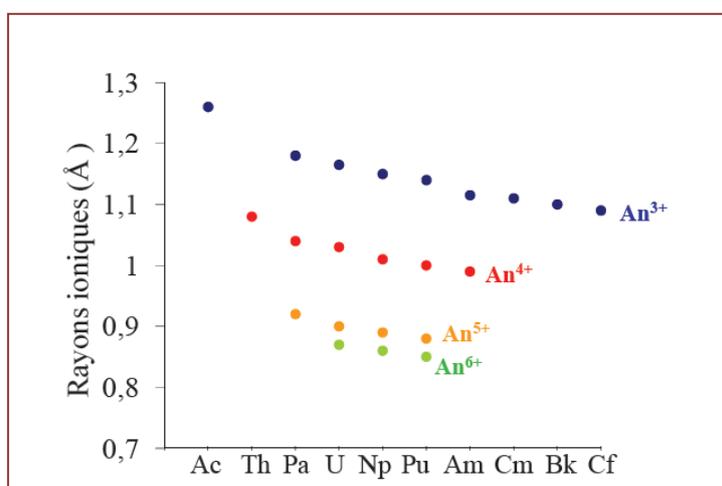


Figure II-5 : Rayons ioniques des actinides à différents degrés d'oxydation (Nocton, 2010)

Les états d'oxydation des actinides d'intérêt dans cette étude sont détaillés. Ces degrés d'oxydation sont adoptés dans un milieu acide nitrique.

7.2.1.1- Thorium

Th possède un seul degré d'oxydation en milieux acide aqueux qui est le degré d'oxydation (IV).

7.2.1.2- Neptunium

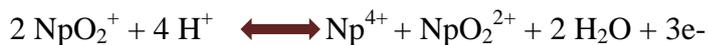
Dans une solution d'acide nitrique, le degré d'oxydation de Np est fonction des interactions avec le milieu. En effet, selon son diagramme de Pourbaix (diagramme potentiel/pH) Np est supposé être stable sous la forme NpO_2^+ (Np V) pour un pH acide (annexe 1). Cependant, d'autres réactions entrent en compte comme les réactions de dismutation et les réactions avec le couple nitrate/nitrite (Nilsson *et al.*, 1989).

En solution $[\text{HNO}_3] \geq 0,5 \text{ M}$, Np (V) s'oxyde en Np (VI) en réagissant avec les nitrites. Cependant, la réaction inverse est également catalysée par les nitrites. Une étude sur le comportement de Np en solution HNO_3 en présence de nitrite a démontré que la formation de Np (VI) est proportionnelle à la molarité de l'acide au profit de celle de Np V (Kappenstein Gregoire, 2001).

En outre, en solution HNO_3 , Np (IV) est oxydé en Np (V) selon la réaction lente :



Et Np (V) se dismute selon la réaction (Escure, 1974) :



Cette réaction est favorisée lorsque la molarité en ions H^+ augmente.

En conclusion, en solution HNO_3 , Np est présent avec les degrés d'oxydation (IV), (V) et (VI). Les proportions varient selon la molarité de l'acide. Np (IV) n'est majoritaire que lorsque la molarité en acide est inférieure à 0,5 M (Rousselle, 2004 ; Moisy et Den Auwer, 2008).

7.2.1.3- Uranium

En milieu acide nitrique et selon son diagramme de Pourbaix (annexe 1), U (V) se dismute selon la réaction suivante :



U (IV) formé est oxydé en U (VI) avec le nitrite :



U (VI) est donc majoritaire sous la forme UO_2^{2+} et sa stabilité est renforcée par son nombre d'électrons qui est égal à celui du gaz rare qui le précède (Rn) (Kihara *et al.*, 1999 ; Moisy et Den Auwer, 2008).

7.2.1.4- Plutonium

D'après son diagramme de Pourbaix (annexe 1), le plutonium peut exister à différents degrés d'oxydation en milieu acide. Ceci est dû à la proximité des potentiels standards de ces différents couples. A partir d'un pH d'environ 5, Pu s'hydrolyse et peut précipiter.

Dans une solution de HNO_3 , la prédominance d'un degré d'oxydation par rapport à un autre est régie par différents types de réactions. Ces réactions sont avec les ions nitrate et les ions nitrite, de dismutation ou encore inter degrés d'oxydation.

- Réaction avec les ions nitrate et les ions nitrite :

Grâce à la proximité des potentiels standards des couples $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ et $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$, Pu (III) peut réagir avec les ions nitrite mais aussi avec les ions nitrate pour former Pu (IV), selon les deux réactions suivantes :



Lorsque la molarité de HNO_3 augmente, l'oxydation de Pu (III) en Pu (IV) est favorisée et Pu (VI), ainsi formé, est ensuite réduit avec NO_2^- en Pu (V).



- Réactions de dismutation :

Dans une solution d'acide faible, Pu (IV) se dismute selon deux équations différentes :



Plus la molarité de HNO_3 diminue, plus les deux réactions de dismutation de Pu (IV) sont favorisées.

En outre, dans une solution concentrée de HNO_3 , Pu (V) se dismute :



- Réactions inter degrés d'oxydation :

En milieu acide, Pu (IV) réagit avec Pu (V) selon l'équation :



A température constante et selon la réaction suivante, plus la quantité de Pu (III) ou la molarité de HNO₃ augmentent, plus la formation de Pu⁴⁺ est favorisée :



En conclusion, en augmentant la molarité de HNO₃ :

- o Pu (III) est oxydé en Pu (IV) ;
- o Pu (VI) est réduit en Pu (V) ;
- o mais la réaction de dismutation de Pu (V) est favorisée, donc la formation de Pu IV.

En conséquence, plus on augmente la molarité de HNO₃ plus Pu (IV) est stable. Par contre, en augmentant le pH (diminution de la molarité de HNO₃), la formation de Pu (III) et Pu (V) est favorisée (Rousselle, 2004 ; Moisy et Den Auwer, 2008).

7.2.1.5- Américium et curium

À partir de Z = 95 (Am), la charge du noyau augmente, les électrons de valence s'arrachent plus difficilement et les actinides adoptent des degrés d'oxydation (III). Ceci est confirmé par le diagramme de Pourbaix de Am (annexe 1).

7.2.1.6- Fixation des degrés d'oxydation de Np et de Pu

Comme il a été vu, le plutonium et le neptunium sont les seuls actinides présents en solution acide nitrique à plusieurs degrés d'oxydation.

Guérin *et al.* ont réussi à oxyder Np en Np (VI) en vue de son analyse, ce qui leur a permis d'obtenir un protocole de séparation unique (Guérin *et al.*, 2010).

Le degré d'oxydation de Np et celui de Pu habituellement fixé est, néanmoins, (IV). Ce degré d'oxydation est souvent choisi pour sa stabilité et pour la facilité de son obtention.

Afin de pouvoir fixer un degré d'oxydation unique en vue de séparer quantitativement Pu et Np des interférents avant la mesure, différents agents oxydants et réducteurs ont été testés. Le protocole le plus commun commence par la réduction de Pu en Pu (III) et celle de Np en Np (IV) et se poursuit par l'oxydation de Pu (III) en Pu (IV).

Les réducteurs qui peuvent être utilisés pour réduire simultanément Pu et Np sont l'hydrochlorure d'hydroxylamine (NH₂OH. HCl) (Alvarez et Navarro, 1996), le sulfate de Fe (II) (FeSO₄) (Guérin *et al.*, 2011a), le sulfamate de fer (Fe(NH₂SO₃)₂) ou encore un mélange de Fe (III), d'acide sulfamique (H₂NHSO₃) et d'acide ascorbique (Bancroft *et al.*, 1968 ; Kim *et al.*, 2007). Dans ce dernier cas, l'acide ascorbique réduit Fe (III) en Fe (II), selon la réaction :



Fe (II) est instable en solution acide, il est donc stabilisé en réagissant avec l'acide sulfamique pour former le sulfamate de Fe (II) (Baranov *et al.*, 2014).

En outre, l'utilisation d'acide sulfamique permet de neutraliser les nitrites présents dans l'acide nitrique et limite ainsi l'oxydation incontrôlée de Pu (McKibben *et al.*, 1983).

Une deuxième étape du procédé d'oxydo-réduction consiste en l'oxydation de Pu (III) en Pu (IV). Pour ce faire, différents agents oxydants ont été utilisés dans la littérature, comme le trichlorure de titane (III) (TiCl_3) (Guérin *et al.*, 2011a), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (Evans *et al.*, 2003) et le nitrite de sodium (NaNO_2) (Maxwell *et al.*, 2013a).

On peut tout de même noter que Evans *et al.* ont rencontré des problèmes d'oxydation spontanée de Am (III), pourtant très stable, en Am (IV) lors de l'utilisation de H_2O_2 pour oxyder Pu (III) en Pu (IV) (Evans *et al.*, 2003).

NaNO_2 demeure l'oxydant le plus employé dans le cadre de l'oxydation de Pu (III) en Pu (IV). Ceci est dû à son efficacité et à la rapidité de la réaction. En effet, Egorov *et al.* ont oxydé Pu (III) en Pu (IV) alors qu'il était fixé sur une résine d'extraction, tout simplement en passant une solution de NaNO_2 fraîchement préparée (Egorov *et al.*, 2001).

7.2.2- Strontium

Le strontium est un alcalino-terreux dont les isotopes stables sont ^{88}Sr (82,53 %), ^{86}Sr (9,87 %), ^{87}Sr (7,04 %) et ^{84}Sr (0,56 %). Contrairement aux actinides, le strontium possède un seul degré d'oxydation dans les échantillons de sol et en solution aqueuse acide. En effet, d'après son diagramme de Pourbaix (annexe 1), la forme échangeable Sr^{2+} prédomine pour des $\text{pH} < 11$ (Robertson *et al.*, 2003).

Les isotopes ^{89}Sr et ^{90}Sr (radiostrontium) sont présents dans l'environnement à des teneurs très faibles. Ils proviennent des retombées atmosphériques dues aux essais nucléaires, des rejets autorisés, des centrales nucléaires ainsi que des accidents nucléaires.

^{90}Sr est l'un des radionucléides les plus dangereux pour la santé à cause de sa période relativement longue, la haute énergie des particules bêta de son fils ^{90}Y et son accumulation dans les os. En effet, le strontium possède des caractéristiques physico-chimiques très proches de celle du calcium et peut ainsi se substituer à ce dernier dans les tissus osseux (Vajda et Kim, 2010).

Par ailleurs, suite à l'accident de Chernobyl, des études ont mis en évidence la haute capacité à la mobilité dans l'environnement de Sr comparé à d'autres radionucléides (International Chernobyl Project and International Atomic Energy Agency, 1991). Cette mobilité est due à la concentration en Ca dans les sols qui est supérieure à celle du strontium stable d'environ 2 ordres de grandeur et à celle de ^{90}Sr par plusieurs ordres de grandeur. Le calcium est donc en compétition avec le strontium, ce qui diminue la fixation de ce dernier dans le sol (Robertson *et al.*, 2003).

Tous ces facteurs ont amené plusieurs laboratoires spécialisés dans la mesure des éléments radioactifs à développer l'analyse du strontium dans les échantillons de l'environnement.

7.3- Séparation chimique

L'étape de séparation permet d'éliminer la majorité des éléments indésirables présents dans l'échantillon, si une co-précipitation préalable n'a pas été réalisée, ou encore le reste de la matrice si une co-précipitation a été réalisée. Par ailleurs, la séparation entre eux des interférents spectraux, spécifique à la technique de mesure choisie, est essentielle.

7.3.1- Séparation des actinides

Afin de séparer les actinides du restant de la matrice et les interférents spectraux (massiques ou énergétiques) entre eux, deux techniques distinctes peuvent être utilisées : l'extraction liquide-liquide et la chromatographie liquide (ionique et d'extraction).

7.3.1.1- Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide des actinides est une technique de purification dont le principe est basé sur la différence d'affinité des actinides pour deux phases non miscibles. L'une de ces phases est généralement aqueuse et l'autre est organique : un échantillon de l'environnement liquide est acidifié et est mélangé à une phase organique contenant un ligand avec une grande affinité pour le(s) élément(s) d'intérêt. En mélangeant ces deux phases, le ligand organique complexe l'élément d'intérêt et le transfère donc vers la phase organique. Après décantation, la phase aqueuse est éliminée. L'élément d'intérêt peut-être ensuite désextrait en solution aqueuse.

La purification des actinides par extraction liquide-liquide est très répandue dans le secteur du nucléaire, notamment dans le procédé PUREX (*Plutonium and Uranium Refining by EXtraction*). Ce

procédé est employé dans le cadre du retraitement du combustible usé afin d'extraire Pu et U des autres actinides et des produits de fission.

Dans le cadre de l'analyse des actinides dans les échantillons de l'environnement, l'extraction liquide-liquide a fait l'objet de plusieurs travaux.

En effet, Horwitz *et al.* ont réussi à désextraire U, Am et Pu d'une solution de CMPO (*Acetamide, N,N-bis(2-methylpropyl)-2-(octylphenylphosphinyl)*) 0,2 M / TBF-dodécane (*tributylphosphate-dodécane*) 1,2 M avec du HEDPA (*acide 1-Hydroxyethylidene-1,1-diphosphonique*) et du VDPA (*acide vinylidène-phosphonique*) (Horwitz *et al.*, 1990a). Dans ce cas, les éléments sont transférés de la phase organique vers la phase aqueuse, les ligands de la phase aqueuse ayant une plus grande affinité pour les actinides que ceux de la phase organique.

Plus récemment, Helal *et al.* ont développé un protocole pour la purification séquentielle de U, Pu, Am et Sr en combinant une chromatographie liquide à une extraction liquide-liquide avec du MIBK (methyl-isobutyl Ketone) (Helal *et al.*, 2004).

Ayranov *et al.* ont également mis en place un protocole permettant d'extraire Pu, Am et Cm d'échantillons de sols et de sédiments après leur minéralisation par fusion alcaline. Ce protocole utilise le TOPO (oxyde de Trioctylphosphine) comme extractant (Ayranov *et al.*, 2005).

Les inconvénients majeurs de la séparation des actinides d'échantillons de l'environnement par extraction liquide-liquide sont les volumes très importants de déchets de solvants organiques générés et l'absence de sélectivité. Cette technique est donc rarement utilisée de nos jours et a été remplacée par la chromatographie liquide.

7.3.1.2- Chromatographie liquide

La chromatographie en phase liquide est une technique d'analyse quantitative et séparative. Elle repose sur la séparation de composés entraînés par un liquide (phase mobile) à travers un solide divisé (phase stationnaire).

Cette séparation est basée sur l'affinité d'un analyte pour les deux phases ; lors de la fixation l'affinité de l'analyte pour la phase stationnaire est supérieure à celle qu'il a pour la phase mobile et inversement lors de l'élution. Le mécanisme de séparation s'opère suivant des interactions chimiques et/ou physiques des analytes avec la phase mobile et la phase stationnaire et permet de purifier un échantillon et/ou de pré-concentrer un analyte avant la mesure.

Afin de déterminer les caractéristiques ainsi que l'efficacité d'une séparation par chromatographie liquide, certains paramètres doivent être étudiés. La figure II-6 présente les principaux paramètres d'une séparation chromatographique. Ces paramètres comme la sélectivité, la résolution et l'efficacité de la colonne utilisée permettent de déterminer les caractéristiques de cette dernière.

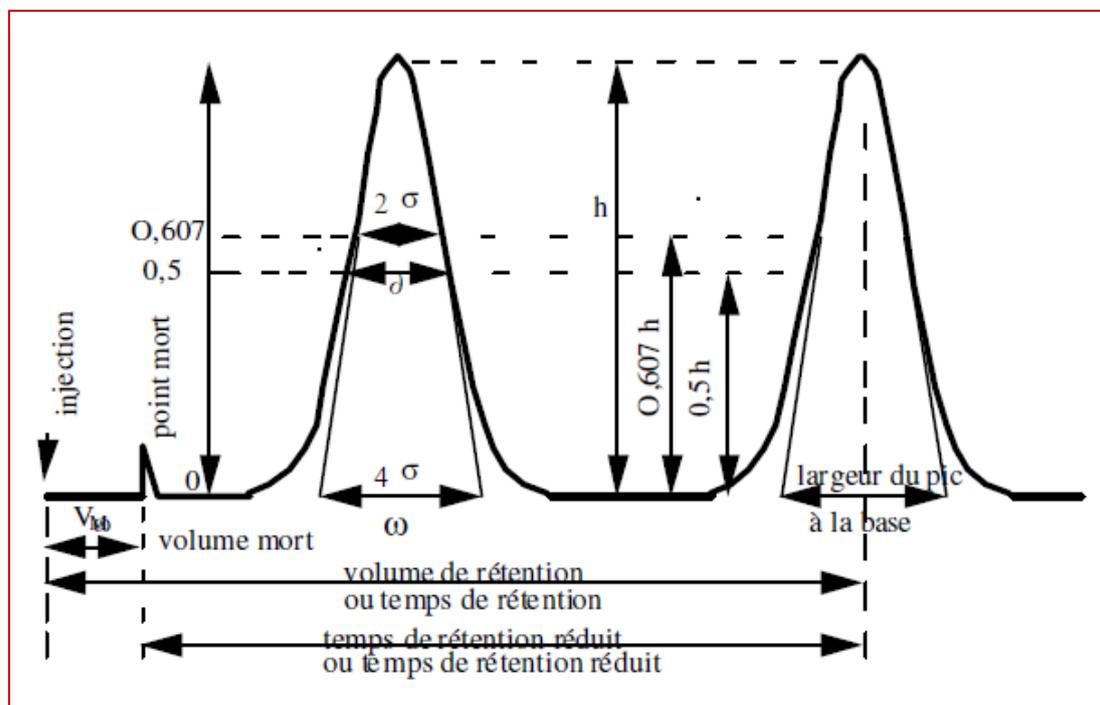


Figure II-6 : Pics chromatographiques et leurs caractéristiques

La sélectivité d'une colonne permet de caractériser la distance séparant les sommets de deux pics : $\alpha = (t_{r2}-t_0)/(t_{r1}-t_0)$

La résolution entre deux pics est définie par : $\mathbf{Rs} = 2 \times (t_{r1}-t_{r2})/(\omega_1+\omega_2)$.

L'efficacité est déterminée grâce à deux paramètres, N (nombre de plateaux théoriques par analogie aux plateaux d'une colonne à distiller) et HEPT (hauteur équivalente à un plateau théorique). Plus la valeur de N est élevée et celle de HEPT est basse, plus la colonne est efficace et les pics fins :

$$\mathbf{N} = 16 \times (t_r/\omega)^2 = 5,54 \times (t_r/\delta)^2$$

$$\mathbf{HEPT} = L/N \quad (L = \text{longueur de la colonne})$$

En radiochimie, les techniques de séparation utilisées sont généralement la chromatographie d'échange d'ions, employant des résines comme celles fournies par Bio-Rad® ou Dionex®

(La Rosa *et al.*, 2005) et la chromatographie de partage, employant des résines comme celles fournies par Triskem® (TEVA, UTEVA, DGA,...) (Guérin *et al.*, 2011a).

La chromatographie ionique ou chromatographie d'échange d'ions permet d'isoler sélectivement une substance présente dans un mélange. Pour cela, le mélange est écoulé à travers une phase stationnaire (solide) contenue dans des colonnes et ayant des groupements fonctionnels ioniques, comme SO_3^- , NH_3^+ et CO_2^- . Ces groupements fonctionnels sont associés à des ions connus qui sont remplacés par les ions d'intérêt chargés à partir du mélange à séparer. L'élution sélective des ions d'intérêt de la phase stationnaire, ou leur *décrochage*, en vue de leur récupération en pied de colonne, est réalisée en passant, à travers la colonne, une solution aqueuse contenant un autre ion échangeable. Plus la densité de charge et/ou la concentration en cet ion est élevée, plus l'affinité de la phase stationnaire aux ions est accrue et le décrochage est facile. Par exemple, la capacité d'élution d'une solution contenant les ions CO_3^{2-} est supérieure à celle contenant les ions BO_2^- . Dans le cas de la quantification des actinides, les fractions d'élution peuvent être collectées et pour être mesurées par une technique adaptée comme la spectrométrie alpha ou l'ICP-MS.

La chromatographie de partage dite aussi chromatographie d'extraction (EXC) ou encore chromatographie liquide-liquide est inspirée de l'extraction liquide-liquide, elle combine donc l'efficacité de cette dernière à la rapidité et la simplicité de la chromatographie liquide (Ayranov *et al.*, 2005). La chromatographie de partage est basée sur la partition des éléments recherchés entre une phase organique et une phase aqueuse (neutre ou acide), caractérisée par le coefficient de partage, D_w , des analytes en question entre les deux phases.

Si l'analyte est polaire, par exemple, il aura plus d'affinité avec la phase, stationnaire ou mobile, la plus polaire et inversement. Dans ce cas, si la phase stationnaire est polaire, on parle alors de chromatographie de partage en phase normale. Si la phase stationnaire est apolaire, on parle de chromatographie de partage en phase inverse.

$$D_w = \frac{[\text{analyte en phase stationnaire}]}{[\text{analyte en phase mobile}]}$$

Dans le cas de la séparation d'ions métalliques d'une solution aqueuse, la phase mobile sera typiquement aqueuse et la phase stationnaire sera une phase organique constituée d'un extractant imprégné (risque de lessivage) ou greffé sur un support inerte, le tout compacté dans une colonne. L'extractant organique peut être composé de molécules de CMPO, TBP,

d'amines ou de nitriles, par exemple et le support inerte est souvent une silice poreuse ou un polymère organique.

Afin d'éluer les analytes de la phase stationnaire, une solution d'éluant ayant une plus grande affinité avec les analytes est passée à travers la colonne. Ces solutions d'éluant sont généralement des solutions de différents acides plus ou moins concentrés ou des solutions contenant des ligands complexants, comme les ions oxalate. Ces dernières peuvent également être utilisées lorsque l'analyte a une très grande affinité pour les ligands de la phase stationnaire. Les fractions d'éluion sont alors collectées et les éléments d'intérêt mesurés.

Depuis le début des années 90, dans le cadre de la quantification des actinides dans des échantillons de l'environnement ou dans les échantillons biologiques, la chromatographie de partage est largement plus utilisée que la chromatographie ionique. (Maxwell *et al.*, 2013a ; Maxwell et Faison, 2008 ; Guérin *et al.*, 2013 ; Mellado *et al.*, 2001 ; Mellado *et al.*, 2002 ; Spry *et al.*, 2000 ; Roane *et al.*, 2003)

Cette préférence est due, en grande partie, à la grande sélectivité et aux larges choix des résines d'extraction disponibles (Triskem int. fiche technique).

Certains travaux ont combiné avec succès l'emploi des résines d'extraction avec des résines ioniques, pour réaliser des séparations différentes au sein d'un protocole analytique. En effet, les résines ioniques permettent de séparer globalement les actinides, souvent chargés, de la matrice et les résines d'extraction permettent de séparer les actinides entre eux (Galindo *et al.*, 2007 ; Alvarez et Navarro, 1996).

7.3.2- Séparation du strontium

La séparation de Sr de la matrice des échantillons de l'environnement et de ses analogues chimiques Ca et Ba est essentielle avant sa mesure, afin d'éviter la surestimation des rendements chimiques. En outre, Sr doit être séparé des interférents énergétiques ^{40}K , ^{87}Rb , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{140}Ba , ^{210}Bi et ^{214}Bi , si la quantification est effectuée par une technique nucléaire. Si la quantification est effectuée par ICP-MS, Sr doit être également séparé de Zr et de Y afin d'éviter les interférences à m/z 90 avec ^{90}Zr et $^{1}\text{H}^{89}\text{Y}$ respectivement.

Plusieurs méthodes permettent de séparer le strontium de la matrice de l'échantillon et notamment des interférents spectraux.

7.3.2.1- Séparation par précipitation sélective

La méthode de précipitation la plus commune pour séparer Sr de Ca est celle employant l'acide nitrique fumant (La Rosa *et al.*, 2005). En effet, le nitrate de strontium est insoluble dans un milieu nitrique fumant alors que le nitrate de calcium est soluble. Cette méthode n'est néanmoins pas très sélective. La procédure peut donc être répétée jusqu'à cinq fois lors de l'analyse de grandes prises d'essai d'échantillon. La précipitation sélective est efficace, peu onéreuse et robuste. En revanche, elle implique l'utilisation de grands volumes d'acide nitrique fumant, extrêmement toxique et dangereux. Bojanowski *et al.* ont remplacé avec succès l'acide nitrique fumant par l'acide nitrique concentré (Bojanowski et Knapinska-Skiba, 1990). Afin d'éviter l'utilisation de grands volumes d'acide nitrique concentré ou fumant, Popov *et al.* ont utilisé NaOH et la différence de solubilité entre l'hydroxyde de Ca et l'hydroxyde de Sr dans un milieu hydroxyde ~ 0,2 M (Popov *et al.*, 2006).

Afin de séparer Sr et Ba, analogues chimiques, par précipitation sélective, Popov *et al.* ont joué sur la différence de solubilité des chlorures des deux éléments dans un milieu HCl (Popov *et al.*, 2006).

Ces méthodes de séparation basée sur la précipitation sélective permettent de séparer Sr d'un élément et non pas de l'isoler de la totalité de la matrice.

7.3.2.2- Chromatographie ionique

Quelques travaux ont mis en évidence la possibilité de l'utilisation de la chromatographie ionique pour la séparation de Sr des échantillons de l'environnement.

Bunzl *et al.* ont utilisé la résine cationique Dowex[®] 50W-X8 (sous la forme Na) pour séparer Pu, Am, Cm et Sr dans des échantillons d'herbes. Cette résine a permis de séparer Sr de la quasi-totalité de la matrice mais pas de ses analogues chimiques comme Ba, Ca et Y. Une succession de précipitations sélectives a donc dû être effectuée pour purifier la fraction contenant le radiostrontium avant sa mesure (Bunzl et Kracke, 1990). En effet, Kim *et al.* ont effectué une étude plus approfondie de la séparation de Sr avec la résine cationique Dowex 50W-X8. Cette étude a mis en évidence que 83 % de Ba et 37 % de Ca ne sont pas éliminés et se retrouvent ainsi dans la fraction d'élution de Sr, ce qui compromettra les mesures surtout lors d'analyse d'échantillons d'environnement très chargés en éléments stables ou de produits laitiers qui contiennent une très grande quantité de Ca (Kim *et al.*, 2009).

Afin de pallier à ce problème, St-Amant *et al.* ont utilisé deux résines cationiques en série : la résine Dowex 50W-X8, puis la résine PRP-X400 poly(styrene-divinylbenzene)-sulfonate. Cette alternative leur a permis d'avoir une excellente décontamination de la fraction Sr (St-Amant *et al.*, 2011).

7.3.2.3- Séparation employant des éthers couronnes

Les éthers couronnes sont des composés chimiques hétérocycliques dont l'unité de répétition est l'oxyde d'éthylène. Les éthers couronnes permettent de solubiliser facilement certains cations. En effet, la position des atomes d'oxygène permet de coordonner un cation à l'intérieur du cycle. La taille du cation (rayon) détermine l'éther couronne capable de le coordonner. Ainsi, Sr^{2+} ($\varnothing = 2,24 \text{ \AA}$) a une forte affinité pour l'éther 18-couronne-6 (cavité = 2,6-3,2 Å) (Triskem, fiche résine Sr).

Plusieurs études se sont penchées sur cette capacité de complexation de Sr avec des éthers couronnes en général et avec l'éther 18-couronne-6 en particulier. En effet, le rayon de la cavité de ce dernier permet la coordination sélective de Sr car les autres alcalins et alcalino-terreux ne montrent pas d'affinité pour celui-ci en milieux nitrique. Ainsi, la séparation de Sr des constituants de la matrice et des interférents potentiels est facilitée.

Wai *et al.* ont développé un protocole permettant d'extraire Sr avec des éthers couronnes imprégnés sur un papier. Cette méthode a combiné la rapidité de la chromatographie sur couche mince à l'efficacité de la chromatographie d'extraction. Les éthers couronnes utilisés étaient l'acide sym-dibenzo-16-couronne-5-oxyacétique et son analogue l'acide 2-(sym-dibenzo-16-couronne-5-oxy) stéarique. En revanche, l'éther 16-couronne-5, même utilisés sous leurs formes ioniques, n'a pas le rayon de cavité idéal pour coordonner Sr (Wai et Du, 1990).

Les travaux de Horwitz *et al.* ont permis de mettre en place un protocole d'extraction liquide-liquide de Sr, notamment dans des effluents liquides. Ce protocole utilise comme extractant le dicyclohexano-18-couronne-6 ainsi que ses dérivés, le diméthyle et le di-t-butyle. Leurs résultats ont mis en évidence que le di-t-butyl-cyclohexano-18-couronne-6 dilué dans l'octanol permettait d'obtenir les meilleurs facteurs d'extraction de Sr de milieu nitrique supérieur à 3 M (Horwitz *et al.*, 1990b ; 1991).

La mise sur le marché par EiChrom et Triskem int. de résines d'extraction ayant pour extractant le di-t-butyl-cyclohexano-18-couronne-6 a permis de simplifier l'étape de séparation tout en gardant les mêmes performances que l'extraction liquide-liquide (Triskem int. fiche technique ; Dietz *et al.*, 1991 ; Solatie *et al.*, 2002). Pin *et al.* ont même

mis en évidence que la coordination de Sr était possible par ces éthers couronnes dans un milieu HNO₃ 2 M au lieu de 8 M, ce qui minimise la concentration en acide utilisée.

Cette résine d'extraction (résine Sr) est aujourd'hui incontournable. En effet, elle permet d'extraire plus de 90 % de Sr dans les échantillons de l'environnement, éliminant ainsi la quasi-totalité des interférents, tout en utilisant des volumes extrêmement réduits par rapport à l'extraction liquide-liquide (Pin *et al.*, 1994).

8- Chromatographie liquide automatisée couplée en ligne à l'ICP-MS

8.1- Chromatographie liquide automatisée

L'automatisation de l'étape de la séparation chimique peut être totale, entièrement pilotée par ordinateur, ou partielle. Qu'elle soit totale ou partielle, la séparation automatisée a plusieurs avantages. Elle permet de contrôler efficacement les concentrations et les volumes des solutions, de gagner en efficacité, en temps, en sécurité et en simplicité puisque les manipulations de l'échantillon sont minimisées (Perna *et al.*, 2001).

L'automatisation des analyses employant des étapes de purification et de séparation d'éléments entre eux a débuté dans les années 50 avec l'analyse à flux segmenté (*segmented flow analysis*) (Fajardo *et al.*, 2010).

La séparation par chromatographie liquide automatisée des éléments radioactifs en vue de les mesurer a, quant à elle, débuté dans les années 90 avec le développement des résines d'extraction par Horwitz *et al.* En effet, grâce à leur sélectivité et aux volumes réduits de déchets qu'il génère, l'emploi de ces résines paraissait être le plus adapté à l'automatisation de la séparation d'éléments radioactifs.

Les protocoles de séparation automatisée employant plusieurs colonnes contenant différentes résines sont plus rares. Larivière *et al.* ont par exemple développé un protocole pour la séparation de U, Pu et Am contenus dans des filtres d'aérosols. Ce protocole emploie 3 colonnes différentes et la séparation est totalement automatisée (Larivière *et al.*, 2010).

La séparation automatisée offre également la possibilité de pouvoir la connecter à la mesure (Fajardo *et al.*, 2010). Ce couplage peut-être en ligne, avec l'ICP-MS par exemple, ou hors ligne avec des techniques de mesure nucléaires.

8.2- Couplage avec l'ICP-MS

Le couplage en ligne de la chromatographie liquide à l'ICP-MS consiste en la connexion directe de l'étape de séparation et/ou de purification automatisée au spectromètre de masse. Le couplage a été utilisé pour la quantification de différents radionucléides comme U, Th, Pu, Am, Np et a conduit à d'excellentes performances, même avec des matrices de l'environnement chargées (Solatie *et al.*, 2000 ; Kim *et al.*, 2004 ; Hang *et al.*, 2004a). Par exemple, Qiao *et al.* ont mis en place un protocole permettant de mesurer Np et Pu dans 20 g d'échantillon d'algues et 10 g d'échantillon de sol par un couplage en ligne (Qiao *et al.*, 2010b).

Les méthodes publiées, bien qu'ayant le même but, diffèrent par le dispositif mis en place pour la séparation chromatographique. En effet, les dispositifs les plus employés pour l'étape de séparation/purification chimique sont la HPLC et la chromatographie ionique. En revanche, certains protocoles de couplage en ligne emploient un système de vannes d'injection pilotées par un logiciel « maison ».

Le couplage de l'étape de séparation avec celle de la mesure permet de supprimer les étapes de manipulation de l'échantillon entre la séparation et la mesure. Le couplage en ligne permet donc de gagner du temps et de la main d'œuvre ainsi que d'augmenter la sécurité des opérateurs. La difficulté majeure du couplage est que les milieux d'élution de la séparation par chromatographie liquide doivent être compatibles avec ceux de la mesure. Dans le cas du couplage avec un ICP-MS, les milieux d'élution ne doivent pas dépasser, d'une part, des concentrations massiques de 10 % en acide pour ne pas corroder le système d'introduction. Cette limite correspond à des concentrations inférieures à 1,5 M en HNO₃ et à 1 M en HCl.

D'autre part, la concentration massique en sel ne doit pas dépasser 0,2 %, pour éviter les dépôts dans le système d'introduction. Les milieux d'élution sont en revanche imposés par les résines chromatographiques qui n'ont pas été développées pour ce type d'application, l'adaptation de ces milieux peut être très complexe.

Reboul *et al.* ont réussi à séparer et mesurer Th, U, Np, Pu, Am et Cm en moins de 30 min en utilisant un dispositif de chromatographie liquide automatisé. Ce dispositif chromatographie comprenait une colonne de garde et une colonne de séparation et était couplé en ligne à un ICP-MS. Néanmoins, une utilisation répétée de cette méthode risque de boucher le système d'introduction et de générer des interférences. En effet, les concentrations en sel des solutions sont élevées (Reboul *et al.*, 2002). De la même manière, certaines méthodes proposées pour la séparation automatisée des actinides couplée à l'ICP-MS emploient des milieux d'élution trop

acides, jusqu'à HCl 2 M. Ces méthodes sont rapides avec d'excellentes performances, mais les milieux d'élution risquent de corroder le système d'introduction de l'ICP-MS à terme (Perna *et al.*, 2001 ; Egorov *et al.*, 2001).

Le couplage a permis, par exemple, à Perna *et al.* de mettre en place une méthode pour séparer et mesurer Pu, Np, U, Am et Cm en 27 min. U est néanmoins élué avec HCl 2 M, milieu trop acide pour une utilisation répétée, selon les recommandations du fournisseur de l'ICP-MS (Perna *et al.*, 2002).

De plus, Epov *et al.* ont mis en place différents protocoles de séparation de Pu dans de l'urine et dans des échantillons de l'environnement (Epov *et al.*, 2005a ; 2007). Ces méthodes emploient une séparation automatisée avec des résines d'extraction couplée en ligne à un ICP-MS. L'une de ces méthodes utilise un ICP-MS équipé d'un système d'introduction de désolvatation, Apex, et d'une chambre de collision ce qui permet de minimiser les interférences isobariques, notamment celle de $^1\text{H}^{238}\text{U}$ avec ^{239}Pu . (Epov *et al.*, 2005a ; 2005b). La littérature traitant de la séparation automatisée de ^{90}Sr de la matrice et sa mesure en ligne par ICP-MS est plus rare. La mesure en ligne de ^{90}Sr permet de diminuer la limite de détection très élevée lors de sa mesure par ICP-MS. Samaka *et al.* ont développé un protocole de couplage en ligne entre une chromatographie automatisée et un ICP-MS, équipé d'une chambre de collision, pour la séparation et la mesure de ^{90}Sr . Ce protocole a permis de mettre en évidence les avantages d'associer la cellule de collision au couplage en ligne pour la mesure de ^{90}Sr (Sakama *et al.*, 2013).

Par ailleurs, aucune publication traitant de la séparation automatisée et couplée à l'ICP-MS pour la quantification des actinides et de ^{90}Sr n'a été trouvée.

Dans ce chapitre, la nécessité de mettre en place un protocole rapide dans le cadre de la quantification des radionucléides émetteurs alpha et bêta dans des échantillons de l'environnement a été soulignée. Une liste de ces radionucléides a été dressée. Par ailleurs, des contraintes imposées en termes de performances et de durée d'analyse ont permis de définir les radionucléides étudiés pendant la thèse. Ces radionucléides incluent certains actinides (Th, Np, U, Pu, Am et Cm) et le radiostrontium.

Différentes techniques de mesure, de traitement chimique et de séparation compatibles avec ces radio-isotopes et avec les objectifs fixés ont été étudiées. Les avantages et les inconvénients de ces techniques permettront de définir la stratégie qui répondra aux mieux aux contraintes de performances et de temps.

Chapitre III

*Stratégie adoptée pour la mise
en place du protocole*

Dans ce chapitre la stratégie adoptée pour la mise en place **du protocole d'analyse unique et rapide** pour le maximum de radio-isotopes émetteurs alpha et bêta des actinides et du strontium sera définie.

Cette stratégie prendra en compte toute les étapes d'analyse des échantillons liquides et solides de l'environnement. En effet, les différentes stratégies de **minéralisation**, de **traitement chimique**, de **séparation** et de **mesure** seront détaillées. Le choix de la technique de mesure permettra d'établir la **liste exhaustive** des radio-isotopes alpha et bêta qui seront étudiés.

Dans la dernière partie de ce chapitre, quelques protocoles existants seront présentés et les causes de leurs incompatibilités avec nos attentes et nos contraintes seront mises en évidence.

Le premier objectif de cette étude consiste donc en la mise en place d'un protocole pour l'analyse rapide des isotopes des actinides et du radiostrontium en situation post-accidentelle. Le deuxième objectif est d'adapter ce protocole aux mesures de routine de surveillance de l'environnement. Ce double objectif imposera des contraintes sur toutes les étapes du protocole. En effet, outre la rapidité, les protocoles utilisés doivent avoir des performances indiscutables en termes de justesse et de limite de détection (LD).

Lors de cette étude, le protocole sera, dans un premier temps, mis en place avec des échantillons synthétiques composés de solutions d'acide dopées avec un seul isotope de chaque élément. Cette première étape permettra de minimiser les manipulations de sources radioactives et de s'affranchir des effets de matrices ce qui induira une meilleure compréhension des comportements physico-chimiques des différents éléments.

Dans un second temps, le protocole sera adapté à différents échantillons de l'environnement, notamment les eaux douces (eau du robinet et eau de rivière), les eaux de mer, les sols, les sédiments et les filtres d'aérosols.

Afin de mettre en place ce protocole, plusieurs stratégies ont été établies pour permettre de maximiser le gain de temps tout en ayant des performances robustes.

1- Minéralisation et traitement chimique

Les protocoles utilisés pour la surveillance de l'environnement sont adaptés à des prises d'essai de plusieurs grammes qui dépassent parfois 100 g dans le cadre de l'analyse de

certaines radionucléides. Cette prise d'essai conséquente est due à la très basse concentration en actinides et en ^{90}Sr dans les échantillons de l'environnement. Dans le cas d'un accident radiologique, les concentrations en radionucléides étudiés risquent d'atteindre des valeurs supérieures de plusieurs ordres de grandeur que celles actuellement présentes dans l'environnement. La prise d'essai peut donc être drastiquement diminuée. Cette diminution conduira à l'utilisation de techniques de minéralisation et de purification les plus simples et rapides possible.

La stratégie de minéralisation consiste en l'utilisation de la fusion alcaline automatisée pour la mise en solution des échantillons solides. La fusion alcaline permettra, non seulement de gagner du temps, mais aussi d'obtenir une minéralisation totale de ces échantillons. Le caractère automatisé de cette fusion induira moins de manipulations de la part des opérateurs, ce qui permettra d'avoir un protocole complètement sécurisé.

L'inconvénient majeur de la fusion alcaline est l'obtention de solutions très chargées en sels. En effet, la solution contient non seulement tous les composants de la matrice mais aussi le sel fondant ajouté en grande quantité. Le sel fondant risque d'avoir un effet non négligeable sur la suite de l'analyse. Afin de simplifier la solution, une co-précipitation sera réalisée. Cette co-précipitation visera à éliminer sélectivement la majorité des constituants du sel fondant ainsi que les éléments indésirables de l'échantillon. Ce protocole de co-précipitation sera également employé dans le cadre d'échantillons liquides de grand volume. Dans ce cas, la co-précipitation permettra, d'un côté, d'éliminer les constituants indésirables de la matrice et d'un autre côté, de réduire son volume. Le protocole choisi devra permettre de co-précipiter sélectivement et quantitativement les actinides étudiés et le strontium. Par ailleurs, la remise en solution du précipité formé doit être facilement réalisable, de préférence dans un milieu adapté, ou facilement adaptable, à la suite de l'analyse. Cette co-précipitation ne doit donc pas employer de ligands chélatants qui nécessiteraient une décomposition longue avant de pouvoir poursuivre l'analyse.

Pour terminer cette étape de traitement chimique de l'échantillon, un protocole d'oxydo-réduction alliant simplicité, rapidité et résultats quantitatifs sera choisi.

2- Séparation et mesure

La stratégie établie pour minimiser le temps d'analyse de chaque échantillon consiste en la mise en place d'un protocole de séparation unique pour tous les éléments d'intérêt.

Un autre moyen d'être plus rapide consiste en l'automatisation de l'étape de séparation chimique et en son couplage en ligne à la mesure. La séparation sera automatisée grâce à un module de chromatographie liquide et emploiera des résines d'extraction. La mesure sera effectuée par ICP-MS.

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

Le protocole qui sera mis en place nécessitera plusieurs colonnes de séparation. Le montage de ces colonnes et des différents circuits des solutions sera donc conséquent et complètement personnalisé. Dans un premier temps, les différents essais pour la mise en place du protocole seront réalisés sur paillasse, les fractions seront collectées et enfin mesurées. Le protocole final sera automatisé en le transposant sur la chromatographie liquide pour les étapes d'optimisation finale et de validation.

Le protocole de séparation automatisée sera couplé à l'ICP-MS grâce au module de chromatographie liquide. L'ICP-MS a été sélectionné car c'est une technique isotopique qui permet de mesurer plusieurs isotopes dans un échantillon en quelques minutes. L'automatisation et le couplage avec l'ICP-MS permettront de minimiser les manipulations et de gagner un temps significatif. En effet, l'objectif, à terme, sera d'abaisser la durée totale de la séparation et de la mesure de tous les éléments étudiés, dans un échantillon, à quelques minutes. En outre, ce protocole permettra d'augmenter la sensibilité de la mesure des radionucléides artificiels car des pics chromatographiques seront obtenus et non plus un signal continu. Cette augmentation de la sensibilité induira une baisse de la limite de détection, ce qui permettra de pallier, en partie, à son augmentation due à la prise d'essai réduite (Fajardo *et al.*, 2010).

L'inconvénient majeur du couplage de l'étape de séparation à l'ICP-MS est la compatibilité des milieux d'élution avec les milieux préconisés de mesure. En effet, la concentration en acide des milieux de mesure ne doit pas dépasser 10 %, pour éviter de corroder le système d'introduction. La concentration en sel, quant à elle, ne doit pas dépasser 0,2 % pour éviter de former des dépôts dans le système d'introduction (Steward et Olesik, 1998).

Afin de pallier à cette contrainte, des résines d'extraction seront utilisées. En effet, outre la sélectivité considérable de ces résines pour les actinides et le strontium, l'élution sélective de chaque élément peut être réalisée avec des solutions de différentes natures. Cette large gamme

d'éluants permettra l'utilisation de solutions diluées en acide ou en sel. Par ailleurs, l'élution en chromatographie d'extraction, contrairement à celle en chromatographie ionique, ne dépend pas du volume de l'éluant mais de sa nature. Pour passer de l'élution d'un élément (ou d'un groupe d'éléments) à un autre, le changement de la nature ou de la concentration de l'éluant est donc nécessaire. Cette spécificité de la chromatographie d'extraction permettra de minimiser l'effet de la matrice sur le temps de rétention des éléments et d'éviter donc le décalage des pics ou, le cas échéant, la superposition des pics de deux interférents.

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

Les résines d'extraction ne sont, néanmoins, pas disponibles sous la forme de colonnes chromatographique pré-remplies. En effet, ces résines sont vendues en vrac ou sous forme de cartouches pré-remplies qui ne sont pas adaptées pour un raccordement au module de la chromatographie. Dans le cadre de cette étude, des colonnes de chromatographie liquide seront choisies et remplies avec les résines sélectionnées. Une attention particulière sera portée au choix de ces colonnes. Une facilité de remplissage, un matériau résistant et un petit diamètre, pour augmenter l'efficacité, seront privilégiés.

Le choix de l'ICP-MS comme technique de mesure a imposé la liste des radionucléides étudiés. Cette liste se compose de $^{233}, ^{234}, ^{235}, ^{236}, ^{238}\text{U}$, $^{229}, ^{230}, ^{232}\text{Th}$, $^{239}, ^{240}, ^{242}\text{Pu}$, ^{237}Np , $^{241}, ^{243}\text{Am}$, ^{244}Cm et ^{90}Sr .

Le couplage de la séparation automatisée à la mesure ne permettra tout de même pas de quantifier de faibles activités en ^{244}Cm . La récupération de sa fraction d'élution en vue de sa quantification par une technique nucléaire adaptée doit être envisagée et mise en place.

Par ailleurs, la limite de détection en ^{90}Sr risque de rester élevée même après le couplage en ligne de la séparation à la mesure par ICP-MS. La collecte de la fraction d'élution ainsi que la précipitation du strontium dans le but de le mesurer par compteur proportionnel à gaz seront étudiées.

Le compteur proportionnel à gaz sera choisi, par rapport à la scintillation liquide et à la mesure par effet Cerenkov, pour ses rendements de comptage élevés et son bas bruit de fond. En revanche, le compteur proportionnel à gaz est un compteur bêta global. Même en éliminant la totalité des interférents bêta, ^{89}Sr présent dans les échantillons ainsi que ^{90}Y , fils

de ^{90}Sr , vont constituer une interférence considérable. Une nouvelle méthode de quantification de ^{90}Sr par compteur proportionnel à gaz, même en présence de larges quantités de ^{89}Sr , sera mise en place.

3- Méthodes d'analyse rapides pour la quantification des actinides et de ^{90}Sr

Durant les dernières décennies, les publications concernant la mise en place de nouvelles méthodes d'analyse rapides des émetteurs alpha et bêta dans des échantillons environnementaux et biologiques se sont multipliées.

Le tableau III-1 présente différentes méthodes rapides pour la quantification des actinides et du radiostrontium en employant des techniques de mesure nucléaires.

Le tableau III-2 présente des méthodes rapides pour la quantification des actinides par ICP-MS.

La liste des méthodes présentées dans ces deux tableaux n'est pas exhaustive. En effet, ces méthodes sont présentées car elles concernent le maximum des radionucléides d'intérêt. Néanmoins, la majorité de ces nouvelles techniques permettent l'analyse de la plupart mais pas de tous les radionucléides d'intérêt dans ce projet. En effet, Sr et/ou Th sont souvent absents de la liste. L'absence de Th est due au fait que la probabilité d'être face à un accident radiologique impliquant ce radioélément est faible. L'absence de Sr, quant à elle, est due, d'une part, à son comportement physico-chimique différent de celui des actinides et d'autre part, à la complexité de la détermination rapide et simultanée de ^{89}Sr et de ^{90}Sr .

Par ailleurs, les milieux d'élution employés lors de ces séparations ne sont souvent compatibles, ni avec les milieux préconisés lors d'une séparation employant un module de chromatographie liquide, ni avec les milieux de mesure par ICP-MS. En effet, des concentrations élevées en acide chlorhydrique et en sel sont fréquemment employées, notamment pour l'élution des actinides tétravalents de la résine TEVA[®] ou encore pour l'élution de U de la résine TRU.

Chapitre III : Stratégie adoptée pour la mise en place du protocole

Tableau III-1 : Protocoles existants pour la détermination des actinides et du radiostrontium en employant des techniques de mesure nucléaires

Radionucléides analysés	Matrice	Résines de séparation	Détection	Durée	Références
U, Pu, Am, Cm, Th, Np et ^{89/90} Sr	Eau et urine	Résine TEVA [®] , Résine TRU, Résine Sr	Spectrométrie alpha Compteur proportionnel à gaz	4,5-20 h	(Maxwell et Culligan, 2009)
U, Pu, Am et Th	Sol	Résine TEVA [®] , Résine TRU, Résine UTEVA	Spectrométrie alpha	N.A.*	(Kim <i>et al.</i> , 2000a)
Pu, Np, Am, Cm et U	Aliments	Résine TEVA [®] , Résine TRU, Résine DGA	Spectrométrie alpha	3,5-19 h	(Maxwell <i>et al.</i> , 2012a)
Pu, Np, Am, Cm et U	Urine	Résine TEVA [®] , Résine TRU, Résine DGA	Spectrométrie alpha	5-25 h	(Maxwell III et Jones, 2009)
Pu, Np, Am, Cm, U et Sr	Tissus animaliers	Résine TEVA [®] , Résine TRU, Résine DGA	Spectrométrie alpha Compteur proportionnel à gaz	1 j	(Maxwell et Faison, 2008)

Tableau III-2 : Protocoles existants pour la détermination des actinides par ICP-MS

Radionucléides analysés	Matrice	Résines de séparation	Détection	Durée	Références
U, Pu, Am et Np	Eau de mer	Résine TEVA [®] , Résine TRU, Résine DGA	Spectrométrie alpha ICP-MS	N.A.*	(Maxwell <i>et al.</i> , 2014)
U, Pu, Am, Th et Np	Urine	Résine TRU	ICP-MS	N.A.*	(Hang <i>et al.</i> , 2004b)
Th, Pu, Np, Am et U	Sol et sédiment	Résine TEVA [®] , Résine DGA	Spectrométrie alpha ICP-MS	N.A.*	(Guérin <i>et al.</i> , 2011b)
Th, Pu, Np et U	sédiment	Résine UTEVA	ICP-MS	9 min/échantillon	(Perna <i>et al.</i> , 2001)
Pu, Np, Am et U	Eau de surface	Résine TEVA [®] , Résine TRU	ICP-MS	20 min/échantillon	(Henry <i>et al.</i> , 2001)

*N. A. : Non applicable

Ces protocoles préexistants ne sont pas adaptés à nos besoins et une nouvelle méthode répondant à toutes les attentes et les contraintes doit être mise en place.

Chapitre IV

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, les différents appareils et réactifs utilisés ainsi que les méthodes employées lors de l'analyse d'échantillons liquides et solides de l'environnement seront présentés.

Cette présentation se déroulera dans l'ordre chronologique du traitement d'un échantillon de l'environnement. L'étape relative à la **minéralisation des échantillons solides** sera donc présentée en premier.

Les parties consacrées aux étapes de purification de l'échantillon par **co-précipitation** et à la fixation des **degrés d'oxydation** de Pu et de Np seront exposées dans un deuxième temps.

Les différentes **résines d'extraction** employées pour isoler de l'échantillon les éléments étudiés et les séparer les uns des autres s'ils interfèrent lors de la mesure, ainsi que leurs caractéristiques seront ensuite présentées.

Enfin, les différentes **techniques de mesure** et les conditions opératoires seront décrites.

La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des différents composants du module de **chromatographie liquide** et du **couplage** avec l'ICP-MS.

L'eau déminéralisée utilisée lors de la thèse est obtenue grâce à une combinaison de deux systèmes de purification : RiOs 8[®] et Milli-Q Academic[®] (Millipore, Inc.).

1- Techniques de minéralisation des échantillons solides

Dans le cadre de cette étude, les échantillons solides de l'environnement sont minéralisés en utilisant l'une des trois techniques suivantes : la minéralisation acide à chaud en système ouvert, la minéralisation par micro-ondes et la minéralisation par fusion alcaline.

1.1- Minéralisation acide à chaud en système ouvert

La minéralisation acide à chaud en système ouvert est utilisée dans le cadre de l'analyse de certains échantillons de sol.

1.1.1- Minéralisateur

La minéralisation acide à chaud en système ouvert a été réalisée dans le bloc graphite chauffant DigiPREP MS (SCP Science[®]) (figure IV-1).



Figure IV-1 : Système DigiPREP MS (droite) + contrôleur de température (gauche)

Ce bloc en graphite, conducteur thermique, est totalement recouvert de Teflon[®] afin de résister aux acides. Le fond de ce bloc est recouvert d'un tapis de chauffage uniforme, qui permet d'obtenir une excellente répétabilité de la température dans les 48 « puits » ou positions disponibles.

Un contrôleur tactile est associé au bloc DigiPREP. Il permet de programmer et de contrôler les paramètres de minéralisation : température, palier, durée et arrêt. De plus, en cas de surchauffe du bloc, la puissance délivrée peut être coupée afin d'éviter l'évaporation incontrôlée des échantillons.

Ce système permet d'atteindre 180 °C, en fonction des tubes utilisés. Dans notre cas, des tubes jetables en polypropylène de modèle DigiTUBEs (SCP Science[®]) sont employés. Ils résistent à des températures jusqu'à 80 °C.

1.1.2- Réactifs et protocole de minéralisation

L'échantillon solide (0,2 - 0,5 g) est d'abord introduit dans le DigiTUBE puis il est légèrement mouillé avec quelques gouttes d'eau. Des traceurs, conservés dans des solutions acides, de tous les éléments sélectionnés sont ajoutés.

Les prélèvements de matière (échantillon et traceur) sont quantifiés par pesée. Les balances utilisées à cet effet sont des balances de haute précision (METTLER TOLEDO) (respectivement 10^{-3} et 10^{-5} g pour l'échantillon et les traceurs). Des volumes de 1 à quelques mL de plusieurs acides concentrés sont ensuite ajoutés (tableau IV-1). Lors du protocole de minéralisation, les tubes peuvent être recouverts par des verres de montre afin de chauffer à reflux l'échantillon. Les verres de montre utilisés pour la minéralisation à reflux sont en polypropylène, polymère inerte aux vapeurs d'acides, dont HF.

Chapitre IV : Matériels et méthodes

HNO₃ 65 % (m/m), HCl 30 % (m/m) et H₂O₂ 30 % (m/m) (Merck, Inc.) et HF 47 % (m/m) (VWR, Inc) utilisés pour la minéralisation sont de qualité supra-pure afin de limiter l'apport d'éléments naturels comme ²³⁸U et ²³²Th dans l'échantillon.

Le tableau IV-1 détaille le protocole de minéralisation utilisé.

Tableau IV-1 : Protocole de minéralisation utilisé avec le DigiPREP MS

	Acide(s)	Volume(s)	Durée
Jour 1	HNO ₃ 65 %	6 mL	1 heure (80 °C, à reflux)
	H ₂ O ₂ 30 %	1 mL toutes les heures	4 heures (80 °C, à reflux)
	HF 47 %	2 mL	3 heures (80 °C, à reflux)
Evaporation à sec			
Jour 2	HF 47 %	6 mL	4 heures (80 °C, à reflux)
Evaporation à sec			
Jour 3	HNO ₃ - HCl 65 % - 30 %	2 mL - 6 mL (eau régale)	1 heure (80 °C, à reflux)
	H ₂ O ₂ 30 %	1 mL toutes les heures	4 heures (80 °C, à reflux)
Evaporation à sec			
Reprise dans le milieu adéquat pour la suite de l'analyse			

Dans ce protocole, l'acide nitrique (HNO₃) et le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), puissants oxydants, décomposent les composés organiques et solubilisent les métaux présents dans les échantillons en les oxydant. Ces cations vont alors se complexer avec les ions nitrate (NO₃⁻) présents en large excès. La réaction d'oxydation avec HNO₃ est accompagnée par un dégagement gazeux de monoxyde d'azote (NO). La réaction d'oxydation avec H₂O₂ conduit à la formation de molécules d'eau.

L'acide fluorhydrique (HF) est utilisé pour sa capacité à dissoudre les oxydes et la silice (SiO_2), abondante dans les échantillons solides de l'environnement (sols/sédiments). La réaction entre HF et SiO_2 permet d'obtenir des ions fluorosilicate (SiF_6^{2-})_(aq).

L'eau régale permet, quant à elle, de dissoudre les métaux nobles comme l'or et le platine. La dissolution résulte de la conjugaison de l'effet oxydant des ions nitrate vis-à-vis des métaux et du pouvoir complexant des ions Cl^- pour former *in fine* des complexes anioniques solubles.

Ce protocole est relativement simple et généralement efficace mais très long (jusqu'à une semaine).

Néanmoins, toutes ces réactions mises en jeu lors de la minéralisation peuvent ne pas être suffisamment efficaces pour la mise en solution totale des échantillons, notamment lorsqu'on se trouve en présence d'oxydes réfractaires d'actinide.

1.2- Minéralisation par micro-ondes

Le four à micro-ondes utilisé dans le cadre de cette étude pour l'analyse d'échantillons de sols et de filtres d'aérosols est le Multiwave 3000 (figure IV-2) (Anton Paar). Les prises d'essai sont d'environ 0,2 g pour les deux types d'échantillons.

Le rotor de ce four à micro-ondes peut contenir huit réacteurs dans lesquels on insère des creusets en téflon[®] résistant aux acides et notamment à HF. Ces creusets sont fermés et placés dans des tubes en céramique pour renforcer la résistance aux hautes températures et pressions. En effet, grâce à sa puissance non-pulsée, délivrée par deux magnétrons et modulable jusqu'à 1400 W, ce four à micro-ondes pourrait atteindre une température de 300 °C et une pression de 80 bars lorsque le bon équipement est utilisé. La température et la pression de la réaction dans chaque réacteur peut être suivie grâce à des capteurs à distance.

Une option d'agitation magnétique permet en outre d'homogénéiser le milieu et souvent d'accélérer les réactions.

Par ailleurs, ce four à micro-ondes offre la possibilité d'évaporer les solvants utilisés, ce qui permet un gain de temps considérable par rapport à une évaporation en système ouvert (Anton Paar, fiche produit).

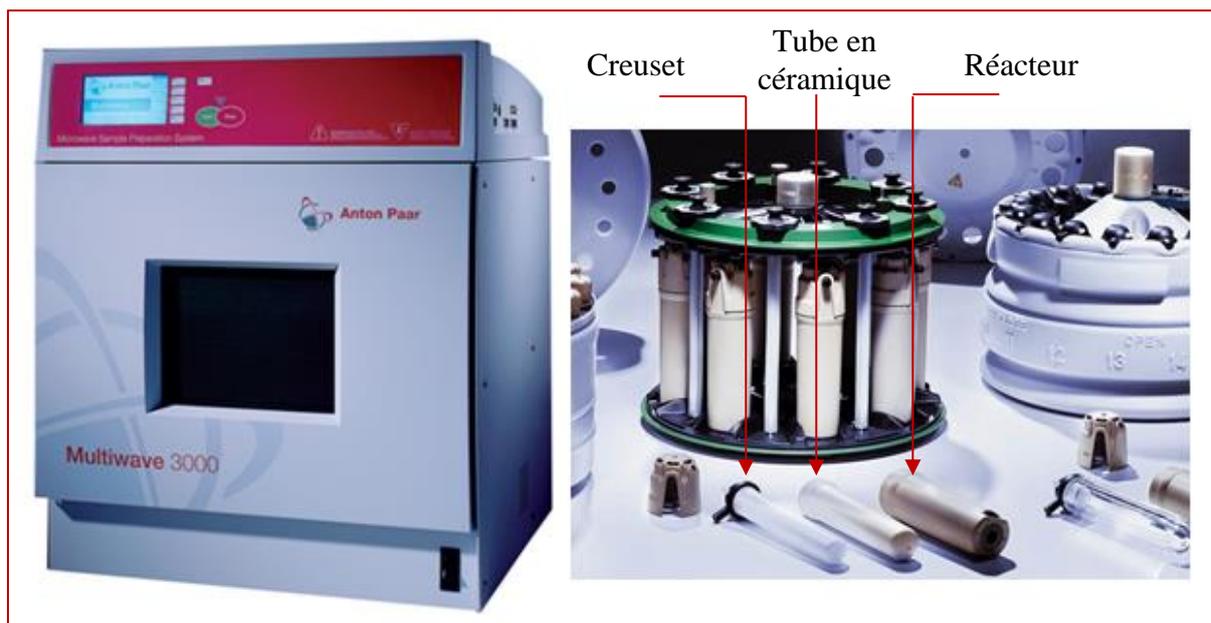


Figure IV-2 : Multiwave 3000 (Anton Paar)

Dans le cas de la minéralisation des échantillons par micro-ondes, les traceurs des éléments d'intérêt sont ajoutés après cette étape de minéralisation, afin d'éviter les risques de déversement de sources radioactives en cas d'explosion et les contaminations croisées.

Deux protocoles utilisés en routine au laboratoire sont testés.

Le protocole (1) est un protocole « classique » de minéralisation par micro-ondes. Ce protocole consiste en l'ajout à l'échantillon d'un mélange de 6 mL de HNO₃ 65 %, de 2 mL de HCl 30 % et de 3 mL de HF 47 %. Contrairement à la minéralisation à chaud en système ouvert, tous les acides sont additionnés en même temps à l'échantillon, ce qui limite le nombre d'étapes de minéralisation. Le tableau IV-2 présente les paramètres du four à micro-ondes lors de cette minéralisation.

Tableau IV-2 : Protocole (1) de minéralisation par micro-ondes

Puissance (W)	Rampe (min)	Palier (min)
400	10	20
600	10	45
0	0	25

Cependant, en présence de HF et à haute température, Th se complexe avec les fluorures et peut former des précipités (Yokoyama *et al.*, 1999). Afin de remettre en solution ces complexes, le deuxième protocole utilisé (protocole (2)) a été développé au laboratoire (Perrotin, 2014).

Chapitre IV : Matériels et méthodes

Ce protocole est composé de trois étapes successives :

- un premier cycle de minéralisation contenant les réactifs suivants : 6 mL de HNO₃ 65 %, 2 mL de HCl 30 % et 3 mL de HF 47 % (protocole 1) ;
- évaporation presque à sec sous micro-ondes ;
- un deuxième cycle de reprise de l'échantillon sous micro-ondes contenant les réactifs suivants : 6 mL de HNO₃ 3 M/Al(NO₃)₃ 1 M.

L'ajout d'un excès de Al lors du deuxième cycle de minéralisation permet de complexer les ions F⁻ empêchant ainsi la précipitation des actinides sous forme de fluorure.

Le tableau IV-3 présente les paramètres du four à micro-ondes pour le protocole (2) qui comporte deux cycles de minéralisation.

Tableau IV-3 : Protocole (2) de minéralisation par micro-ondes

Etape	Puissance (W)	Rampe (min)	Palier (min)
Etape (1) (minéralisation)	400	10	20
	600	10	45
	0	0	25
Etape (2) (évaporation)	600	2	12
	300	0	7
	0	0	8
Etape (3) (reprise)	400	0	10
	600	10	35
	0	0	25

Ce protocole permet ainsi d'abaisser la durée de l'étape de minéralisation de trois jours, en système ouvert, à moins d'une journée. La minéralisation par micro-ondes ne permet tout de même pas une mise en solution totale des oxydes réfractaires.

1.3- Fusion alcaline

Le principe de fonctionnement de la fusion alcaline a été détaillé dans le chapitre II.

Au cours de cette étude, deux modèles de fusionneuses sont utilisés pour la mise en solution rapide et totale des échantillons solides de l'environnement : le modèle M 4 (CLAISSE) mettant en œuvre un chauffage au gaz au laboratoire de radioécologie de l'Université Laval (Québec) ainsi que le modèle K2 Prime (KATANAX) à chauffage électrique à l'IRSN/LMRE.

Le mode opératoire et les réactifs seront d'abord présentés. Les modèles de fusionneuses ainsi que les programmes utilisés seront ensuite décrits.

1.3.1- Réactifs et mode opératoire

Certaines étapes du mode opératoire sont similaires pour les deux systèmes de fusionneuses. Après avoir taré le creuset, une prise d'essai de l'échantillon d'environ 0,3 g est prélevée et quantifiée par pesée. Les traceurs sont ensuite ajoutés. Un mélange fondant - agent mouillant est ensuite ajouté. Le creuset est placé dans l'appareil de fusion et chauffé, sous agitation, jusqu'à la température de fusion du fondant et pendant un temps prédéfini. Enfin, la lave est automatiquement versée dans un bécher en téflon contenant 100 mL d'acide sous agitation. L'agitation est poursuivie pendant environ 10 min jusqu'à une homogénéisation totale.

Les creusets utilisés sont un alliage Pt - Au (95 % - 5 %). En effet, le platine est un métal résistant aux sels boratés et l'or permet de diminuer l'adhérence de la lave sur les parois du creuset.

Le mélange fondant - agent mouillant utilisé pour toutes les fusions est LiBO_2 - LiBr (98,5 % - 1,5 %) ultra-pur (99,998 %) (CLAISSE et KATANAX, selon le modèle de fusionneuse). La température de fusion du métaborate de lithium (LiBO_2) est de 849 °C et celle du bromure de lithium (LiBr) est de 547 °C. Comme on l'a vu dans le chapitre II (état de l'art), ce fondant est totalement adapté à la mise en solution des échantillons de sols.

Différentes réactions chimiques ont lieu lors de la fusion. En effet, les métaux (M) présents dans l'échantillon (sous formes neutres, oxydes ou complexées) vont réagir avec le fondant pour former des métaborates de métaux, $[\text{M}^{n+}(\text{BO}_2)_n]_{(s)}$. Cette réaction, habituellement défavorable, devient possible grâce à la haute température (jusqu'à 1000 °C) et au large excès du sel fondant.

L'agent mouillant permet, quant à lui, de minimiser l'adhérence de la lave formée sur les parois du creuset.

L'acide dans lequel est récupéré l'échantillon lors de cette étude est HNO_3 3 M de qualité supra-pure (Merck, Inc) car c'est le milieu adéquat pour la suite de l'analyse. En versant la lave dans HNO_3 3 M, les métaux réagissent alors avec NO_3^- pour former $[\text{M}^{n+}(\text{NO}_3)_n]_{(aq)}$, plus stable que $[\text{M}^{n+}(\text{BO}_2)_n]_{(s)}$.

La taille du bécher de récupération de la lave fixe le volume des différents réactifs utilisés, y compris la prise d'essai. Par exemple, dans notre cas, le bécher de récupération de

la lave ne peut pas contenir plus de 100 mL d'acide. Ce volume ne peut pas être dépassé sous peine de risques de projections lors du versement de la lave.

La solubilité du mélange LiBO_2 - LiBr (98,5 % - 1,5 %) est d'environ 3,5 g / 100 mL de HNO_3 3 M. De plus, afin que la mise en solution soit efficace et totale, la quantité de sel fondant doit être en large excès par rapport à celle de l'échantillon. En effet, le rapport préconisé échantillon / fondant ne doit pas être inférieur à 1/5. Ainsi, dans ces conditions, la prise d'essai maximale de l'échantillon est alors de 0,7 g par creuset.

1.3.2- Programmes de fusion

Le programme de fusion dépend du modèle de fusionneuse utilisé. Il doit en effet être plus long lors de l'utilisation d'un modèle électrique.

1.3.2.1- Modèle M 4 (CLAISSE)

La première fusionneuse utilisée est le modèle M 4 (CLAISSE) (figure IV-3). Elle comporte trois emplacements et fonctionne au gaz (propane par exemple, ou tout autre gaz de pétrole liquéfié).

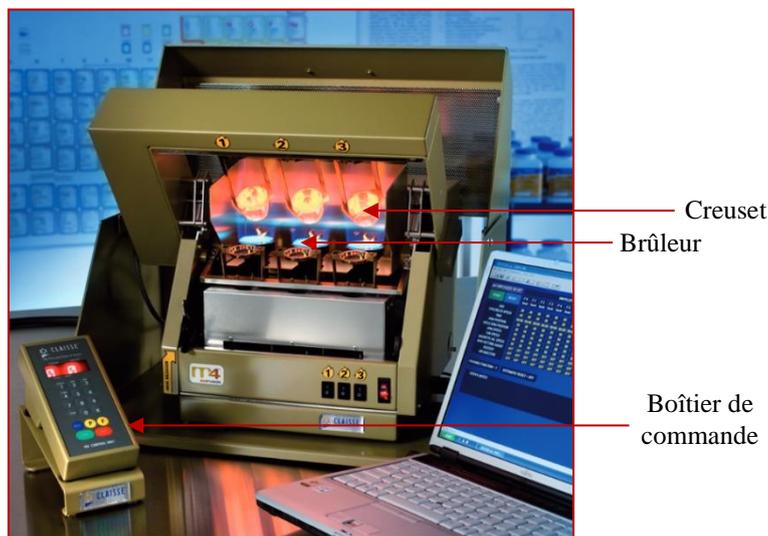


Figure IV-3 : Appareil de fusion M 4 (CLAISSE, fiche produit)

Le tableau IV-4 présente le programme utilisé avec ce modèle.

La vitesse de rotation du creuset sur lui-même gère l'homogénéisation du mélange fondant + échantillon. L'angle du creuset avec la verticale définit, quant à lui, la distance entre le creuset et la flamme et donc la température du creuset. L'ouverture de la valve contrôle le débit du gaz et fixe ainsi l'intensité de la flamme.

Tableau IV-4 : Programme de fusion utilisé avec le modèle M 4 (CLAISSE)

	Vitesse de rotation du creuset (rpm)	Temps (s)	Angle du creuset	Ouverture de la valve
Préchauffage	0	5	0	2
Oxydation	10	30	0	2
1 ^{ère} dissolution	30	30	20	25
2 ^{ème} dissolution	40	60	30	45
Homogénéisation	60	180	40	55
Coulée	15	10	55	25
Agitation	0	600	0	0

Lors de l'étape de **préchauffage**, le débit du gaz est très faible (la flamme n'est pas intense) et le creuset est loin du centre de la flamme (angle = 0 °). La température dans le creuset n'est donc pas très élevée.

L'étape d'**oxydation** est généralement employée lors de la fusion d'échantillons contenant de la matière organique. Dans ce cas, un oxydant adapté est ajouté aux mélanges échantillon - fondant. Dans le cadre de la thèse, uniquement des échantillons avec des teneurs très faibles en matière organique ont été analysés, donc aucun oxydant n'a été ajouté. Cependant, l'étape d'oxydation a été conservée afin de prolonger le temps de préchauffage.

Après l'étape d'oxydation, lors des deux étapes de **dissolution**, la température dans le creuset augmente avec l'angle du creuset et le débit du gaz. L'augmentation de l'angle du creuset permet de rapprocher celui-ci du centre de la flamme. Pour un angle égal à 20 ° (étape de 1^{ère} dissolution), la température de fusion du sel fondant est atteinte. Pour un angle égal à 30 ° (étape de 2^{ème} dissolution), cette température est dépassée et peut atteindre 1000 °C, ce qui permet de favoriser la formation de $[M^{n+}(BO_2)_n]_{(s)}$.

Durant l'étape d'**homogénéisation**, le creuset est agité plus vigoureusement et avec une grande amplitude (angle = 40 °) ce qui permet d'obtenir un mélange homogène et de chasser les bulles d'air.

Enfin, la solution contenue dans le bécher est agitée pendant 10 min afin d'homogénéiser le mélange par la formation de nitrate de métaux et d'éviter ainsi des phénomènes de précipitation de métaborate de métaux.

L'inconvénient de ce modèle de fusionneuse est le fonctionnement au gaz. En effet, hormis la dangerosité du gaz, son utilisation nécessite un système ouvert qui ne permet pas d'avoir une valeur précise de la température des creusets.

1.3.2.2- K 2 Prime (KATANAX)

Le deuxième modèle de fusionneuse utilisé est le K 2 Prime (KATANAX) (figure IV-4). Ce système est électrique et comporte cinq emplacements. Contrairement au modèle M 4 (CLAISSE), la fusion est réalisée dans un four fermé.

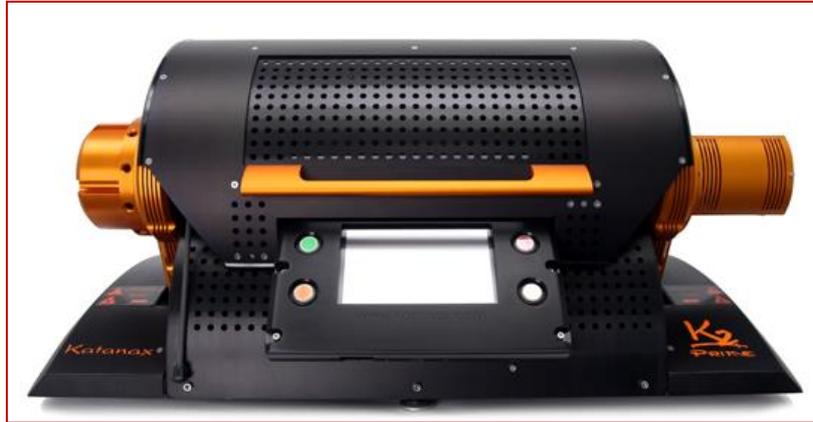


Figure IV-4 : Appareil de fusion K 2 Prime (KATANAX)
(KATANAX, fiche produit)

Le tableau IV-5 présente le programme de fusion utilisé pendant cette étude.

Lors des étapes de dissolution, les creusets sont agités grâce à un mouvement oscillatoire dont l'amplitude est exprimée en degrés et la vitesse en pourcentage de la vitesse maximale.

Tableau IV-5 : Programme de fusion utilisé avec le modèle K 2 Prime (KATANAX)

	Température à l'intérieur du four (° C)	Durée (s)	Rampe de température	Amplitude d'oscillation du creuset (°)	Vitesse d'oscillation du creuset (%)
Préchauffage	1000	0	<i>rapide</i>	0	0
1^{ère} dissolution	1000	180	<i>rapide</i>	20	90
2^{ème} dissolution	1000	120	<i>rapide</i>	25	5
Coulée	-	-	-	120	80
Agitation	-	600	-	0	0

Lors de cette fusion, l'étape du préchauffage du four à 1000 °C est programmée pour être la plus rapide possible (environ 20 min). Une fois cette température atteinte, la dissolution débute. L'étape de première dissolution dure 3 min avec une amplitude d'oscillation de 20 ° et une grande vitesse (pour homogénéiser le mélange échantillon/fondant). Lors de l'étape de

deuxième dissolution qui dure 2 min, l'amplitude d'oscillation est augmentée mais la vitesse est notablement abaissée, ce qui permet de dégazer efficacement la lave. Lors de l'étape de coulée, l'angle des creusets est de 120 °C, ce qui permet de verser son contenu dans les béchers d'acide et la vitesse de basculement est de 80 %. Une vitesse supérieure risque de provoquer des projections d'acide. Lors de cette étape de coulée et malgré l'utilisation d'agent non mouillant (LiBr), une gouttelette de lave peut rester collée au creuset. Une option existe pour permettre de décrocher cette goutte du creuset retourné. Cette option consiste en l'agitation du creuset. Le nombre total de va-et-vient et leur amplitude ont été fixés à 25 et 20 ° respectivement. Le contenu des béchers est enfin agité, avec un barreau aimanté, pendant 10 min.

La durée du programme de fusion utilisé avec ce modèle, notamment celle des étapes de dissolution, est plus longue que celle utilisée avec le M 4 (CLAISSE). Cet écart est dû au mode de chauffage. En effet, un chauffage électrique nécessite plus de temps pour que le creuset atteigne la température de consigne qu'un chauffage avec une flamme, en contact direct avec le creuset.

2- Purification de la matrice par co-précipitation

Lors de l'analyse des échantillons solides de l'environnement ou de grands volumes d'échantillons liquides (comme les eaux douces et les eaux de mer), une co-précipitation doit être effectuée. La co-précipitation a un double rôle : elle réduit les volumes de prise d'essai en pré-concentrant les éléments d'intérêt et élimine les constituants indésirables de la matrice.

Cette technique de purification est d'autant plus importante après une minéralisation des échantillons solides par fusion alcaline. En effet, les sels fondants ajoutés en quantité considérable, se retrouvent dans l'échantillon minéralisé. Une co-précipitation appropriée permet d'éliminer ces sels.

Par ailleurs, la pré-concentration par co-précipitation permet de diminuer les limites de détection, d'accélérer l'étape de purification par chromatographie et d'utiliser une quantité moindre de résine.

Différentes techniques de co-précipitation sont étudiées. L'objectif étant de trouver un protocole unique qui permettrait de co-précipiter sélectivement tous les éléments d'intérêt tout en éliminant une grande partie des composés indésirables.

Les co-précipitations testées emploient, comme composés entraîneurs, HTiO, Ca₃(PO₄)₂ et du polyéthylène glycol (PEG).

2.1- Co-précipitation avec HTiO

La co-précipitation employant HTiO dans un milieu basique est intéressante car le titane n'a pas le même comportement, avec les groupements fonctionnels des résines de chromatographie, que les éléments étudiés. Ti ne gênera donc pas la suite de l'analyse. Par ailleurs, la co-précipitation avec HTiO est facilement réalisée et est rapide.

Le protocole utilisé a été développé par Aharmim *et al.* dans le cadre de l'analyse du radium dans des échantillons d'eau. Ce protocole a ensuite été appliqué avec succès par Gagné *et al.* pour l'analyse des actinides dans des échantillons biologiques (Aharmim *et al.*, 2009 ; Gagné *et al.*, 2013).

Afin de réaliser cette co-précipitation, Ti sous forme d'oxychlorure de titane (TiOCl_2) est ajouté par pesée à l'échantillon. Le pH est ensuite ajusté à 9 avec NH_4OH 28 % (analyse, Carlo Erba). Un précipité est alors formé et est centrifugé à 2500 tours.min⁻¹ pendant 10 min. Le surnageant est jeté, le précipité est rincé avec H_2O déminéralisée, afin d'éliminer l'excédent d'hydroxyde d'ammonium, et centrifugé à nouveau à 2500 tours.min⁻¹ pendant 10 min. Enfin, le précipité est repris dans le milieu adéquat pour la suite de la mesure (Gagné *et al.*, 2013 ; Aharmim *et al.*, 2009).

La centrifugeuse utilisée est un modèle Cryofuge 6000i (Thermo Scientific, Inc.).

Malgré de nombreuses recherches, TiOCl_2 n'est plus vendu par les fournisseurs et a été synthétisé selon les protocoles de Lee et Yang et Hilonga *et al.* Pour réaliser cette synthèse, 16,5 mL de TiCl_4 (99,9 %, Acros Organics) sont additionnés goutte à goutte, avec une ampoule à décanter, à 33,5 mL de H_2O contenu dans un bécher entouré de glace carbonique. La réaction est extrêmement exothermique d'où la nécessité de refroidir le bécher. Le mélange obtenu est dilué en ajoutant 200 mL de HCl 4 M et la concentration exacte en Ti a été mesurée par ICP-AES (Lee et Yang, 2005 ; Hilonga *et al.*, 2010).

La quantité de TiOCl_2 à ajouter aux échantillons ainsi que les comportements des éléments d'intérêt et de certains éléments indésirables ont été étudiés. Les résultats obtenus sont présentés dans les chapitres V et VI.

2.2- Co-précipitation avec $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

La co-précipitation des actinides et de Sr avec le phosphates tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ en pH basique est très efficace (Horwitz et Dietz, 1990 ; Maxwell et Culligan, 2009).

Le protocole utilisé pour cette purification est inspiré par celui de Maxwell et Culligan qui vise à analyser les actinides et le radiostrontium dans des échantillons d'eau et d'urine en

employant une co-précipitation suivie par une séparation des interférents par chromatographie d'extraction (Maxwell et Culligan, 2009).

Cette co-précipitation commence par l'ajout de 1 mL d'acide orthophosphorique 85 % (H_3PO_4) (suprapur, Merck, Inc.) à l'échantillon liquide ou minéralisé, suivi de l'ajustement du pH à 9 avec NH_4OH 28 % (analyse, Carlo Erba). Si l'échantillon ne contient lui-même pas assez de calcium, le précipité de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ne se forme pas et 1 mL d'une solution de CaCl_2 (100 g.L^{-1}) doit être ajouté à l'échantillon.

La solution de CaCl_2 (100 g.L^{-1}) est préalablement préparée en solubilisant 100 g de CaCl_2 (analyse, Carlo Erba) dans 1 L d'eau.

L'échantillon est ensuite centrifugé à $3500 \text{ tours.min}^{-1}$ pendant 10 min. Le précipité est rincé avec H_2O , puis une nouvelle centrifugation est réalisée.

Le précipité est enfin repris dans le milieu adapté pour la suite de l'analyse.

Les résultats obtenus avec cette co-précipitation pour les actinides et Sr sont présentés dans le chapitre VII.

2.3- Flocculation avec le polyéthylène glycol (PEG)

Après une minéralisation totale d'un échantillon solide de l'environnement, par fusion alcaline par exemple, le silicium présent peut former des gels de silice ou de silicate. Ces gels vont avoir une grande incidence sur la suite de l'analyse, notamment sur la séparation par chromatographie. En effet, en cas de présence importante de Si, ces gels peuvent boucher les colonnes de séparation, ce qui pourrait augmenter considérablement le temps d'analyse, diminuer les rendements de fixation ou encore augmenter la contre-pression des colonnes lors d'une séparation automatisée. Cela peut être évité grâce à une flocculation préalable comme décrit ci-dessous.

Le polyéthylène glycol (PEG) est un polymère de masse molaire $M < 20\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ (figure IV-5). Par convention, la masse molaire moyenne du polymère est indiquée après le nom (PEG-4000 $\rightarrow M = 4000 \text{ g.mol}^{-1}$).

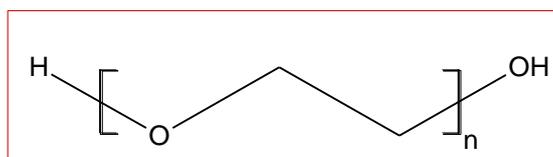


Figure IV-5 : Molécule de polyéthylène glycol (PEG)

Le PEG a été utilisé afin d'éliminer la silice et les silicates après la minéralisation par fusion alcaline (Ayranov *et al.*, 2005 ; Nygren *et al.*, 2003).

En effet, le PEG, flocculant, réagit sélectivement avec la silice et les silicates selon une réaction de floculation (*agglomération*) pour former un précipité insoluble (figure IV-6). Les études sur cette réaction de floculation ne sont pas nombreuses. Liu *et al.* ont proposé un schéma possible de la floculation de la silice par le PEG (Liu *et al.*, 2014).

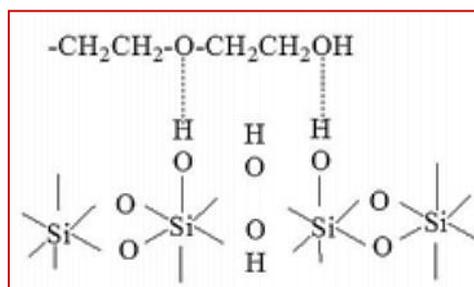


Figure IV-6 : Principe de floculation de la silice par le PEG (Liu *et al.*, 2014)

Lors de cette étude, le PEG-6000 (Merck, Inc.) a été utilisé. En effet, une étude de Gagné a montré qu'une masse molaire élevée ($M \geq 6000 \text{ g.mol}^{-1}$) permet d'avoir un précipité plus compact après centrifugation et donc facilement séparé du surnageant. Par ailleurs, les PEG ayant des masses molaires supérieures à 6000 g.mol^{-1} présentent une solubilité moindre dans l'acide (Gagné, 2014).

Lors de la thèse, le protocole ci-après est suivi. 1 mL d'une solution de 100 g.L^{-1} de PEG-6000 est ajouté à l'échantillon préalablement minéralisé par fusion alcaline et le tout est agité pendant 5-10 min. Le précipité ainsi formé est proportionnel à la quantité de Si présente dans l'échantillon. Ce précipité est centrifugé à $2500 \text{ tours.min}^{-1}$ pendant 10 min, puis rincé avec H_2O et centrifugé à nouveau.

3- Degrés d'oxydation et chromatographie d'extraction

Après la minéralisation des échantillons solides de l'environnement et un éventuel traitement préalable par co-précipitation (réduction du volume des échantillons liquides et/ou pré-purification de la matrice), un ajustement des degrés d'oxydation des éléments d'intérêt peut être nécessaire. En effet, l'affinité d'un élément pour un groupement fonctionnel d'une résine chromatographique dépend, entre autre, du degré d'oxydation de cet élément. Dans le chapitre II (état de l'art), il a été vu que parmi tous les éléments de la liste,

uniquement Pu et Np peuvent être présents sous plusieurs degrés d'oxydation dans un milieu acide nitrique.

Une fois le degré d'oxydation de Pu et de Np fixé, la purification de la matrice et la séparation des éléments interférents, par chromatographie, pourront être poursuivies.

3.1- Ajustement du degré d'oxydation de Pu et de celui de Np

Lors de cette étude, le milieu de reprise du précipité formé après la purification par co-précipitation est un milieu HNO₃ modérément acide ([HNO₃] = 3 M) pour tous les protocoles de co-précipitation présentés. En effet, des solutions avec différentes concentrations en acide nitrique (0,2 - 5 M) ont été comparées lors de l'étape de séparation chromatographique.

La concentration en acide nitrique lors de l'étape de chargement dépend essentiellement de la résine utilisée. Cet aspect du protocole sera détaillé dans le chapitre V.

Dans ces milieux nitriques, Pu peut être présent sous la forme d'un mélange de Pu (III), Pu (IV) et Pu (V) et Np sous la forme d'un mélange de Np (IV), Np (V) et Np (VI).

La stratégie adoptée lors de cette étude vise à obtenir le degré d'oxydation (IV) à la fois pour Pu et pour Np.

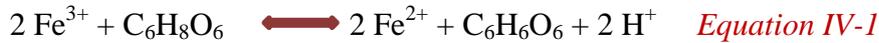
En effet, Np (IV) est difficilement oxydé en Np (V) ou Np (VI) alors que ces deux derniers sont facilement réduits en Np (IV). Suite à cette étape de réduction, Pu sera présent dans la solution uniquement sous la forme de Pu (III). En revanche, Pu (III) a un comportement chimique semblable à celui de Am, ainsi, s'il n'est pas oxydé en Pu (IV), il sera élué avec Am et l'interférence majeure à m/z 241, lors d'une mesure par ICP-MS, ne pourra donc pas être évitée. Cette étape de réduction doit donc être suivie par une étape d'oxydation de Pu (III) en Pu (IV).

- Les potentiels standards de tous les couples en jeu sont présentés dans le tableau IV-6.
- Aucun des réactifs additionnés n'a impacté le degré d'oxydation d'un élément autre que Pu et Np.

Lors de la première étape (étape de réduction), Fe (III) sous forme de FeCl₃ (27,5 %, Fisher Scientific), de l'acide ascorbique, C₆H₈O₆, (analyse, VWR) et de l'acide sulfamique, H₃NSO₃, (analyse, VWR) sont ajoutés simultanément dans l'échantillon. Cette étape est effectuée en chauffant légèrement les échantillons (chauffage d'environ 3 min sur une plaque à 80 °C) afin d'accélérer la cinétique des réactions.

L'enchaînement réactionnel qui se produit est le suivant :

L'acide ascorbique réduit d'abord Fe (III) en Fe (II) et induit la formation de l'acide déshydroascorbique selon l'équation IV-1 :

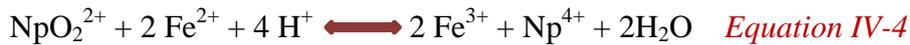
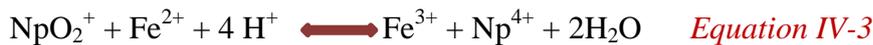


Fe (II) est ensuite complexé par l'acide sulfamique pour former le sulfamate de fer (équation IV-2). Cela permet de minimiser l'oxydation rapide de Fe (II) en Fe (III) par la quantité plus ou moins importante d'ions nitrite présente dans l'acide nitrique (Dukes et Richard, 1964) :



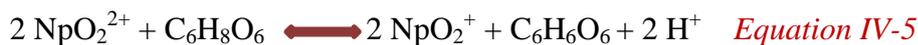
Formation de Np (IV)

Les réactions de réduction de Np (V) et de Np (VI) en Np (IV) ont alors lieu, équations IV-3 et IV-4 respectivement :



Ces deux équations favorisent la formation des produits grâce à la complexation de Np (IV) et Fe (III) par les ions nitrate (NO_3^-) et les ions hydrogénosulfate (HSO_4^-) et les ions sulfate (SO_4^{2-}) provenant de l'hydrolyse de l'acide sulfamique (Baranov *et al.*, 2014).

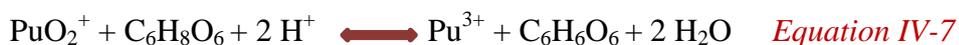
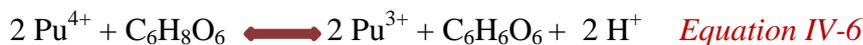
En outre, l'acide ascorbique contribue à la réduction de Np (VI) en Np (V), selon l'équation IV-5.



L'équation IV-5 est, quant à elle, favorisée à son tour grâce à la réduction de Np (V) en Np (IV) par Fe (II) (équation IV-3).

Formation de Pu (IV)

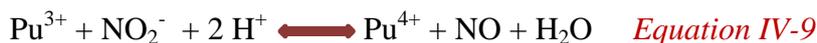
Lors de cette étape de réduction, Pu (IV) et Pu (V) sont réduits en Pu (III) en réagissant avec l'acide ascorbique, équations IV-6 et IV-7 respectivement :



Par ailleurs, les ions sulfamate présents dans l'échantillon permettent d'éliminer les nitrites provenant de l'acide nitrique, équation IV-8. Ainsi, l'oxydation incontrôlée de Pu (III) et Fe (II) en Pu (IV) et en Fe (III) est minimisée (McKibben *et al.*, 1983) :



La deuxième étape de cette procédure d'oxydo-réduction est l'étape d'oxydation de Pu (III) en Pu (IV) avec le nitrite de sodium, NaNO₂ (analyse, VWR) :



Np (IV) reste stable et ne s'oxyde pas dans ces conditions. En effet, la réaction d'oxydation de Np⁴⁺ en NpO₂⁺ est très difficile, car elle nécessite la création d'une liaison Np-O. Cette réaction est tout de même possible dans un milieu nitrite chauffé à plus de 70 °C en présence d'un excès de Fe (III) (Guérin, 2012).

Tableau IV-6 : Potentiels redox standards des couples oxydant/réducteur mis en jeu

Couple	Potentiel redox standard (V/ENH)
Couples redox de Pu et de Np	
PuO₂⁺/Pu⁴⁺	1,17
NpO₂²⁺/NpO₂⁺	1,15
PuO₂²⁺/Pu⁴⁺	1,04
PuO₂²⁺/Pu³⁺	1,02
Pu⁴⁺/Pu³⁺	0,98
NpO₂²⁺/Np⁴⁺	0,94
PuO₂²⁺/PuO²⁺	0,91
NpO₂⁺/Np⁴⁺	0,67
Couples redox des réactifs	
NO₂⁻/NO	1,2
NO₃⁻/NO₂⁻	0,93
Fe³⁺/Fe²⁺	0,77
H₂Asc/Dha	-0,29

Afin d'améliorer les performances de ce protocole et de mieux comprendre le comportement physico-chimique de Pu et de Np, la quantité de réducteur et d'oxydant devant être additionnés aux échantillons sera étudiée. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre V.

3.2- Résines d'extraction

Après l'étape d'ajustement du degré d'oxydation de Pu et de Np, l'échantillon se trouve dans un milieu acide nitrique ($\geq 0,2$ M, milieu dépendant de la résine utilisée) contenant 3,75 g de nitrate d'aluminium introduit sous la forme de nonahydrate, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (analyse, VWR). En effet, Al, en large excès, se complexe les anions indésirables comme les phosphates ce qui permet d'éviter la formation de phosphate d'actinides, insolubles. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ contient une quantité non-négligeable de radionucléides naturels (^{232}Th et ^{238}U), il est donc préalablement purifié. La procédure de purification sera détaillée dans le chapitre V.

Les différentes résines d'extraction étudiées pour la mise en place du protocole final proviennent toutes de chez Triskem int. Les résines sont achetées en grandes quantités, trempées dans HNO_3 0,5 M au moins une demi-heure pour les hydrater avant chaque utilisation et ensuite conditionnées dans des colonnes.

Les volumes indiqués dans la suite du document correspondent aux volumes utilisés lors d'une séparation sur paillasse et non automatisée. Ces volumes sont utilisés avec des colonnes contenant entre 1 et 2 mL de résine avec une granulométrie de 100 - 150 μm et à un débit de solution entre 0,85 et 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Ce débit est fixé grâce à une pompe péristaltique.

Ces résines ont été choisies car elles pourraient permettre de répondre aux critères imposés dans le chapitre III de par la sélectivité qu'elles offrent, de par les solutions éluantes peu concentrées en acide et en sel qu'elles nécessitent et de par les volumes réduits d'éluant qu'elles mettent en œuvre.

La procédure générale utilisée pour la séparation chromatographique est la même quelle que soit la résine utilisée :

- dans un premier temps les radionucléides sont dans un milieu HNO_3 , d'une concentration $\geq 0,2$ M. Ce milieu dépendra de la résine utilisée. Dans ce milieu, les radionucléides sont sous la forme de complexes *nitrate* neutres ou anionique.
- Cette solution (phase mobile) est passée, dans un deuxième temps, à travers la résine (phase stationnaire) préalablement conditionnée en passant ~ 10 mL d'une solution du même milieu que la phase mobile. Les ligands organiques, imprégnés sur le support inerte de la phase stationnaire, réagissent avec les radionucléides d'intérêt qui sont alors retenus *ou extraits*. C'est l'étape de chargement ou de rétention. Les alcalins et les alcalino-terreux sont généralement éliminés lors de cette étape. La force de rétention est quantifiée par le facteur de rétention (k'). Le facteur de rétention

correspond au nombre de volumes morts d'éluant nécessaire pour éluer un élément (Horwitz *et al.*, 1992 ; 1997). Plus ce facteur est grand, plus la rétention est favorable et quantitative.

- Après le rinçage de la phase stationnaire avec ~ 10 mL d'une solution du même milieu que la phase mobile, ~ 20 mL d'un éluant est introduit dans la résine. C'est l'étape d'élution. Afin d'éluer quantitativement un élément, son facteur de rétention dans le milieu d'élution doit être le plus faible possible (inférieur à 10). Les éluants utilisés sont généralement des solutions diluées d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique. L'élution avec des solutions diluées de HCl est possible mais cette alternative a été écartée après quelques essais. En effet, ce milieu induit des interférences supplémentaires lors de la mesure par ICP-MS. Par ailleurs, pour éluer un élément en le complexant avec des ions chlorure, la conversion préalable de la résine avec HCl concentré (> 5 M) est nécessaire. Lors de cette conversion, les complexes *nitrato* sont transformés en complexes *chloro*. Cependant, l'utilisation de HCl concentré dans un protocole automatisé provoque la corrosion prématurée des modules de chromatographie liquide. Dans le cas où le facteur de rétention d'un élément est élevé (supérieur à 100), quelle que soit la concentration en acide nitrique de la phase mobile, l'élution avec des ligands complexants, comme EDTA ou HEDPA, sera donc étudiée.

Afin de mettre en place le protocole de séparation répondant à toutes les contraintes imposées, différentes résines d'extraction seront étudiées. Les résines utilisées et le comportement de chacune d'elles avec les éléments d'intérêt sont présentés ci-après. Les résultats obtenus avec chaque résine ainsi que les protocoles finaux de séparation mis en place sont présentés dans les chapitres V et VI.

3.2.1- Résine TEVA[®]

(Triskem, fiche résine TEVA)

La résine TEVA[®] retient principalement les actinides TEtraVAleents (comme Pu (IV), Np (IV) et Th (IV)) et n'a aucune affinité pour les alcalins et les alcalino-terreux mono et divalents. La rétention de Sr (II) n'est pas favorable sur cette résine (Horwitz *et al.*, 1995).

La molécule active de la résine TEVA[®] qui permet l'extraction de ces actinides est un sel d'ammonium quaternaire appelé Aliquat[®] 336 et dont la formule est représentée figure IV-7.

La nature du support de cette résine n'a pas pu être déterminée.

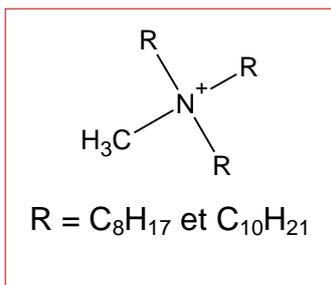


Figure IV-7 : Molécule de l'extractant de la résine TEVA®

L'équilibre supposé d'extraction des actinides tétravalents est le suivant :



Avec : E : Aliquat® 336 et An⁴⁺ : actinide tétravalent

La figure IV-8 présente les facteurs de rétention de différents actinides sur la résine TEVA à en fonction de la concentration en HNO₃.

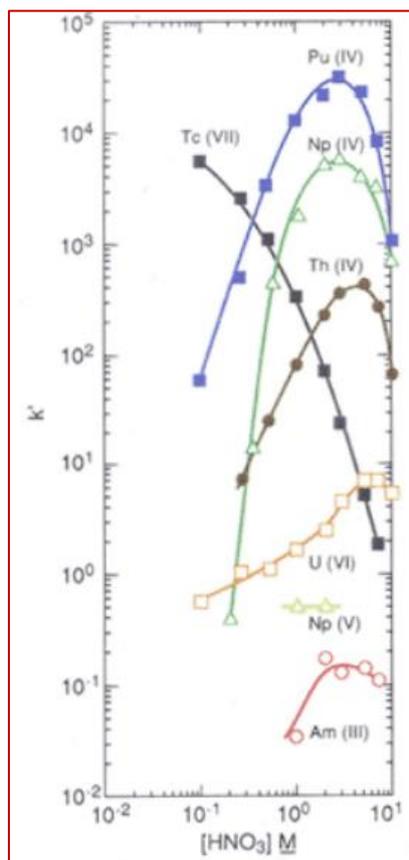


Figure IV-8 : Facteurs de rétention de quelques actinides sur la résine TEVA en fonction de la concentration en HNO₃ (Triskem, fiche résine TEVA)

D'après les facteurs de rétention, la résine TEVA permettrait de sélectivement extraire Pu (IV), Np (IV) et Th (IV) présents dans des solution d'acide nitrique de concentration ≥ 1 M, la rétention maximale étant pour une concentration en HNO₃ de 3 M ([HNO₃] = 3 M). En outre, la résine TEVA ne retiendrait pas les actinides tri et hexavalents. Am (III) et U (VI) ne seraient donc pas retenus (Cm est un analogue chimique de Am, ils auront donc le même comportement). La résine TEVA permettrait donc de séparer Pu (IV) de Am (III) et de U (VI) et d'éviter ainsi les interférences à m/z 239 (²³⁹Pu/¹H²³⁸U) et à m/z 241 (²⁴¹Pu/²⁴¹Am) lors de la mesure par ICP-MS. Cette résine permettrait aussi d'éviter l'interférence à m/z 233 (²³³U/¹H²³²Th) en séparant U (VI) de Th (IV) (²³³U étant le traceur pour la quantification de U). Les facteurs de rétention de Pu (IV), Np (IV) et Th (IV) sur la résine TEVA restent voisins et élevés même dans des solutions diluées de HNO₃ (0,5 M). L'utilisation d'un ligand complexant pour éluer les trois radioéléments ensemble sera envisagée. L'élution simultanée de Pu (IV), Np (IV) et Th (IV) est possible puisque il n'y a pas d'interférence massique entre leurs différents isotopes lors d'une quantification par ICP-MS.

3.2.2- Résine DGA N

(Triskem, fiche résine DGA N)

La forme de la résine DGA utilisée est la forme non-ramifiée ou DGA normale ou encore la N, N, N', N'-tétra-n-octyldiglycolamide (figure IV-9).

La nature du support de cette résine n'a pas pu être déterminée.

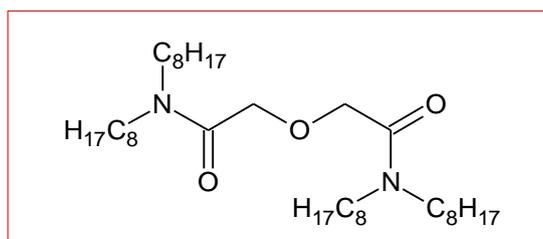


Figure IV-9 : Extractant de la résine DGA normale

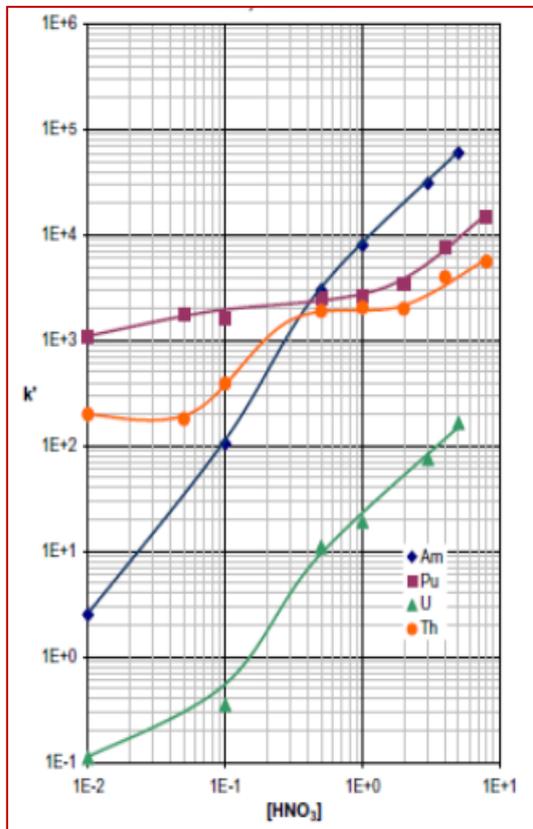
D'après le fournisseur, la résine DGA normale permet d'extraire les actinides tri et tétravalents selon les équilibres suivants :



Avec An : actinide

Les figures IV-10a et IV-10b présentent les facteurs de rétention sur la résine DGA N de quelques actinides et de Sr, Y, Ca et Ba en milieu nitrique.

(a)



(b)

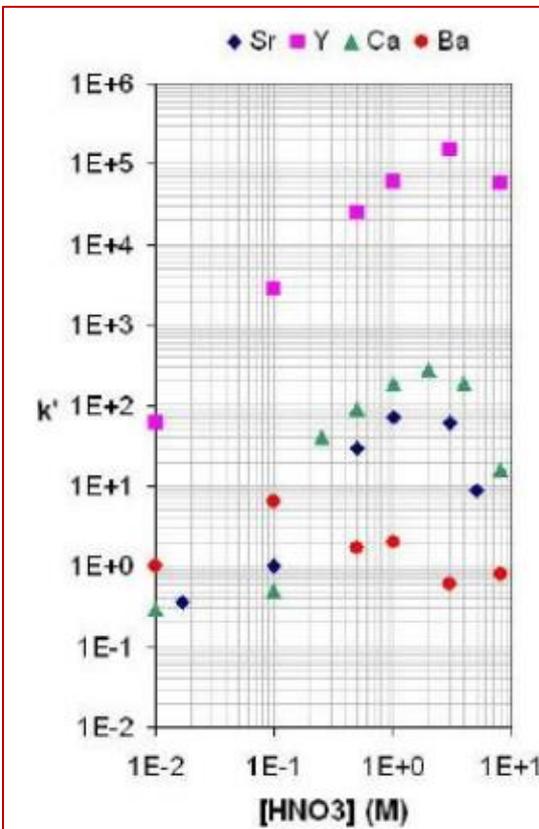


Figure IV-10 : Facteurs de rétention de quelques actinides^(a) et Sr, Y, Ca et Ba^(b) sur la résine DGA en fonction de la concentration en HNO₃ (Triskem, fiche résine DGA N)

Ainsi, la résine DGA normale permettrait d'extraire, avec des facteurs de rétention élevés pour $[HNO_3] > 0,5$ M, Am (III), Th (IV) et Pu (IV) (Np (IV) aura le même comportement que Pu (IV)). Pour $[HNO_3] = 3$ M, U pourrait être quantitativement retenu sur la résine.

Pour $[HNO_3] = 0,01$ M, le facteur de rétention de Am est de 3 et celui de U est de 0,1, ils pourraient donc être élués ensemble à cette molarité et être ainsi séparés de Np, Th et Pu. En effet, les facteurs de rétention de Np, Th et Pu sont élevés quelle que soit la molarité de HNO₃. Ils pourraient donc être élués avec un ligand complexant.

La résine DGA normale pourrait donc permettre de séparer tous les interférents.

Par ailleurs, dans un milieu $[\text{HNO}_3] = 3\text{M}$, Sr (II) est retenu sur la résine avec un facteur de rétention de 100. Sr pourrait ensuite être séparé de Y et élué dans la même fraction que U et Am avec $[\text{HNO}_3] = 0,01\text{ M}$ ou séparément avec $[\text{HNO}_3] = 5\text{-}6\text{ M}$.

Pour $[\text{HNO}_3] = 3\text{M}$, le calcium, très abondant dans certains échantillons de l'environnement, a un facteur de rétention de ~ 400 , ce qui risque de saturer la résine.

3.2.3- Résine TRU

(Triskem, fiche résine TRU)

D'après le fournisseur, la résine TRU a une affinité particulière pour les TRansUraniens. L'extractant de cette résine est l'oxyde d'octylphényl-*N, N*-di-isobutyl carbamoyl phosphine (CMPO) dilué dans du phosphate de tributyle (TBP) (figure IV-11).

La nature du support de cette résine n'a pas pu être déterminée.

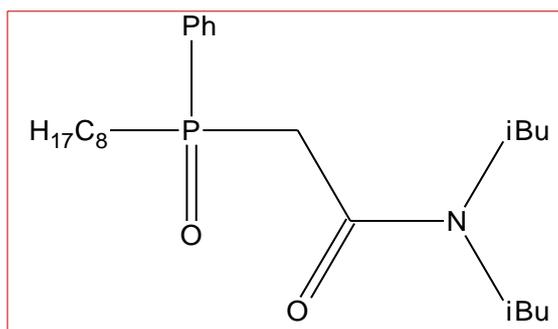


Figure IV-11 : Extractant de la résine TRU

Pour des molarités de $\text{HNO}_3 > 0,1\text{ M}$, la résine TRU pourrait retenir différents éléments tri-, tétra et hexavalents, selon les équilibres supposés suivants (Triskem, fiche résine TRU) :



Avec :

E : extractant de la résine (CMPO) et An : actinide

La figure IV-12 présente les facteurs de rétention de quelques éléments sur la résine TRU en fonction de la concentration en HNO_3 .

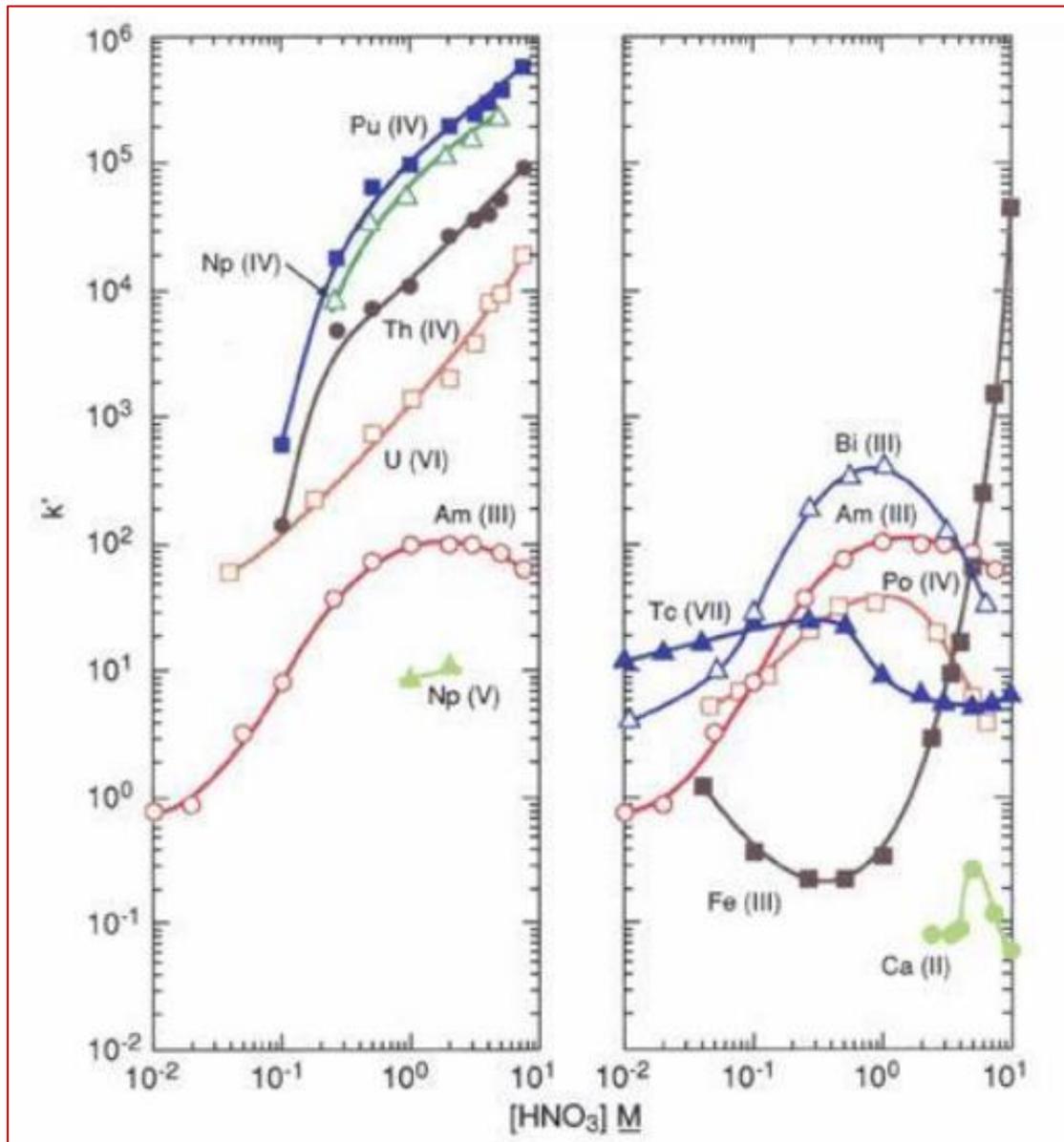


Figure IV-12 : Facteurs de rétention de différents éléments sur la résine TRU en fonction de la concentration en HNO_3 (Triskem, fiche résine TRU)

Pour $[\text{HNO}_3] > 0,1 \text{ M}$, Th (IV), Pu (IV), Np (IV), U (VI) présentent des facteurs de rétention élevés ($k' > 100$) et devraient donc être retenus sur la résine TRU. Le facteur de rétention de Am (III) n'est pas très élevé et augmente avec la concentration en HNO_3 . D'après la figure IV-12, Am (III) pourrait être séparé des autres actinides en l'éluant avec $[\text{HNO}_3] = 0,01 \text{ M}$ (facteur de rétention ~ 1). La séparation de Am et de Pu permet d'éviter l'interférence à m/z 241 lors d'une quantification par ICP-MS.

Comme Th (IV), Pu (IV), Np (IV) et U (VI) sont retenus sur la résine TRU avec des facteurs de rétention élevés quelle que soit la molarité de HNO_3 . Pour les éluer, l'utilisation d'un ligand complexant semble donc nécessaire. Il est très probable qu'un tel ligand complexe les quatre radionucléides et les élue ensemble. L'interférence à m/z 239 et celle à m/z 233 ne pourront donc pas être évitées. Pour y remédier, l'utilisation préalable d'une autre résine est nécessaire pour fixer sélectivement U (VI) mais pas Th (IV), Pu (IV), Np (IV).

Les éléments mono et divalents ne devraient pas être retenus sur la résine TRU, en particulier Sr (II) ne devrait donc pas être retenu.

L'inconvénient de la résine TRU est qu'elle retient Fe (III), abondant dans les échantillons de l'environnement, dans un milieu HNO_3 3 M avec un facteur de rétention d'environ 200 (figure IV-12). La figure IV-13 montre l'influence que pourrait avoir Fe (III) sur la rétention de Am (III) pour $[\text{HNO}_3] = 2 \text{ M}$. D'après cette figure, la réduction de Fe (III) en Fe (II) permettrait de résoudre ce problème puisque Fe (II) n'est pas retenu sur la résine TRU.

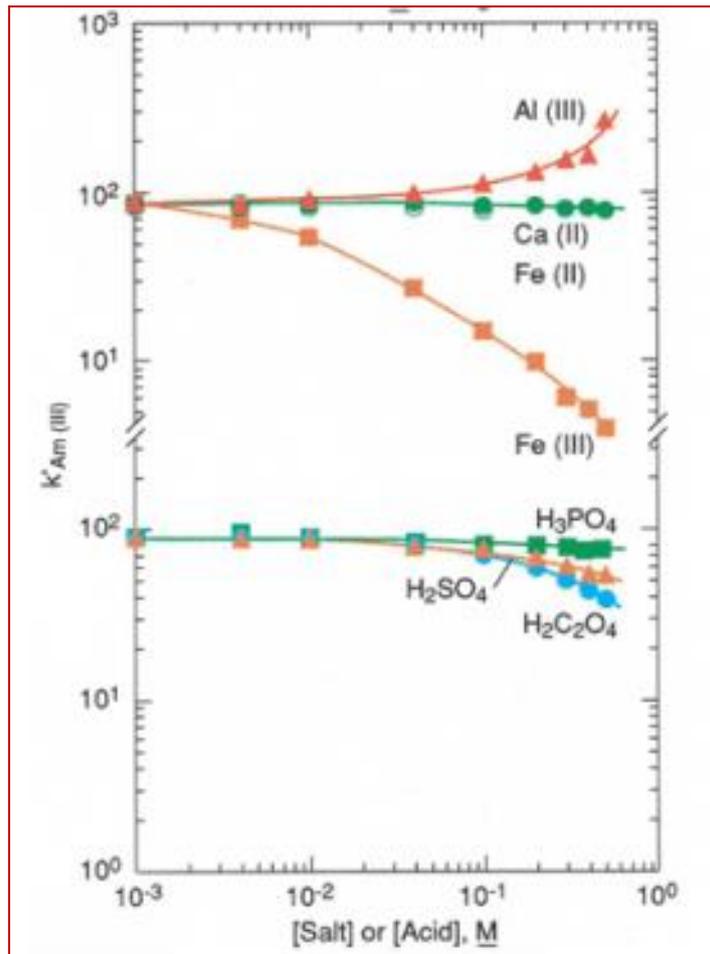


Figure IV-13 : Influence des constituants de la matrice sur la rétention de Am (III) pour $[\text{HNO}_3] = 2 \text{ M}$

3.2.4- Résine Sr

(Triskem, fiche résine Sr)

L'extractant de la résine Sr est un éther 18-couronne-6 (4, 4' (5')-di-t-butylcyclohexano-18-couronne-6) dilué dans l'octanol (figure IV-14).

La nature du support de cette résine n'a pas pu être déterminée.

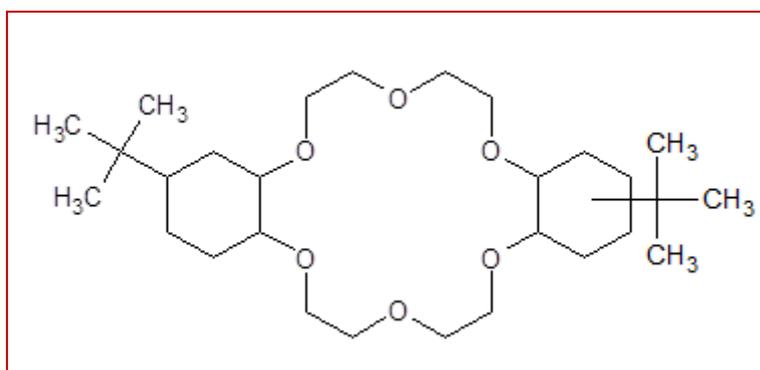


Figure IV-14 : Extractant de la résine Sr

Cette résine a la particularité de séparer efficacement Sr des différents constituants de la matrice avec des facteurs de rétention de ~ 100 pour une molarité de $\text{HNO}_3 > 3 \text{ M}$.

L'équilibre d'extraction est le suivant :



Avec E : extractant de la résine

La figure IV-15 présente les facteurs de rétention de différents éléments sur la résine Sr pour différentes molarités de HNO_3 . D'après cette figure, la résine Sr aurait une affinité très faible pour Ca, analogue chimique de Sr, ce qui serait bénéfique pour la suite de l'analyse. A partir d'une certaine quantité, Ca pourrait tout de même constituer une interférence à la séparation de Sr. En effet, d'après le fournisseur, à partir de 300 mg de Ca pour 2 mL de résine et une molarité en HNO_3 supérieure à 3 M, la résine est saturée avec le calcium et le rendement chimique de séparation de Sr décroît.

Dans le cas d'une quantification de Sr par une mesure nucléaire, les isotopes de Ba, notamment ^{140}Ba , peuvent constituer une interférence énergétique. Ba devrait donc être préalablement séparé de Sr car la résine Sr ne permet pas cette séparation.

Pu (IV) et Np (IV) pourraient être efficacement retenus sur la résine Sr pour une molarité de $\text{HNO}_3 > 3 \text{ M}$ et élués avec des solutions diluées de HNO_3 .

Par ailleurs, U (VI) et Am (III) seraient très faiblement retenus sur la résine Sr. L'utilisation préalable d'une autre résine semble donc nécessaire pour les extraire de la matrice.

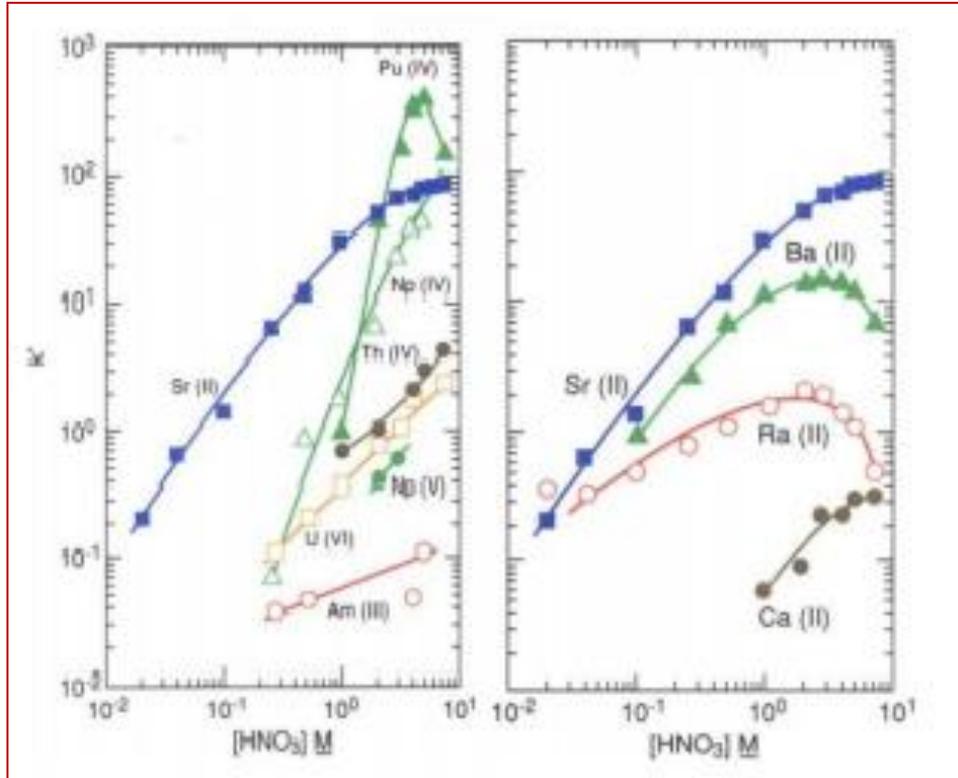


Figure IV-15 : Facteurs de rétention de différents éléments sur la résine Sr en fonction de la concentration en HNO_3 (Triskem, fiche résine Sr)

4- Mesure

Après avoir purifié la matrice et séparé par chromatographie d'extraction les interférents potentiels lors de la mesure par ICP-MS, les fractions d'élution peuvent être mesurées.

Tout au long de la thèse, la technique de mesure la plus utilisée sera l'ICP-MS pour sa rapidité et sa simplicité. Néanmoins, d'autres techniques de mesure seront tout de même utilisées. En effet, dans le cadre de la quantification du radiostrontium, le couplage de la séparation à la mesure par ICP-MS permettrait de diminuer les limites de détection en ^{90}Sr . Cette limite de détection resterait néanmoins élevée.

Par ailleurs, la quantification de ^{89}Sr par ICP-MS n'est pas possible due à sa courte période radioactive. Afin de pouvoir utiliser le protocole mis en place pour la quantification de ^{89}Sr et d'activités de ^{90}Sr plus faibles, la collecte de la fraction d'élution de Sr et sa mesure par

compteur proportionnel à gaz seront étudiées. De plus, quelques mesures par ICP-AES ont été effectuées. Ces mesures ont permis, d'un côté, de quantifier les éléments stables présents dans chaque matrice, de suivre leur évolution tout au long du protocole et de s'assurer de l'élimination de ceux qui constitueraient des interférents. D'un autre côté, l'ICP-AES permet de déterminer les rendements chimiques de Sr en mesurant le strontium stable.

Le développement du protocole de séparation par chromatographie d'extraction sera réalisé sur paillasse (en mode manuel). Lors de cette étape, les fractions d'élution seront récoltées et ensuite mesurées en mode manuel. Une fois le protocole final de séparation mis en place, il sera automatisé et couplé à la mesure par ICP-MS. Les différents paramètres de ce couplage en ligne et de la séparation automatisée seront optimisés avec un plan d'expérience et le protocole sera validé.

4.1- ICP-MS

L'ICP-MS utilisé est un XSeries II (ThermoFisher scientific) (figure IV-16). C'est un ICP-MS quadripolaire. La séparation en masse est donc réalisée grâce à un quadripôle constitué de quatre barres métalliques. Cet ICP-MS est équipé d'un passeur automatique d'échantillons, d'un nébuliseur Mira Mist en PEEK (Burgener Research Inc.), d'une chambre cyclonique, pour améliorer la stabilité, et d'une pompe à vide supplémentaire (option S) ce qui permet d'obtenir un vide plus poussé et de gagner ainsi en sensibilité.



Figure IV-16 : XSeries II (ThermoFisher scientific)

Avant chaque utilisation, l'ICP-MS est étalonné en masse et ses paramètres sont optimisés afin qu'il soit le plus sensible et le plus stable possible. Cette optimisation est effectuée avec

une solution d'uranium enrichi à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, dont le rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ est d'environ 3,16 %.

Après chaque mesure, le système d'introduction de l'ICP-MS est rincé en alternant trois solutions d'acides (tableau IV-7). Ce long rinçage permet de revenir à une ligne de base correcte.

Tableau IV-7 : Procédure de rinçage de l'ICP-MS

Solution de rinçage (1)	HNO ₃ 2 % - HCl 1 % - HF 0,2 % (<i>grade suprapur, VWR</i>)	~ 7 min
Solution de rinçage (2)	HNO ₃ 2 % (<i>grade suprapur, VWR</i>)	~ 7 min
Solution de rinçage (3)	HNO ₃ 2 % (<i>grade ultrapur, VWR</i>)	~ 4 min

Le XSeries II est utilisé à la fois pour les mesures hors ligne et pour les mesures en ligne après la séparation automatisée.

4.1.1- Mesure hors ligne

La mesure hors ligne est effectuée en mode continu. Cela signifie que, lors de la mesure d'un échantillon, le signal obtenu pour chaque radio-isotope est constant au cours du temps.

La même quantité de Tl (étalon interne) est ajoutée à chaque fraction avant la mesure. Le signal obtenu pour ^{205}Tl permet de suivre la stabilité du signal au cours du temps et de vérifier s'il y a un éventuel effet de matrice. L'utilisation du thallium comme étalon interne lors de la mesure des actinides est pertinente car il n'est pas abondant dans les échantillons de l'environnement et qu'il a un potentiel de première ionisation proche de celui des actinides.

Dans le cadre de la mesure hors ligne, les fractions d'élution sont mesurées directement après leur collecte en pied de colonne sur paillasse. En effet, toutes les fractions d'élution ont été sélectionnées de sorte qu'elles soient compatibles avec une mesure par ICP-MS (concentrations < 10 % (m/m) en acide et < 0,2 % (m/m) en sel).

4.1.1.1- Conditions opératoires

Le tableau IV-8 présente les conditions opératoires de l'ICP-MS.

Les différents débits correspondent au débit d'argon du nébuliseur et à deux endroits de la torche (figure IV-17).

Tableau IV-8 : Conditions opératoires de l'ICP-MS

Paramètres de débit d'argon ($L.min^{-1}$)	
Débit de Ar	14
Débit auxiliaire	0,8
Débit du nébuliseur	0,85
Acquisition	
Temps d'intégration par pic (ms)	10 - 30
Temps d'acquisition (s)	31
Balayages	100
Répliques/échantillon	5
Espacement des canaux	1
Autres	
Profondeur d'échantillonnage (mm)	150
Puissance du générateur radiofréquence (W)	1200
Délai de prélèvement (s)	90
Température de la chambre cyclonique ($^{\circ}C$)	4
m/z mesurés	90, 205*, 229, 230, 232 - 244
Cônes	Ni

* m/z 205 est celle de l'isotope majoritaire de Tl, utilisé comme étalon interne

Le « débit de Ar » permet de générer et d'entretenir le plasma. Le « débit auxiliaire » de Ar permet de refroidir le tube central (injecteur) en empêchant le plasma de l'atteindre. Le « débit de Ar du nébuliseur » permet de transporter l'échantillon jusqu'au plasma.

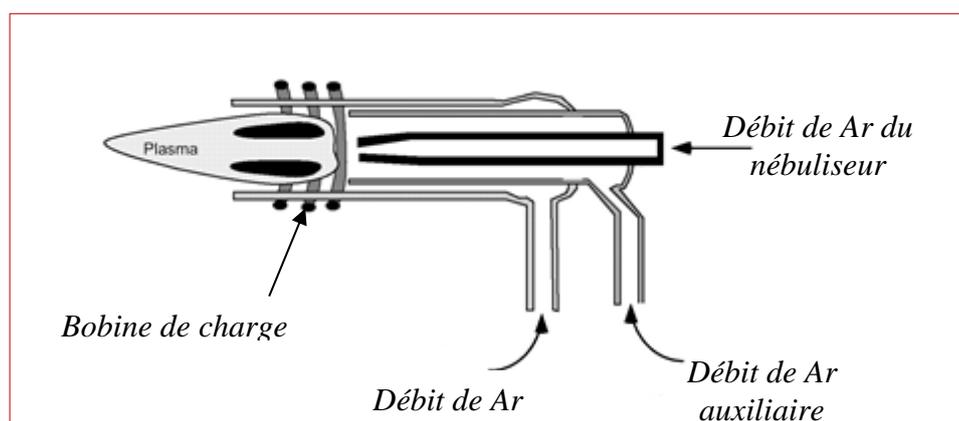


Figure IV-17 : Torche à plasma et débits de Ar

D'après le tableau IV-8, un réplique correspond à 10 ms par isotope (temps d'intégration par pic x 100 balayages).

Pour les isotopes qui ont une abondance isotopique faible (^{90}Sr , ^{230}Th , ^{234}U , ^{236}U , ^{243}Am et ^{244}Cm) un temps d'intégration de 30 ms est défini.

La **profondeur d'échantillonnage** correspond à la distance entre la bobine de charge et le cône. Plus cette distance augmente, plus le temps de séjour des éléments dans le plasma est long et plus le taux d'ionisation est élevé.

La **puissance du générateur** permet de créer un courant de haute fréquence qui traverse la bobine de charge (figure IV-17). Le champ magnétique, créé par le courant électrique, induit des collisions entre les atomes de Ar et les électrons libres, apparus suite à l'ionisation de certains atomes de Ar par le champ magnétique. Ces collisions produisent des ions et d'autres électrons et une réaction en chaîne se met alors en place jusqu'à l'obtention d'un plasma de très haute température (supérieure à 6000 °C).

La **chambre cyclonique** permet d'homogénéiser les gouttelettes de l'aérosol générées par le nébuliseur. Lorsqu'elle est thermorégulée, comme dans le cas de cette étude, la chambre cyclonique permet d'avoir des résultats plus reproductibles et stables à long terme, ainsi qu'un effet mémoire moins important.

4.1.1.2- Méthode de quantification

Différentes méthodes sont utilisées pour quantifier les radionucléides en mode hors ligne.

En effet, la mise en place du protocole avec les échantillons synthétiques et son adaptation aux différents échantillons de l'environnement seront réalisées en quantifiant uniquement les rendements chimiques. Dans ce cas, une quantité connue d'un isotope de chaque élément est ajoutée à l'échantillon avant tout traitement. Le rapport entre la quantité mesurée (M) et la quantité ajoutée (A) de chaque isotope correspond au rendement chimique. Le tableau IV-9 présente les différents isotopes ajoutés selon la nature de l'échantillon.

Tableau IV-9 : Eléments quantifiés et traceurs utilisés

Echantillons synthétiques et eaux (du robinet, de rivière et de mer)							
Eléments	U	Th	Pu	Np	Am	Cm	Sr
Traceurs	^{238}U	^{232}Th	^{239}Pu	^{237}Np	^{243}Am	^{244}Cm	^{88}Sr
Sols et sédiments							
Eléments	U	Th	Pu	Np	Am	Cm	Sr
Traceurs	^{233}U	^{229}Th	^{242}Pu	^{237}Np	^{243}Am	^{244}Cm	^{90}Sr

Lorsque l'échantillon contient une faible quantité des isotopes naturels (^{88}Sr , ^{232}Th et ^{238}U), comme c'est le cas pour les échantillons synthétiques ou les eaux, deux échantillons, avec et sans dopage, sont traités et mesurés. La quantité mesurée (M) correspond alors à la différence entre celle mesurée dans l'échantillon dopé et celle mesurée dans l'échantillon non dopé. L'utilisation d'isotopes naturels permet de minimiser l'utilisation de sources radioactives d'isotopes artificiels.

En revanche, lorsque l'échantillon contient une grande quantité d'isotopes naturels (^{88}Sr , ^{232}Th et ^{238}U) et que le signal est proche de la saturation du détecteur de l'ICP-MS (10^9 coups. s^{-1}), comme c'est le cas des sols, ou dans le cadre de la validation du protocole, la méthode de quantification utilisée est celle de la dilution isotopique. Dans ce cas, l'échantillon est dopé avec une quantité connue d'un isotope artificiel et non présent dans l'échantillon (traceur). Une mesure avant l'ajout du traceur peut quand même être effectuée afin de s'assurer de son absence. Le rapport des signaux obtenus correspondra alors au rapport des concentrations (traceur/inconnu) (IAEA, 2009).

Np et Cm n'ont pas d'autres isotopes que ^{237}Np et ^{244}Cm disponibles à la vente et susceptibles d'être mesurés par ICP-MS. La méthode des ajouts dosés est donc utilisée. Certains laboratoires utilisent ^{242}Pu et ^{243}Am , analogues chimiques de Np et Cm respectivement, pour les quantifier. Mais plusieurs études ont mis en évidence que cette méthode est source d'erreurs (Crabbe *et al.*, 2010 ; Yi *et al.*, 2013).

Contrairement aux échantillons synthétiques et d'eaux, dopés avec ^{239}Pu , les échantillons solides sont dopés avec ^{242}Pu . C'est uniquement dû à l'indisponibilité de la source de ^{242}Pu dans le laboratoire au début de la thèse.

Par souci de radioprotection, ^{244}Cm ne sera pas ajouté pour tous les essais mais uniquement lors de quelques étapes.

Pour les échantillons contenant une grande quantité de ^{88}Sr , comme les sols, ^{90}Sr est ajouté et les rendements sont déterminés grâce à une mesure par compteur proportionnel à gaz.

4.1.2- Mesure en ligne

Lors d'une mesure en ligne, les différentes fractions d'élution sont automatiquement envoyées vers l'ICP-MS et sont mesurées de manière continue dès leur sortie de colonne. Le signal n'est donc pas constant au cours du temps, mais se présente sous la forme de pics chromatographiques. L'acquisition est alors effectuée en mode transitoire. Lors d'une mesure en mode transitoire, l'ICP-MS reste en attente de mesure jusqu'à ce que l'élution débute. A ce

moment, la chromatographie liquide envoie un signal à l'ICP-MS, via la carte « Trigger », qui démarre alors la mesure.

4.1.2.1- Conditions opératoires

Les paramètres qui varient lors d'une mesure en mode transitoire, par rapport à celle en mode continu, sont les temps d'intégration par pic et le débit de Ar.

Le débit de Ar du nébuliseur étant directement lié à celui des solutions d'élution, les débits d'élution et de nébulisation doivent donc être compatibles. En changeant les débits d'élution et de nébulisation, les débits de Ar doivent donc être optimisés afin d'obtenir un signal optimal.

Les temps d'intégration par pic lors d'une mesure en ligne varient entre 10 ms et 180 ms. Ces temps sont plus élevés, pour les isotopes à faible abondance naturelle, par rapport à une mesure hors ligne. En effet, lors d'une mesure en mode transitoire, un seul balayage est effectué afin d'obtenir le maximum de points par pic. La perte de stabilité due à la baisse du nombre de balayages est, en partie, compensée par l'augmentation des temps d'intégration des pics.

Lors de cette étude, des protocoles de séparation employant différents débits seront étudiés et le débit final sera obtenu suite à une optimisation de la séparation avec un plan d'expériences (chapitre V).

4.1.2.2- Méthode de quantification

Les méthodes de quantification utilisées lors d'une mesure hors ligne seront adaptées à la mesure en ligne.

En effet, pour la quantification des rendements chimiques, l'aire de chaque pic (coups) sera convertie en coups.s⁻¹ en la divisant par la durée du pic (s). Ce signal en coups.s⁻¹ correspond à celui qui aurait été obtenu en mesurant en mode continu (hors ligne). Le rendement chimique est donc déterminé en divisant ce signal par celui obtenu pour un témoin, mesuré en mode hors ligne, contenant la quantité connue de chaque isotope ajouté à l'échantillon (Roane *et al.*, 2003).

Lors de la quantification des différents radionucléides dans des échantillons inconnus par dilution isotopique, le rapport des concentrations ($\frac{[\text{traceur}]}{[\text{isotope inconnu}]}$) est égal au rapport des aires des pics ($\frac{\text{aire du pic du traceur}}{\text{aire du pic de l'isotope inconnu}}$). Les bornes des pics doivent être les mêmes pour le traceur et pour l'isotope inconnu.

4.2- Compteur proportionnel à gaz

Le principe de fonctionnement du compteur proportionnel à gaz (CPG) a été détaillé dans le chapitre II. Le CPG utilisé dans le cadre de cette thèse est un IN 20 (Canberra Ind.). Il fonctionne avec un mélange argon/méthane (90/10 %) de haute pureté. L'IN 20 est équipé de deux enceintes comprenant chacune huit détecteurs, placés au-dessus de huit coupelles et un détecteur de garde. Le détecteur de garde permet d'éliminer par anti-coïncidence une partie du rayonnement cosmique.

L'échantillon à compter peut être précipité sur des filtres qui sont placés par la suite dans les coupelles ou directement précipité ou évaporé sur les coupelles. Dans le cadre de cette étude, les échantillons sont précipités sur des filtres, recouverts avec un film autocollant antistatique, puis placés dans les coupelles. Cette technique induit une baisse des rendements de comptage mais permet d'éviter une contamination croisée entre échantillons et de gagner du temps par rapport à une évaporation.

Le compteur utilisé possède un bruit de fond en éléments émetteurs bêta d'environ 0,3 coups/min (cpm). Ce très bas bruit de fond est dû au blindage de 10 cm de plomb, aux détecteurs de garde ainsi qu'à la qualité bas bruit de fond du laboratoire. En effet, le compteur est situé au deuxième sous-sol sous une dalle de béton boré de trois mètres de haut et dans une atmosphère filtrée et ventilée.

Les bruits de fond de l'IN 20 sont déterminés tous les mois.

4.2.1- Méthodologie d'étalonnage

L'étalonnage du compteur proportionnel à gaz est effectué pour ^{89}Sr , pour ^{90}Sr et pour ^{90}Y , séparément. Pour réaliser cet étalonnage, 3 solutions ($[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ M}$) contenant chacune une activité connue soit en ^{89}Sr soit en ^{90}Sr , en équilibre avec ^{90}Y , sont préparées. 10 mg de Sr stable et 10 mg de Y stable, jouant le rôle d'entraîneurs, sont ensuite ajoutés à chaque solution. Le pH de chaque solution est ajusté à 8 avec NH_4OH . L'yttrium est alors précipité sous la forme de $\text{Y}(\text{OH})_2$. Cette étape permet de séparer les descendants ^{89}Y et ^{90}Y de ^{89}Sr et de ^{90}Sr respectivement et d'avoir ainsi le temps exact (heure et minutes) de début de recroissance de ^{90}Y à partir de la désintégration de ^{90}Sr .

Le précipité de ^{89}Y , isotope stable, est éliminé pour ne garder que ^{89}Sr , alors que celui de ^{90}Y est redissous avec quelques gouttes d'acide.

Une nouvelle précipitation est alors réalisée en ajoutant aux trois solutions, contenant chacune soit ^{89}Sr , ^{90}Sr ou ^{90}Y , 6 mL d'une solution saturée d'acide oxalique préalablement préparée

(analyse, VWR). Le pH est alors ajusté pour que les oxalates de Sr et de Y précipitent. Le pH de précipitation de l'oxalate d'yttrium est d'environ 4, celui de précipitation de l'oxalate de Sr sera, quant à lui, déterminé dans le chapitre V. Chaque précipité est filtré sur un filtre préalablement pesé. Le tout est séché, pesé à nouveau et recouvert du film autocollant. La masse du précipité formé permet de déduire le rendement chimique de récupération.

Les filtres sont ensuite placés dans le compteur. Les nombres de coups/s obtenus pour chaque filtre correspondent à l'activité du radiostrontium précipité, pondérée par les rendements chimiques et les rendements de comptage. Chaque rendement de comptage peut alors être déterminé.

Pour chaque étalonnage, les activités ajoutées aux solutions d'acides sont comprises entre 1 Bq et 5 Bq.

L'étalonnage du compteur est réalisé tous les trois mois.

4.2.2- Méthodologie de quantification

Afin de quantifier ^{89}Sr et ^{90}Sr dans des échantillons inconnus, la fraction d'élution (20 mL) de Sr est récupérée après la séparation. 10 mg de Sr stable et 10 mg de Y stable sont ajoutés, quelle que soit la prise d'essai traitée, puis Sr est ensuite séparé de Y. La fraction de Y n'est pas mesurée car, le plus souvent, ^{90}Sr et ^{90}Y ne sont pas à l'équilibre. La quantification de ^{90}Y n'apportera donc aucune indication sur l'activité en ^{90}Sr initialement présente dans l'échantillon.

Une fois Sr séparé de Y, la même procédure que celle pour l'étalonnage est réalisée. La quantité de Sr stable initialement présente dans l'échantillon est négligeable par rapport aux 10 mg ajoutés.

Dans ce cas, la gravimétrie permet de déterminer uniquement le rendement de précipitation lors de l'étape de préparation des filtres. Une mesure de Sr stable dans l'échantillon par ICP-AES avant et après le traitement chimique et la séparation permet de déterminer le rendement chimique global de ces étapes. Cette mesure est réalisée sur une petite aliquote de l'échantillon (1/20).

Les paramètres permettant de déterminer les meilleures conditions dans le cadre de la quantification du radiostrontium par compteur proportionnel à gaz sont la durée et le nombre optimaux des cycles de comptage, le nombre de molécules d'eau dans la formule chimique de l'oxalate de Sr, son pH de précipitation et la méthodologie pour la détermination des activités en ^{89}Sr et en ^{90}Sr . Ces paramètres seront étudiés et les résultats seront présentés dans les chapitres V et VII.

4.3- ICP-AES

L'ICP-AES utilisé est un ICAP 6000i (ThermoFisher scientific). Il permet de mesurer simultanément plusieurs éléments et il est à double visée (radiale et axiale). Le débit de prélèvement de l'échantillon a été réglé à 0,5 mL.min⁻¹ et le débit de Ar à 0,5 L.min⁻¹.

Avant chaque utilisation, les performances de l'ICP-AES sont contrôlées en mesurant une solution contenant 0,5 µg.g⁻¹ de Sr, 5 µg.g⁻¹ de Ca et 1 µg.g⁻¹ de Ni.

La méthode de quantification utilisée est celle de l'étalonnage externe.

Le signal obtenu en ICP-AES correspond à des coups.s⁻¹ obtenus à une longueur d'onde donnée. Lors de la mesure simultanée de plusieurs éléments et afin d'éviter les interférences spectrales, les longueurs d'ondes choisies doivent être éloignées. Le tableau IV-10 présente les éléments mesurés ainsi que les longueurs d'onde sélectionnées pour chaque élément.

Tableau IV-10 : Eléments quantifiés et traceurs utilisés

Elément	Longueur(s) d'onde (nm)	Elément	Longueur(s) d'onde (nm)
Ag	328,068	Mg	279,553 ; 280,27
Al	167,079 ; 185,593 ; 396,152	Mn	257,61 ; 259,373
As	189,042 ; 193,759	Mo	202,03 ; 204,598
B	182,641 ; 249,678 ; 249,773	Na	589,592 ; 818,326
Ba	230,424 ; 233,527 ; 455,403	Nb	309,418 ; 316,34
Be	234,861 ; 313,042	Ni	221,647 ; 230,3
Bi	190,234 ; 190,241	Pb	182,205 ; 216,999 ; 283,306
Ca	183,801 ; 184,006	Rb	780,023
Cd	214,438 ; 226,502	Sb	206,833 ; 217,581 ; 259,805
Co	228,616 ; 238,892 ; 230,786	Se	206,279
Cr	267,716 ; 357,869	Sr	407,771 ; 421,552
Cu	224,7 ; 324,754 ; 327,396	Ti	323,452 ; 334,941 ; 336,121 ; 337,28
Fe	238,204 ; 240,488 ; 259,940	Tl	190,856 ; 351,924
In	303,936 ; 325,609	V	292,402 ; 309,311
K	766,49	Y	324,228 ; 371,030
Li	460,286	Zn	202,548 ; 206,2 ; 213,856
		Zr	339,198 ; 343,823

5- Couplage en ligne de la chromatographie d'extraction avec l'ICP-MS

Le protocole de séparation mis en place dans le cadre du présent travail comporte plusieurs colonnes chromatographiques. Ces colonnes doivent pouvoir être placées en série ou en parallèle, selon l'étape de la séparation en cours. Sur le marché, aucun modèle de chromatographie liquide, prêt à l'utilisation, ne permet d'assembler un tel nombre de colonnes ou une telle souplesse. Afin d'automatiser la séparation et de la coupler à la mesure, un module de chromatographie liquide (ICS 5000, ThermoFisher scientific) sera donc adapté aux besoins.

La figure IV-18 présente le système développé.

Ce système, présenté ci-après, est composé d'un passeur d'échantillons grand volume connecté à une pompe péristaltique, de deux pompes à gradient quaternaires, et d'une chromatographie liquide contenant les colonnes de séparation et les différentes vannes. Cette chromatographie est directement connectée à l'ICP-MS.

La majeure partie des composants du module de la chromatographie et des pompes sont en PEEK, polymère résistant aux acides. Cependant, une attention particulière doit tout de même être portée, lors de la mise en place du protocole, aux différentes concentrations en acides afin de protéger le plus possible les pièces du montage des effets de corrosion.



Figure IV-18 : Système de chromatographie liquide connecté à l'ICP-MS

5.1- Passeur d'échantillons et pompe péristaltique

Le système automatisé est équipé d'un passeur d'échantillons grand volume entièrement en PEEK (AS-HV, ThermoFisher scientific).

Le AS-HV peut en effet prélever des volumes d'échantillons jusqu'à 250 mL. Dans le cadre de cette étude, les échantillons sont préparés dans des flacons de centrifugation de 50 mL. L'AS-HV peut contenir 63 flacons de ce type.

Le passeur est relié à une pompe péristaltique à 8 positions (IPC-N, Ismatec®). Cette pompe est pilotée par le passeur et elle ne se met en marche que lors du prélèvement de l'échantillon.

5.2- Colonnes

L'échantillon est ensuite dirigé vers les colonnes de chromatographie. Les colonnes choisies pour la mise en place de la séparation automatisée (Phenomenex®, Inc.) sont vendues vides, ceci permet d'avoir la possibilité de les remplir avec les résines d'extraction choisies et d'adapter ainsi ces résines à une séparation automatisée. Ces colonnes sont en PEEK afin de résister aux acides.

Ces colonnes ont un diamètre interne de 4,6 mm et des longueurs de 30, 50 et 100 mm (figure IV-19). Les longueurs des colonnes sont choisies pour que la quantité de résine qu'elles contiennent soit en accord avec celle utilisée lors d'une séparation non automatisée ainsi qu'avec les quantités utilisées dans la littérature (Larivière *et al.*, 2010 ; 2008). En effet, les volumes de résine contenus dans les colonnes de 30, 50 et 100 mm de longueurs sont de 0,5, 0,85 et 1,7 mL respectivement, contre des volumes de résine lors d'une séparation non automatisée entre 1 et 2 mL.

L'influence des différentes longueurs de colonnes sur la séparation est étudiée et les résultats sont présentés dans le chapitre V.

Les colonnes sont remplies manuellement avec des quantités préalablement pesées de résine grâce à une pompe à vide équipée d'un raccord spécialement conçu pour s'adapter aux colonnes. Afin de faciliter ce remplissage, les résines ont été dispersées dans HNO₃ 0,5 M et l'orifice du raccord de la colonne (entouré en rouge sur la figure IV-19) a été élargi.



Figure IV-19 : Colonne en PEEK (4,6 x 50 mm)

5.3- Système de chromatographie liquide

Le système de chromatographie liquide est composé d'un module contenant les vannes et de deux pompes à gradient quaternaires (4 solutions).

5.3.1- Les vannes

Les vannes permettent de diriger les solutions à travers le montage. Celles-ci sont pilotées par le logiciel de la chromatographie, ce qui permet d'automatiser toutes les étapes de la séparation jusqu'à la mesure.

Afin de pouvoir automatiser le protocole de séparation mis en place sur paillasse, le nombre maximal de vannes pouvant être contenus dans le module de chromatographie sera installé. La figure IV-20 présente les différentes vannes utilisées ainsi que leur fonctionnement.

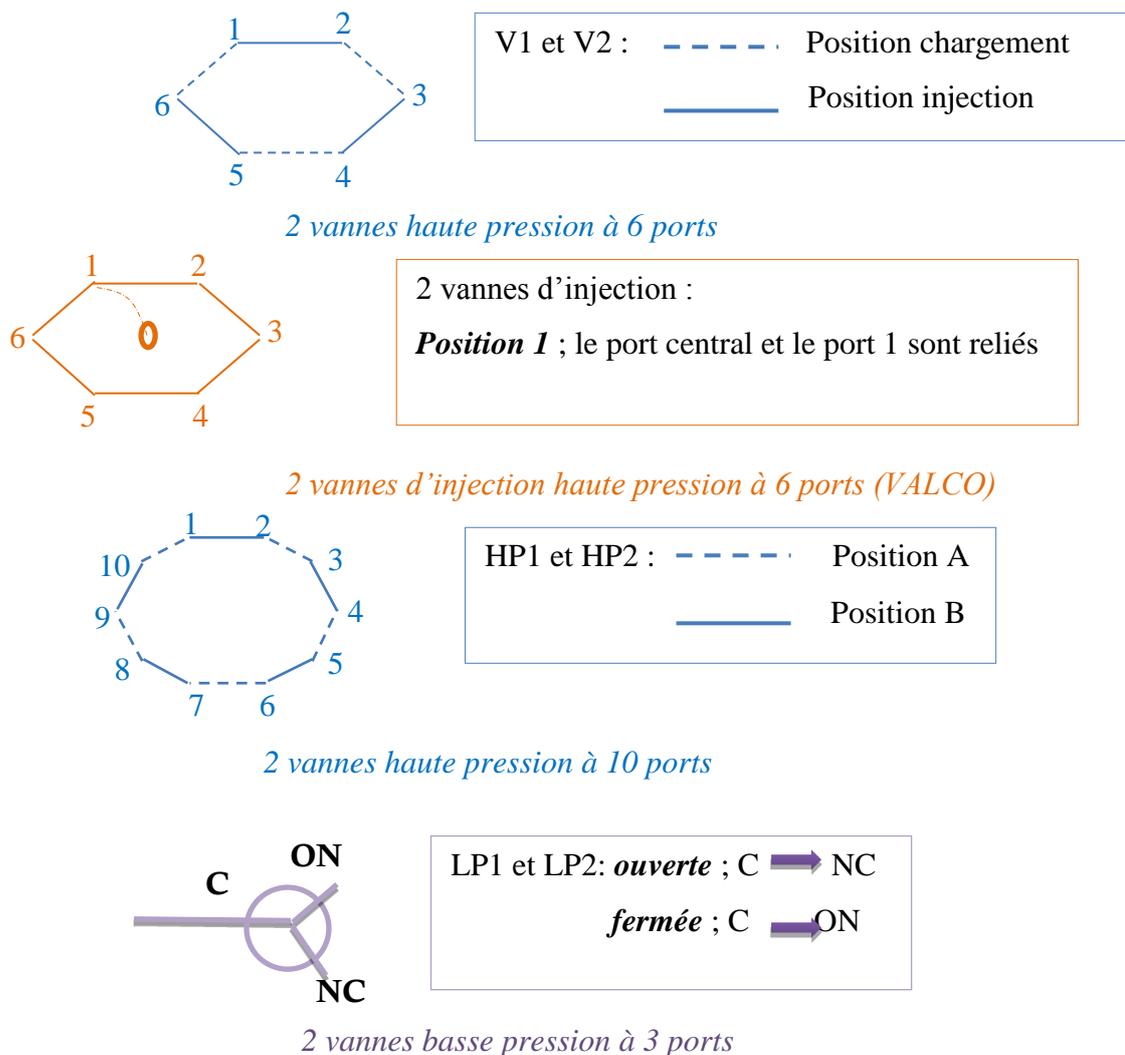


Figure IV-20 : Vannes utilisées et fonctionnement

- les 2 vannes haute pression à 6 ports peuvent avoir deux positions différentes. En position de chargement, les ports 2, 4 et 6 sont reliés respectivement aux ports 3, 5 et 1. En faisant basculer la vanne en position injection, ces ports ne sont plus reliés et les ports 1, 3 et 5 se connectent respectivement aux ports 2, 4 et 6 ;
- les deux vannes d'injection à haute pression possèdent six ports ainsi qu'un port central. Lorsque les solutions arrivent vers le port central, on peut avoir six sorties différentes et lorsque les solutions arrivent vers l'un des six ports, on a alors une seule sortie (port central). Ces vannes sont dépendantes l'une de l'autre et peuvent avoir 6 positions différentes ;
- les 2 vannes haute pression à 10 ports peuvent également avoir deux positions différentes, la position A et la position B. Lorsque ces vannes sont en position A, les ports 2, 4, 6, 8 et 10 sont reliés respectivement aux ports 3, 5, 7, 9 et 1. Lorsque ces vannes sont en position B, les ports 1, 3, 5, 7 et 9 sont reliés respectivement aux ports 2, 4, 6, 8 et 10 ;
- les 2 vannes basse pression à 3 ports peuvent avoir deux positions différentes. Lorsque ces vannes sont en position ouverte « ouverte », le port C est relié au port NC alors qu'en position fermée « fermée », le port C est relié au port ON. Ces vannes basse pression ne peuvent être placées qu'après les colonnes afin d'éviter de les exposer à la contre-pression, parfois élevée.

Les vannes haute pression résistent à des pressions élevées, jusqu'à 41 MPa, alors que les vannes basse pression ne tolèrent que des pressions ~ 10 fois inférieures.

Un module optionnel « automation » a été ajouté à la chromatographie, ce module peut accueillir jusqu'à deux vannes haute pression ainsi que deux vannes basse pression. Deux vannes d'injection « vannes valco » ont également été ajoutées et placées à l'extérieur du module de chromatographie. Ce nombre limité de vannes pouvant être installées a imposé le schéma de la séparation automatisée mis en place. Le protocole de cette séparation, développé sur paillasse, sera automatisé en respectant cette contrainte.

Le schéma final de la séparation automatisée sera détaillé dans le chapitre VII.

5.3.2- Pompes

Les deux pompes utilisées font partie du système de chromatographie liquide ICS 5000 (ThermoFisher scientific) et elles sont quaternaires. Ainsi, elles peuvent contenir jusqu'à quatre solutions chacune. Par ailleurs, ces pompes sont à gradient. Elles offrent donc la

possibilité d'avoir des mélanges, isocratiques ou suivant des rampes de concentrations, de deux, de trois ou de quatre solutions.

Les pompes à gradient quaternaires utilisées permettent d'avoir des débits de 0,001 à 10 mL.min⁻¹ et elles résistent à des contre-pressions élevées, jusqu'à 41 MPa.

Les deux pompes fonctionnent de façon indépendante.

5.3.3- Tubulure et raccords

La totalité des raccords et de la tubulure utilisés, pour relier les vannes et les colonnes, sont également en PEEK.

Contrairement aux pompes et aux vannes à haute pression qui peuvent résister à des contre-pressions de 41 MPa, les raccords commencent à fuir à partir de ~ 30 MPa. Afin d'éviter ces fuites, la pression maximale imposée dans le système est de 20 MPa. Si une pression supérieure est détectée, la séquence est automatiquement arrêtée.

5.4- Interface informatique

Les différents modules installés pour l'automatisation de la séparation sont pilotés par le logiciel Chromeleon[®] (ThermoFisher scientific). Lors de la thèse, la version 6.8 est utilisée.

Chromeleon[®] offre la possibilité d'écrire un scénario qui rassemble toutes les commandes qui gèrent la séparation automatisée. En effet, les commandes inscrites dans le scénario permettent de gérer le prélèvement et le volume de l'échantillon, les débits et la composition des éluants, les basculements des vannes, la durée de chaque étape ainsi que le déclenchement de la mesure par ICP-MS.

Le logiciel de l'ICP-MS (PlasmaLab, ThermoFisher scientific), quant à lui, gère la durée de la mesure, définit les isotopes à mesurer, rend les résultats (sous la forme de résultats numériques et de chromatogrammes) et permet leur interprétation.

Avant l'automatisation de l'étape de séparation et son couplage à la mesure, le protocole répondant à toutes les contraintes doit être mis en place.

Chapitre V

*Mise en place du protocole
avec des échantillons
synthétiques*

Dans ce chapitre la méthodologie adoptée pour la mise en place du protocole sera détaillée. Cette mise en place sera réalisée avec des échantillons synthétiques.

Dans un premier temps, les protocoles de fixation du degré d'oxydation de Np et de celui de Pu et de séparation seront mis en place.

Dans un second temps, la séparation sera totalement automatisée et optimisée avec un plan d'expériences.

Enfin, la méthodologie de quantification du radiostrontium par compteur proportionnel à gaz sera définie et les premiers résultats obtenus seront présentés.

1- Sélection des résines et fixation des degrés d'oxydation

La méthode la plus commune pour différencier des degrés d'oxydation est la spectroscopie UV-VIS. En revanche, cette méthode nécessite des solutions avec des concentrations élevées en éléments d'intérêt, ce qui n'est pas compatible avec les objectifs de notre étude (DiPrete *et al.*, 2009 ; Capdevila, 1992).

En effet, Pu et Np sont présents dans l'environnement à l'état de traces. Dans le cas d'un accident nucléaire, ces concentrations seront plus élevées mais demeureront trop basses pour une éventuelle spéciation par UV-VIS. La gamme de concentrations étudiée en Np et en Pu rend donc la spéciation de ces deux radionucléides extrêmement complexe.

Lors de cette thèse, la stratégie adoptée pour connaître la spéciation de Np et de Pu consiste en l'étude de leur fixation sur différentes résines d'extraction. Les étapes de sélection des résines et de fixation des degrés d'oxydation ont donc été menées conjointement.

Cette stratégie a été inspirée par les travaux de DiPrete *et al.* sur la spéciation de Np en utilisant la résine d'extraction TRU. En effet, l'extractant de la résine TRU, l'oxyde d'octylphényl-*N,N*-di-isobutyl carbamoyl phosphine (CMPO), dilué dans du phosphate de tributyle (TBP), a une forte affinité pour Np (IV) et pour Np(VI). Par contre, cet extractant n'a aucune affinité pour Np (V). La résine TRU permettrait donc de quantifier le pourcentage de Np (V) présent dans l'échantillon (DiPrete *et al.*, 2009).

Cette stratégie a été appliquée à Np et à Pu afin de pouvoir comprendre le comportement physico-chimique de ces deux éléments et définir ainsi le protocole d'oxydo-réduction répondant au mieux aux contraintes d'efficacité et de rapidité. En parallèle, le comportement des autres éléments sur ces résines d'extraction a été étudié en dopant les échantillons

synthétiques avec un isotope de chaque élément. Les quantités ajoutées dans chaque échantillon sont présentées dans le tableau V-1.

Tableau V-1 : Quantité de chaque isotope par échantillon synthétique (10 mL)

Isotopes	échantillons synthétiques					
	^{238}U	^{232}Th	^{239}Pu	^{237}Np	^{243}Am	^{88}Sr
masses ajoutées (μg)	8,04	19,7	$1,09 \times 10^{-4}$	$2,31 \times 10^{-3}$	$1,04 \times 10^{-4}$	50

1.1- Résine TRU

L'extractant de la résine TRU a une affinité pour les éléments tri, tétra et hexavalents. Pu (III) et Pu (IV) ainsi que Np (IV) et Np (VI) seraient donc retenus sur cette résine.

Les échantillons synthétiques utilisés lors des différents essais effectués avec cette résine sont des solutions de 10 mL de HNO_3 0,2 M / 1 M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et les différents isotopes. Cette molarité d'acide nitrique a été définie grâce à une étude précédente sur la séparation de U et de Th avec la résine TRU. Cette étude a mis en évidence qu'une concentration en HNO_3 plus élevée lors de l'étape de fixation augmente le risque de saturation de la résine avec Fe (III) et ne permet pas une récupération quantitative en Th (figure V-1) (Habibi, 2012).

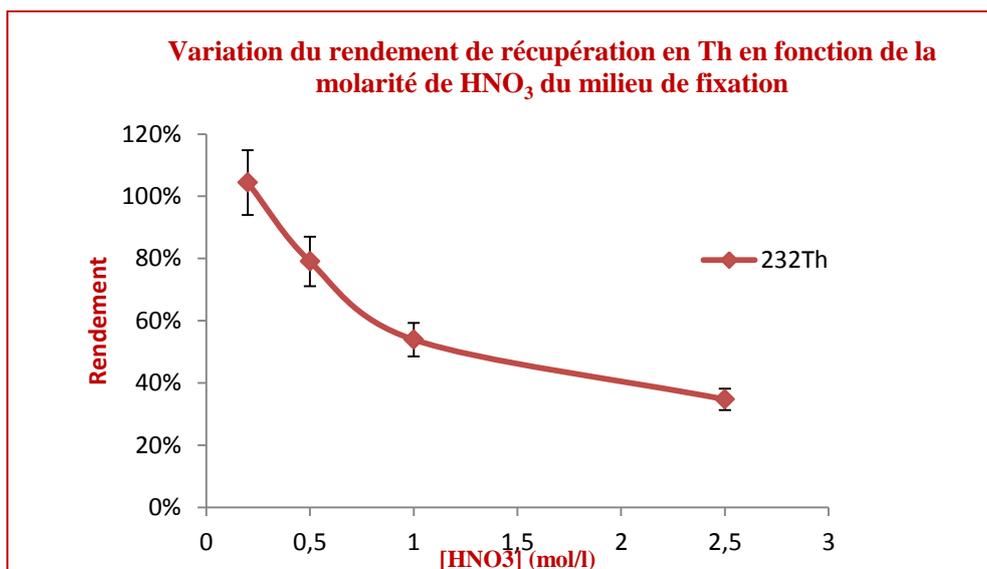


Figure V-1 : Influence de $[\text{HNO}_3]$ du milieu de fixation sur la résine TRU sur les rendements de récupération en Th (Habibi, 2012)

Par ailleurs, Al ajouté à l'échantillon forme un complexe avec les ions phosphate, présents dans les échantillons de l'environnement, et permet ainsi d'éviter la formation de complexes insolubles de phosphates d'actinides. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a été ajouté aux échantillons synthétiques, ne contenant pas d'ion phosphates, afin d'avoir les mêmes conditions de séparation que lors de l'analyse d'échantillons de l'environnement.

Le tableau V-2 présente les facteurs de rétention sur la résine TRU, donnés par Triskem, de quelques éléments dans un milieu HNO_3 0,2 M. D'après ces facteurs de rétention, Np (IV) et Pu (IV) sont fixés sur la résine TRU dans les conditions opératoires citées plus haut.

Tableau V-2 : Facteurs de rétention de quelques éléments sur la résine TRU pour HNO_3 0,2M

Eléments	Np (IV)	Pu (IV)	Th (IV)	U (VI)	Am (III)
Facteurs de rétention (k')	10000	20000	7000	200	20

Dans un premier temps, les résultats relatifs à la fixation de Np et de Pu sur la résine TRU seront présentés et discutés. Ces résultats permettront de confirmer le protocole d'oxydo-réduction grâce à la spéciation de ces deux éléments avec la résine TRU.

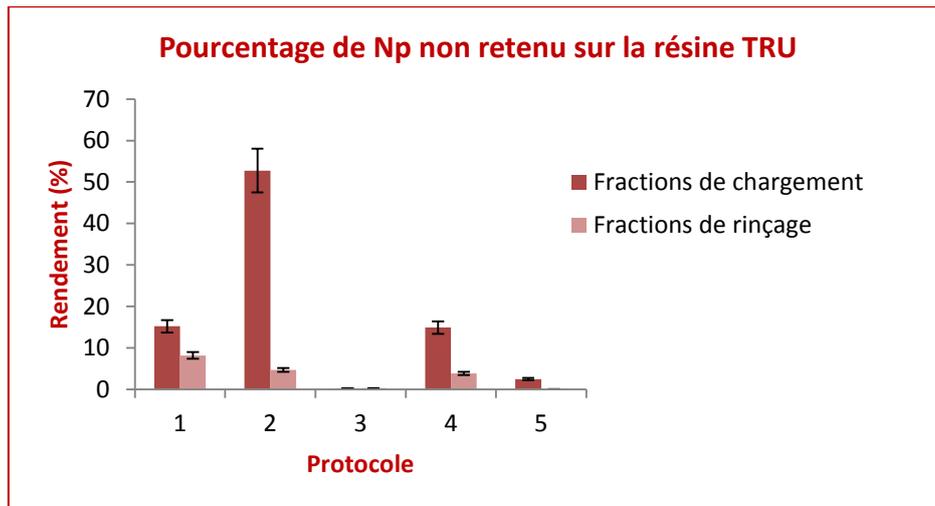
Dans un second temps, les résultats qui ont été obtenus pour la fixation et l'élution, avec différents éluants, de Sr, Th, Np, U, Pu et Am seront présentés.

1.1.1- Choix du protocole d'oxydo-réduction de Np et de Pu

D'après la littérature, dans HNO_3 0,2 M, Np (IV), Np (VI), Pu (III) et Pu (IV) doivent être retenus sur la résine TRU. Les figures V-2a et V-2b présentent les pourcentages de Np et de Pu non retenus sur la résine TRU. Ces pourcentages correspondent aux fractions de Np (V) et de Pu (V) dans l'échantillon.

Les résultats présentés correspondent aux moyennes de deux répliques.

a)



b)

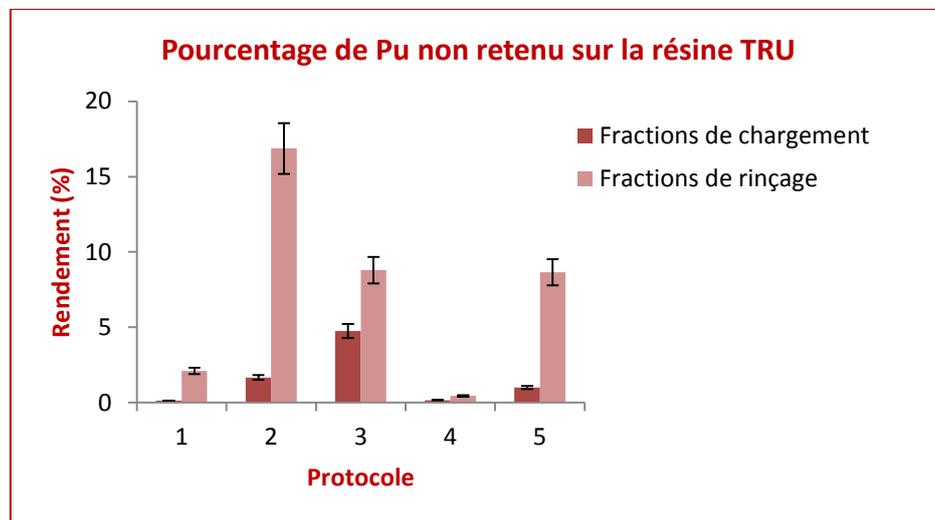


Figure V-2 : Pourcentage de (a) Np et de (b) Pu non retenu sur la résine TRU

Avec :

- (1) Échantillon synthétique (HNO_3 0,2 M + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1 M)
- (2) Échantillon synthétique + acide ascorbique
- (3) Échantillon synthétique + acide ascorbique + sulfamate de Fer (II)
- (4) Échantillon synthétique + sulfamate de Fer (II)
- (5) Échantillon synthétique + acide ascorbique + sulfamate de Fer (II) + nitrite de sodium

Les résultats présentés dans la figure V-2 permettent de déduire que les fractions de Np (V) et de Pu (V) présentes dans les échantillons synthétiques (1) sont respectivement égales à 15 % et 0,1 %.

En ajoutant 0,2 g d'acide ascorbique à l'échantillon synthétique (2), le pourcentage de Np (V) et de Pu (V) augmente (50 % de Np (V) et 2 % de Pu (V)). L'échantillon est chargé sur la colonne contenant la résine TRU quelques minutes après le début de la réaction.

L'acide ascorbique n'est pas un puissant réducteur ($E^\circ_{(Dha/H2Asc)} = -0,29$ V/ENH), il réduit donc une grande partie de Np (VI) en Np (V) ($E^\circ = 1,15$ V/ENH) mais ne réduit pas Np (V) en Np (IV) ($E^\circ = 0,67$ V/ENH). De la même manière, l'acide ascorbique réduit la majeure partie de Pu (V) en Pu (IV) ($E^\circ = 1,15$ V/ENH). Un réducteur plus puissant est donc nécessaire.

Dans l'échantillon synthétique (3), 0,2 g d'acide ascorbique, 20 mg de Fe (III), sous la forme de $FeCl_3$ 2,75 % (m/m), ainsi que 0,1 g d'acide sulfamique ont été ajoutés. Fe (III) sera réduit en Fe (II) ($E^\circ = 0,77$ V/ENH) en présence d'acide ascorbique. Fe (II) est stabilisé sous la forme de sulfamate de Fe (II) et réduit alors Np (V) en Np (IV). La totalité de Np présent dans l'échantillon est alors sous la forme de Np (IV), pouvant être fixé sur la résine TRU.

L'échantillon synthétique (4) contient 20 mg de Fe (III) ainsi que 0,1 g d'acide sulfamique. Les mêmes résultats que pour l'expérience (1) ont été obtenus. En effet, en l'absence d'acide ascorbique, Fe reste sous la forme de Fe (III) et aucune réaction de réduction ne se produit.

En ajoutant le nitrite de sodium à l'échantillon (3), des résultats comparables sont obtenus. En effet, $NaNO_2$ oxyde Pu (III) en Pu (IV). Cette étape d'oxydation n'est pas visible avec cette technique de spéciation employant la résine TRU car cette résine a une affinité pour Pu (III) et pour Pu (IV). Le pourcentage de Pu retenu sur la résine est donc inchangé, bien qu'après l'ajout de nitrite de sodium Pu n'est plus sous la forme de Pu (III) mais Pu (IV).

Pu (III) aurait un comportement comparable à celui de Am (III) avec la résine TRU, leur séparation pour éviter l'interférence majeure à m/z 241 ne serait donc pas possible.

1.1.2- Comportements des éléments étudiés sur la résine TRU

Afin d'étudier le comportement des différents éléments d'intérêt sur la résine TRU, plusieurs essais ont été réalisés avec les conditions d'oxydo-réduction (3) et (5).

Les objectifs de ces essais sont multiples. En effet, la comparaison des protocoles d'oxydo-réduction (3) et (5) permettra de déterminer si le comportement de Pu (III) sur la résine TRU est semblable à celui de Am (III). Par ailleurs, ces essais permettront de comprendre le comportement de chaque élément sur cette résine.

Le tableau V-3 présente les résultats qui ont été obtenus pour les différents essais effectués. Ces essais consistent en l'étude de l'éluion des différents éléments de la résine TRU, tout en séparant les interférents, avec différents milieux.

Sr (II) n'est pas fixé sur la résine TRU.

Dans un premier temps, l'élution de Am (III) a été étudiée. En effet, comme précisé dans le chapitre IV, Am est retenu avec des facteurs de rétention bas sur cette résine dans un milieu nitrique dilué. Le premier milieu d'élution étudié a donc été HNO₃ 0,05 M. Dans ce milieu, Am est élué quantitativement de la résine TRU (80 %) et il est séparé de tous les éléments sauf de Pu (III). Afin de séparer Am de Pu, ce dernier doit donc être sous la forme Pu (IV). Dans le cadre de la thèse, l'utilisation du protocole d'oxydo-réduction (5) est donc plus judicieuse. Ainsi Am pourra être élué seul avec HNO₃ 0,05 M.

Par ailleurs, U (VI), Th (IV), Pu (IV) et Np (IV) ont des comportements semblables sur la résine TRU, dans des solutions avec différentes concentrations en HNO₃ et en HCl. En outre, l'élution de ces quatre éléments avec HNO₃ ne serait pas possible à cause de leurs facteurs de rétention très élevés dans ces milieux.

Dans un second temps, l'élution de U (VI), Th (IV), Pu (IV) et Np (IV) avec HCl 0,8 M a été testée. Cette élution est réalisée après la conversion des complexes *nitrato* retenus sur la résine en complexes *chloro* avec 10 mL HCl 9 M. Dans ce cas, la totalité de Th (IV) est éluée alors que seulement 70 % de Np (IV) et 65 % de Pu (IV) ont été élués. U (VI) n'est pas élué avec HCl 0,8 M.

Par ailleurs, différents ligands complexants, ayant une affinité pour les actinides, ont été étudiés pour l'élution sélective de U (VI), Th (IV), Pu (IV) et Np (IV) (tableau V-3). L'objectif de l'étude de ces différents ligands complexants est d'éviter les interférences en séparant U (VI) de Th (IV), Pu (IV) et Np (IV). En effet, ces ligands complexent les actinides, dans un milieu acide, avec des constantes de stabilité différentes. La différence entre ces constantes de stabilité et que l'écart entre les facteurs de rétention des éléments tétra et hexavalents sur la résine TRU ont été exploités afin de pouvoir quantitativement séparer les interférents.

Nash a classé les constantes de stabilité des complexes actinides/ligands comme suit : $K_{\text{oxalate}} < K_{\text{EDTA}} < K_{\text{HEDPA}}$ (Nash, 1997).

D'après les expériences réalisées lors de la thèse (tableau V-3), l'écart entre les constantes de stabilité des actinides complexés par les différents ligands ne permet pas de séparer sélectivement U (VI) des actinides tétravalents. En effet, la totalité de ces actinides, tétra et hexavalents, est éluée avec les ions oxalate et HEDPA. Ces résultats mettent en évidence que les constantes de complexation des actinides avec ces ligands sont supérieures à celles avec le groupement fonctionnel de la résine TRU.

Chapitre V : Mise en place du protocole avec des échantillons synthétiques

Tableau V-3 : Rendements de récupération de chaque élément en fonction du milieu d'élution de la résine TRU (20 mL), pour un milieu de rétention $[HNO_3] = 0,2 M$

	Rendements de récupération ($n = 6$)				
	HNO₃ 0,05 M	HCl 0,8 M	Oxalate d'ammonium 0,1 M	EDTA 0,02 M	HEDPA 0,05 M
Th (IV)	0 %	100 %	92 %	-	80 %
U (VI)	0 %	0 %	81 %	-	80 %
Np (IV)	0 %	70 %	90 %	-	80 %
Am (III)	80 %	20 %	0 %	-	98 %
Pu (III)	60 %	55 %	0 %	-	1 %
Pu (IV)	0 %	65 %	89 %	-	80 %
Sr (II)	Rétention nulle sur la résine TRU				

Les fractions d'élution des actinides avec EDTA n'ont pas pu être mesurées à cause de la précipitation de EDTA en pH acide (Nash, 1997). De plus la mesure par ICP-MS de Np dans une solution de EDTA 0,02 M a mis en évidence un effet de matrice qui se traduit par une baisse du signal d'environ 35 % par rapport à une mesure dans un milieu HNO₃ 0,2 M (figure V-3).

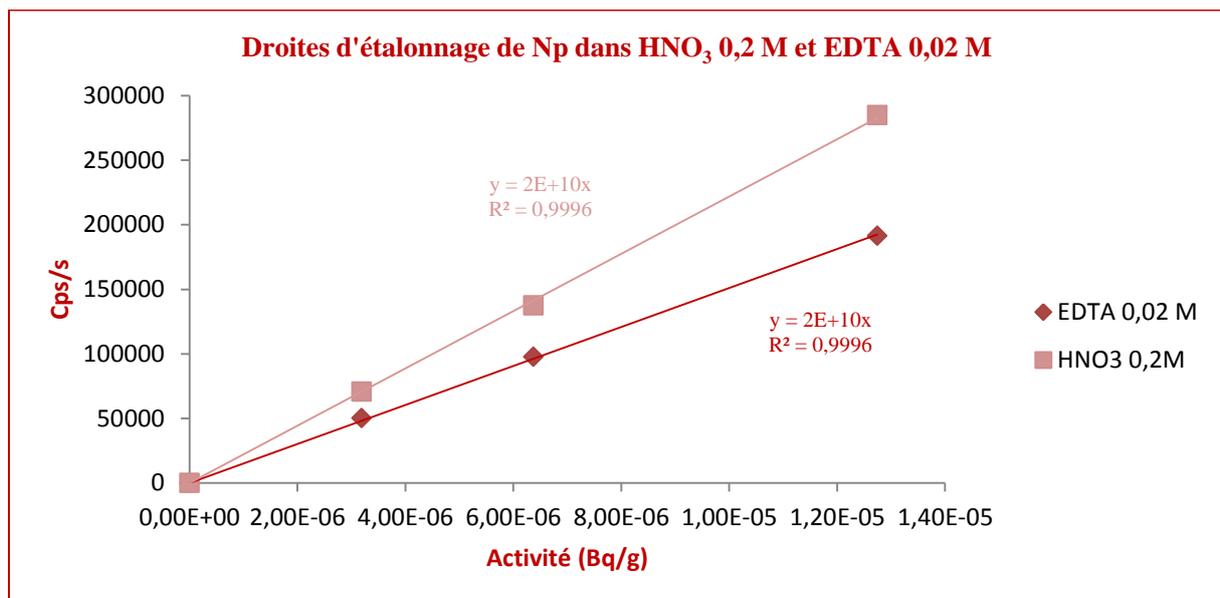


Figure V-3 : Droites d'étalonnage de Np mesuré par ICP-MS dans HNO₃ 0,2 M et EDTA 0,02 M

La résine TRU ne retient donc pas la totalité des éléments étudiés (Sr (II) n'est pas retenu). Le passage de l'échantillon sur la résine Sr, afin de retenir Sr (II), après la résine TRU ne peut pas être envisagé. En effet, le facteur de rétention de Sr (II) sur la résine Sr dans un milieu HNO_3 0,2 M est ~ 3 , la fixation ne sera donc pas quantitative. De plus, à cette molarité de HNO_3 , la fixation de Am (III) est fragilisée ($k' \sim 10$) et risque de l'être encore plus lors de l'analyse d'échantillons de l'environnement.

Par ailleurs, cette résine ne permet pas la séparation de tous les interférents. En effet, si Pu est sous la forme Pu (III), il se comporte comme Am (III). Il seront donc élués ensemble, ce qui ne permettra pas d'éviter l'interférence à m/z 241. Si Pu est sous la forme Pu (IV), son facteur de rétention augmente et il est élué avec U (VI) et l'interférence à m/z 239 ne peut pas être évitée. De surcroît, la résine TRU ne permet pas de séparer U (VI) de Np (IV).

Les essais avec la résine TRU ont permis de définir les réactifs à ajouter en vue de la fixation du degré d'oxydation de Np et de Pu.

En revanche, la résine TRU ne permet pas de retenir quantitativement tous les éléments dans un milieu HNO_3 0,2 M (Sr (II) n'est pas fixé et la fixation de Am (III) est fragilisée). Par ailleurs, tous les interférents massiques ne sont pas séparés.

1.2- Résine DGA normale

Après la résine TRU, les comportements des éléments d'intérêt sur la résine DGA normale (DGA N) ont été étudiés. Cette résine a été choisie car elle permettrait de retenir tous les éléments étudiés dans un milieu $\text{HNO}_3 \geq 1$ M.

Dans un premier temps, la molarité de la solution de HNO_3 pour avoir les meilleurs pourcentages de fixation des éléments d'intérêt a été déterminée. Les meilleurs pourcentages de fixation ont été obtenus pour une molarité égale à 3 M (~ 100 % pour tous les éléments sauf Np). En effet, pour HNO_3 1 M, 20 % de U (VI) ne sont pas fixés ($k' \sim 20$) et pour HNO_3 5 M, 50 % de Sr ne sont pas fixés ($k' \sim 10$).

Le tableau V-4 présente les résultats des différentes expériences effectuées avec la résine DGA normale. Ces résultats ont été obtenus pour un milieu de fixation HNO_3 3 M. Les expériences ont été réalisées après une fixation du degré d'oxydation de Np et de Pu avec le protocole (5), Np et Pu sont donc sous la forme Np (IV) et Pu (IV).

Chapitre V : Mise en place du protocole avec des échantillons synthétiques

Tableau V-4 : Rendements de récupération de chaque élément en fonction du milieu d'élution (20 mL) de la résine DGA N, pour un milieu de rétention $[HNO_3] = 3 M$

	Rendements de récupération ($n = 6$)			
	HNO_3 0,05-0,1 M	HNO_3 0,01 M	HCl 0,5 M	HEDPA 0,05 M
Th (IV)	0 %	0 %	0 %	100 %
U (VI)	100 %	0 %	0 %	0 %
Np (IV)	0 %	0 %	0 %	20 %
Am (III)	0 %	20 %	100 %	100 %
Pu (IV)	0 %	0 %	60 %	100 %
Sr (II)	90 %	0 %	0 %	0 %

Des molarités de HNO_3 entre 0,05 et 0,1 M permettent d'éluer quantitativement Sr (II) et U (VI) tout en séparant U de Th, Np et Pu. L'élution de U dans une fraction ne contenant pas Th, Np et Pu permet d'éviter les interférences aux rapports m/z 233, 237 et 239.

HNO_3 0,01 M ne permet d'éluer que 20 % de Am ($k'_{Am} \sim 3$). L'élution de Am avec HNO_3 n'est donc pas possible.

Après une conversion des complexes *nitrate* retenus sur la résine en complexes *chloro* avec une solution HCl 9 M, la totalité de Am est élue de la résine DGA N avec HCl 0,5 M. En revanche, 60 % de Pu initialement fixé est élué dans cette fraction et l'interférence à m/z 241 ne peut donc pas être évitée.

D'après les données du fournisseur, le facteur de rétention de Pu (IV) sur la résine DGA N dans un milieu HCl 0,5 M est ~ 2000 , il ne pourrait donc pas être élué avec Am (III). En revanche, les essais effectués avec la résine TRU ont mis en évidence que Pu (III) a le même comportement que Am (III). Lors de la conversion de la résine avec HCl 9 M, Pu (IV) a donc pu être réduit en Pu (III).

Si la résine n'est pas convertie en ions chlorure, Am (III) ne peut pas être élué avec HCl 0,5 M et il sera donc élué avec Pu (IV) dans le milieu HEDPA 0,05 M. La résine DGA N ne permet donc pas de séparer Am et Pu.

L'élution de Th (IV) et de Pu (IV) de la résine DGA N avec HEDPA 0,05 M est totale. L'élution avec la solution d'oxalate d'ammonium 0,1 M n'a pas été essayée car la

concentration dépasse 0,2 % (m/m) en sel et qu'une diminution du signal, due à un dépôt de sel dans le système d'introduction de l'ICP-MS, a été constatée après des mesures répétées de solutions d'oxalate d'ammonium 0,1 M.

Le faible pourcentage de rétention de Np sur la résine DGA N a induit un faible rendement de récupération lors de son élution avec HEDPA 0,05 M. Les expériences qui ont permis de mettre en évidence les causes de ces faibles pourcentages ainsi que les actions correctives apportées pour permettre d'avoir une fixation et une élution totales de Np, sont présentées dans le paragraphe suivant.

1.3- Résines TEVA et DGA normale

Afin de pouvoir séparer Am et Pu, la résine TEVA[®] a été placée avant la résine DGA N. En effet, dans un milieu HNO₃ 3 M, la résine TEVA[®] a permis de retenir les tétravalents (Th (IV), Np (IV) et Pu (IV)) alors que Sr (II), Am (III) et U (VI) possèdent des facteurs de rétention trop faibles pour être retenus à cette concentration.

La figure V-4 présente le protocole employant les deux résines TEVA[®] et DGA N ainsi que les rendements de récupération obtenus pour chaque élément.

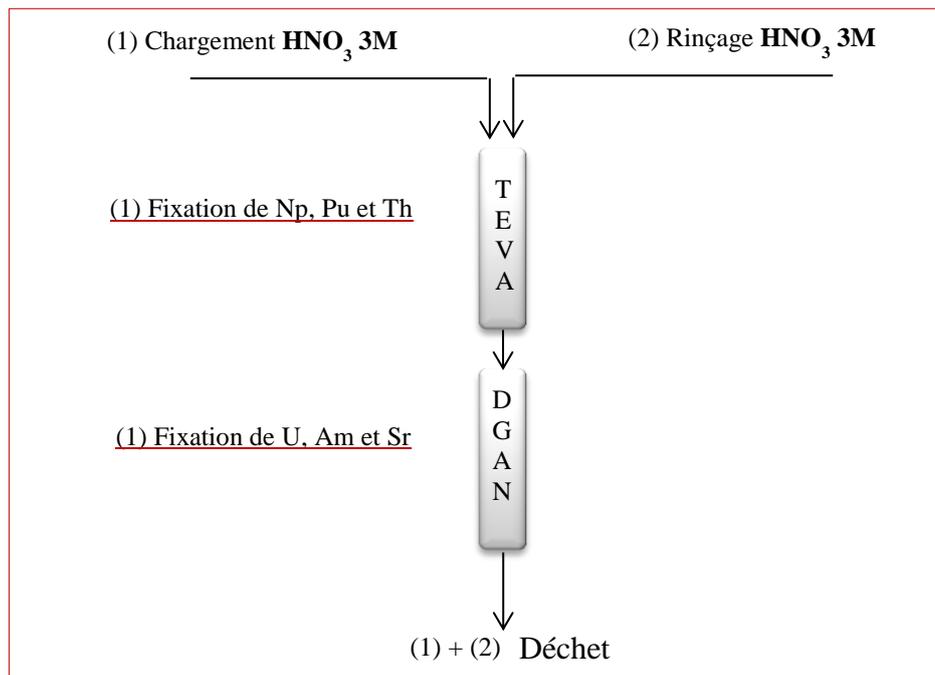
Lors de l'étape de chargement, les deux colonnes contenant la résine TEVA[®] et la résine DGA N sont placées en série. La colonne contenant la résine TEVA[®] est placée au-dessus de celle contenant la résine DGA. En passant l'échantillon sur la résine TEVA[®], Th (IV), Np (IV) et Pu (IV) sont retenus. L'échantillon passe ensuite sur la résine DGA N sur laquelle Sr (II), Am (III) et U (VI) sont alors retenus.

Les deux résines sont ensuite rincées avec 10 mL de HNO₃ 3 M.

Lors de l'étape d'élution, les deux résines sont séparées et placées en parallèle. Th (IV), Np (IV) et Pu (IV) sont élués de la résine TEVA avec HEDPA 20 mM.

U (VI) et Sr (II) sont ensuite élués de la résine DGA N avec HNO₃ 0,1 M. Cette élution est suivie par la conversion des complexes *nitrate* des actinides, retenus sur la résine DGA N, en complexes *chloro* en la rinçant avec 10 mL de HCl 9 M. Enfin, Am (III) est élué avec HCl 0,5 M.

a) *Chargement et rinçage*



b) *Elution*

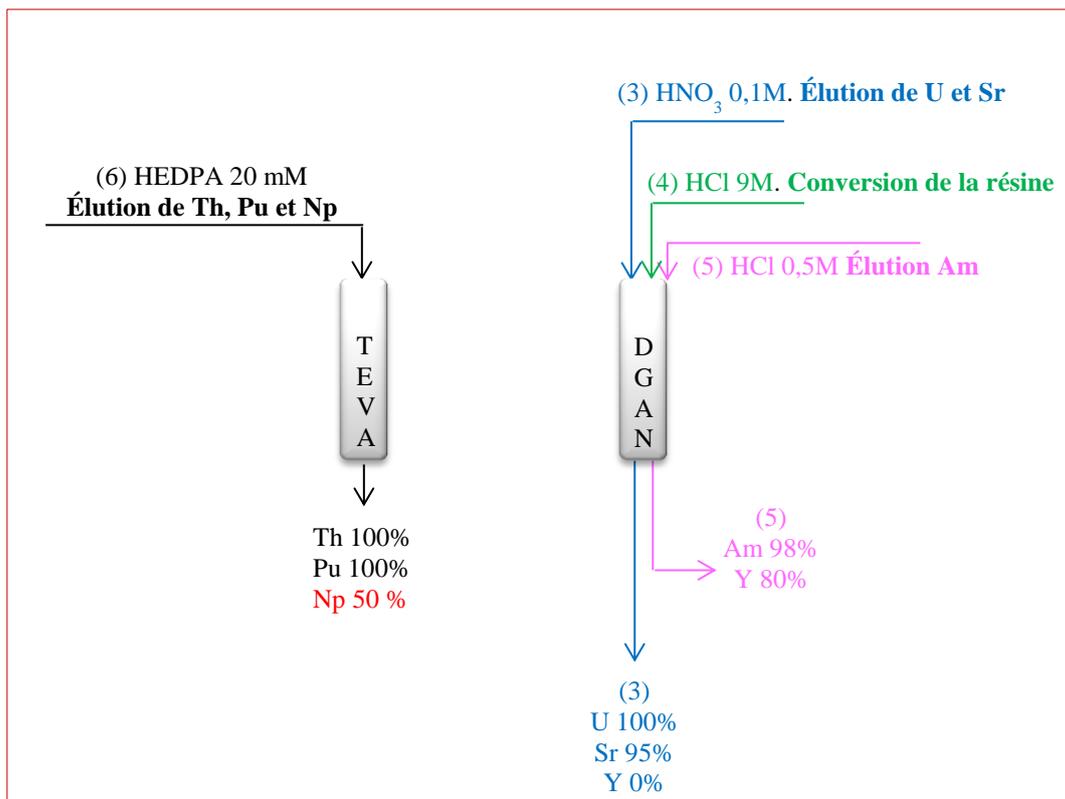


Figure V-4 : Protocole employant les résines TEVA® et DGA N pour la séparation sélective des éléments d'intérêt. a) étapes de chargement et de rinçage et b) étapes d'éluion

Ce protocole permet de séparer quantitativement tous les interférents et d'éluer tous les éléments étudiés avec de très bons rendements sauf Np. En effet, grâce à ce protocole, U est séparé de Pu, de Th et de Np, ce qui permet d'éviter les interférences à m/z 233, 237 et 239. Par ailleurs, ce protocole permet de séparer Am de Pu. Enfin, Sr et Y sont séparés efficacement, l'interférence à m/z 90 sera donc évitée lors de la mesure ($^{89}\text{Y}^1\text{H}/^{90}\text{Sr}$).

Ce protocole présente néanmoins quelques points faibles.

En effet, le pourcentage de Np fixé sur la résine TEVA[®] ne dépasse pas 60 %.

Par ailleurs, le milieu utilisé pour la conversion de la résine DGA N en ions chlorure est trop concentré et risque d'oxyder rapidement les modules de chromatographie liquide. Une alternative pour l'élution de Am doit donc être trouvée.

Enfin, la quantification de ^{90}Sr par ICP-MS ne permettra pas d'atteindre des limites de détection basses. La collecte de la fraction contenant ^{90}Sr et sa quantification par une méthode nucléaire, dans le cas d'un accident mineur ou de la surveillance de l'environnement, doit être envisagée. Dans le protocole présenté, Sr et U sont élués ensemble, si cette fraction est collectée pour une éventuelle quantification de ^{90}Sr par une technique nucléaire, U ne pourra pas être mesuré. Une alternative pour pouvoir séparer Sr de U afin de collecter la fraction contenant ^{90}Sr doit donc être étudiée.

1.3.1- Optimisation du protocole d'oxydo-réduction

Le pourcentage de Np non retenu sur la résine TEVA[®] n'est pas sous la forme Np (IV). En effet, Np (IV) a une grande affinité pour la résine dans un milieu HNO_3 3 M.

L'acide ascorbique contribue à la réduction de Np (VI) en Np (V). Fe (II) réduit Np (VI) et Np (V) en Np (IV).

Si Fe (II) est en défaut, une diminution du pourcentage de Np fixé sur la résine sera constatée car les réactions de réduction ne seront pas totales. Par ailleurs, si Fe (III) est en excès par rapport à l'acide ascorbique, ce dernier réduit Fe (III) en Fe (II) et ne sera donc plus disponible pour réduire Np (VI) en Np (V). Si Fe (III) est en très large excès, les réactions d'oxydation de Np (IV) en Np (V) et en Np (VI) peuvent avoir lieu.

Afin d'augmenter le pourcentage de Np retenu sur la résine TEVA[®], la quantité de Fe (III) ajoutée à l'échantillon synthétique a été optimisée. La figure V-5 présente les résultats qui ont été obtenus pour des quantités d'acide ascorbique, d'acide sulfamique et de nitrite de sodium de 0,2 g, 0,1 g et 0,25 g respectivement.

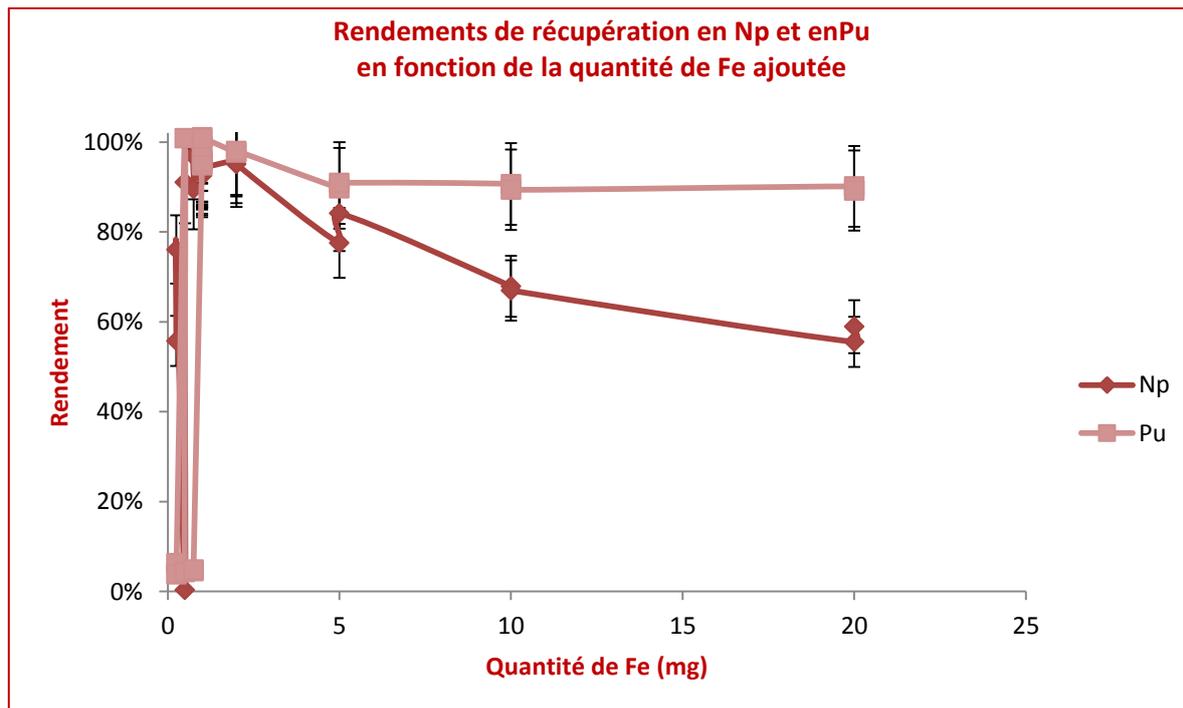


Figure V-5 : Rendements de récupération en Np et en Pu en fonction de la quantité de Fe ajoutée aux échantillons synthétiques (10 mL)

La quantité de Fe initialement ajoutée aux échantillons synthétiques est 20 mg. Pour cette quantité, le rendement de récupération en Np est ~ 60 %. En réduisant cette quantité, le rendement en Np augmente, pour atteindre ~ 94 % pour une quantité de Fe de 1 mg. Cette quantité de Fe a été retenue.

Les faibles rendements de fixation de Np qui ont été constatés sont donc bien dus à un excès de Fe (III) dans les échantillons synthétiques.

La quantité d'acide sulfamique ajoutée dans un échantillon est étroitement liée à la quantité ajoutée de Fe. Une optimisation de la quantité ajoutée d'acide sulfamique s'est donc imposée.

La figure V-6 présente les résultats qui ont été obtenus pour les rendements de récupération en Np et en Pu dans le cadre de cette optimisation, qui a été effectuée avec des échantillons synthétiques contenant 1 mg de Fe, 0,2 g d'acide ascorbique et 0,25 g de nitrite de sodium.

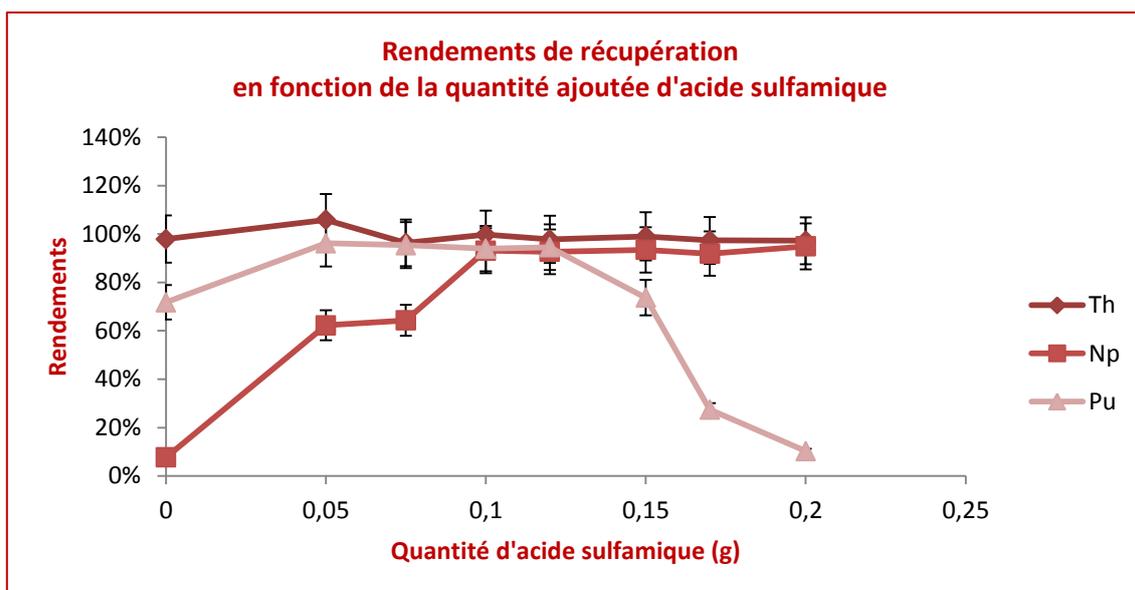


Figure V-6 : Rendements de récupération en Np, en Pu et en Th en fonction de la quantité d'acide sulfamique ajoutée aux échantillons synthétiques

En l'absence d'acide sulfamique, Fe (II) n'est pas stabilisé et il est rapidement oxydé en Fe(III) par les ions nitrite présents dans HNO₃ 3 M. Np est donc présent majoritairement sous forme de Np (V) et Np (VI), non retenus sur la résine TEVA[®]. Une légère diminution des rendements de récupération en Pu a aussi été constatée. Cette diminution met en évidence que Fe (II) contribue à la réduction de Pu (IV) et de Pu (V) en Pu (III).

En augmentant la quantité d'acide sulfamique au-delà de 0,1 g, les rendements de récupération en Np restent stables alors que ceux en Pu diminuent et sont < 10 % pour une quantité d'acide sulfamique de 0,2 g. Cette diminution est due à la réaction de l'acide sulfamique avec les ions nitrite, selon l'équation V-2.



Suite à l'équation V-2, les ions nitrite ne sont plus disponibles pour oxyder Pu (III), non retenu sur la résine, en Pu (IV). Cette hypothèse a été vérifiée en doublant la quantité de NaNO₂ en présence de 0,2 g d'acide sulfamique. Dans ces conditions, un rendement de récupération en Pu de 90 % a été obtenu.

La quantité d'acide sulfamique sélectionnée pour la suite de l'étude est 0,1 g.

Afin d'avoir un protocole d'oxydo-réduction totalement optimisé et de mieux comprendre les comportements physico-chimiques de Np et de Pu, les quantités ajoutées d'acide ascorbique et de nitrite de sodium ont été optimisées.

La figure V-7 présente les résultats obtenus pour les rendements de récupération en Np et en Pu dans des échantillons synthétiques contenant 0,1 g d'acide sulfamique, 1 mg de Fe et 0,25 g de nitrite de sodium.

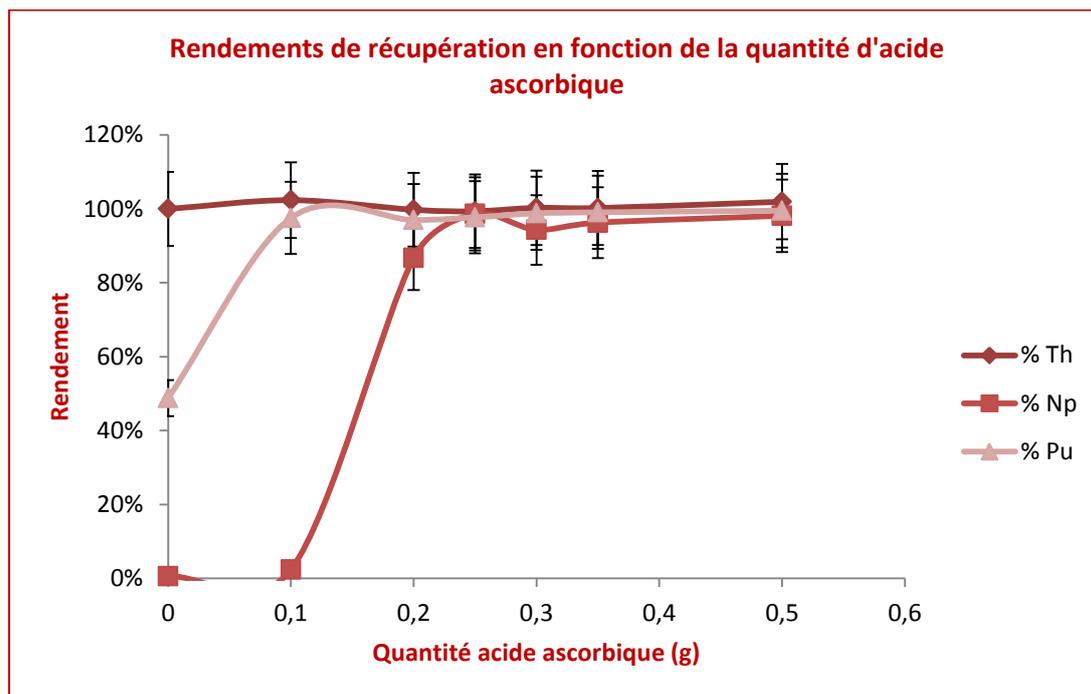


Figure V-7 : Rendements de récupération en Np et en Pu en fonction de la quantité d'acide ascorbique ajoutée aux échantillons synthétiques

D'après les résultats présentés dans la figure V-7, en l'absence d'acide ascorbique, Fe (III) n'est pas réduit en Fe (II) et les réactions de réduction de Np en Np (IV) et de Pu en Pu (III) n'ont pas lieu, d'où les rendements très bas. Par ailleurs, plus la quantité d'acide ascorbique augmente, plus les rendements en Np et en Pu augmentent pour atteindre un palier à partir d'une quantité d'acide ascorbique de 0,25 g. Cette quantité a été retenue pour la suite des expériences.

La figure V-8 présente les résultats obtenus pour les rendements de récupération en Np et en Pu dans des échantillons synthétiques contenant 0,1 g d'acide sulfamique, 1 mg de Fe et 0,25 g d'acide ascorbique en fonction de la quantité de nitrite de sodium.

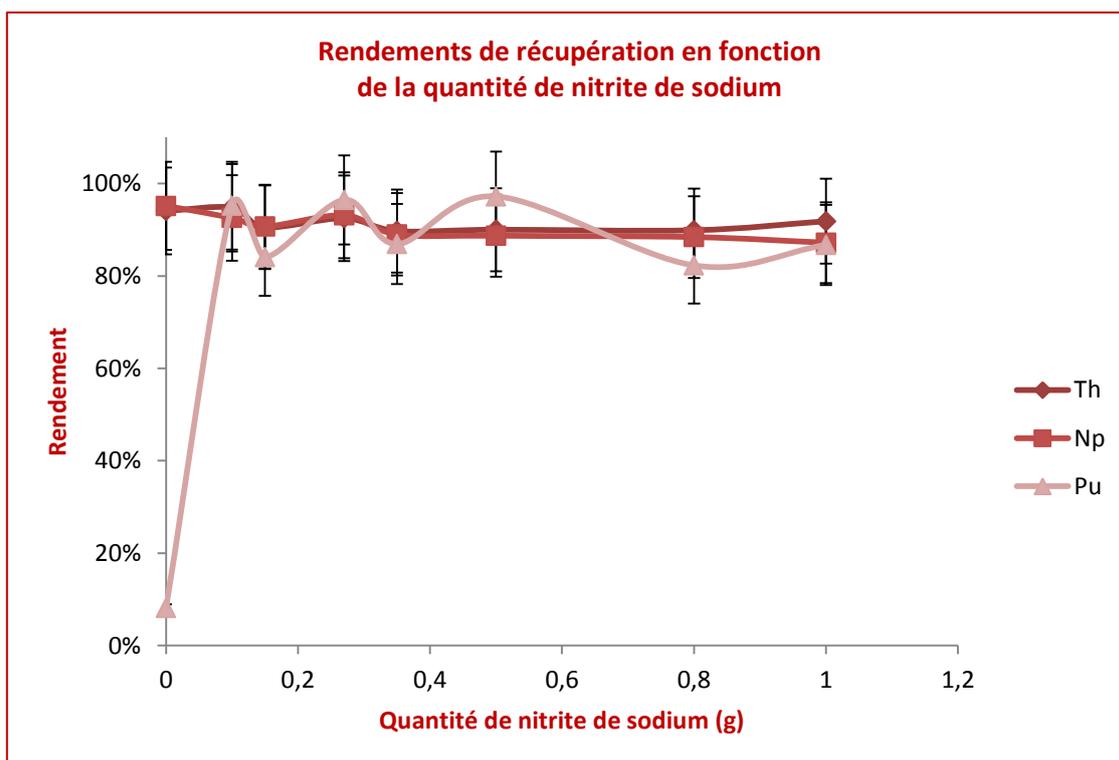


Figure V-8 : Rendements de récupération en Np et en Pu en fonction de la quantité de nitrite de sodium ajoutée aux échantillons synthétiques

D'après les résultats présentés dans la figure V-8, en l'absence de nitrite de sodium, le rendement de récupération en Pu est ~ 5 %. En effet, si Pu (III) n'est pas oxydé en Pu (IV), il n'est pas retenu sur la résine TEVA®.

La quantité de nitrite de sodium retenue pour la suite des expériences est égale à 0,25 g.

Le protocole d'oxydo-réduction final consiste en l'ajout de :

- ✓ **0,1 g d'acide sulfamique ;**
- ✓ **1 mg de Fe ;**
- ✓ **0,25 g d'acide ascorbique ;**
- ✓ **0,25 g de nitrite de sodium.**

La figure V-9 présente les rendements de récupération des différents éléments, obtenus après l'optimisation des conditions du protocole d'oxydo-réduction de Np et de Pu.

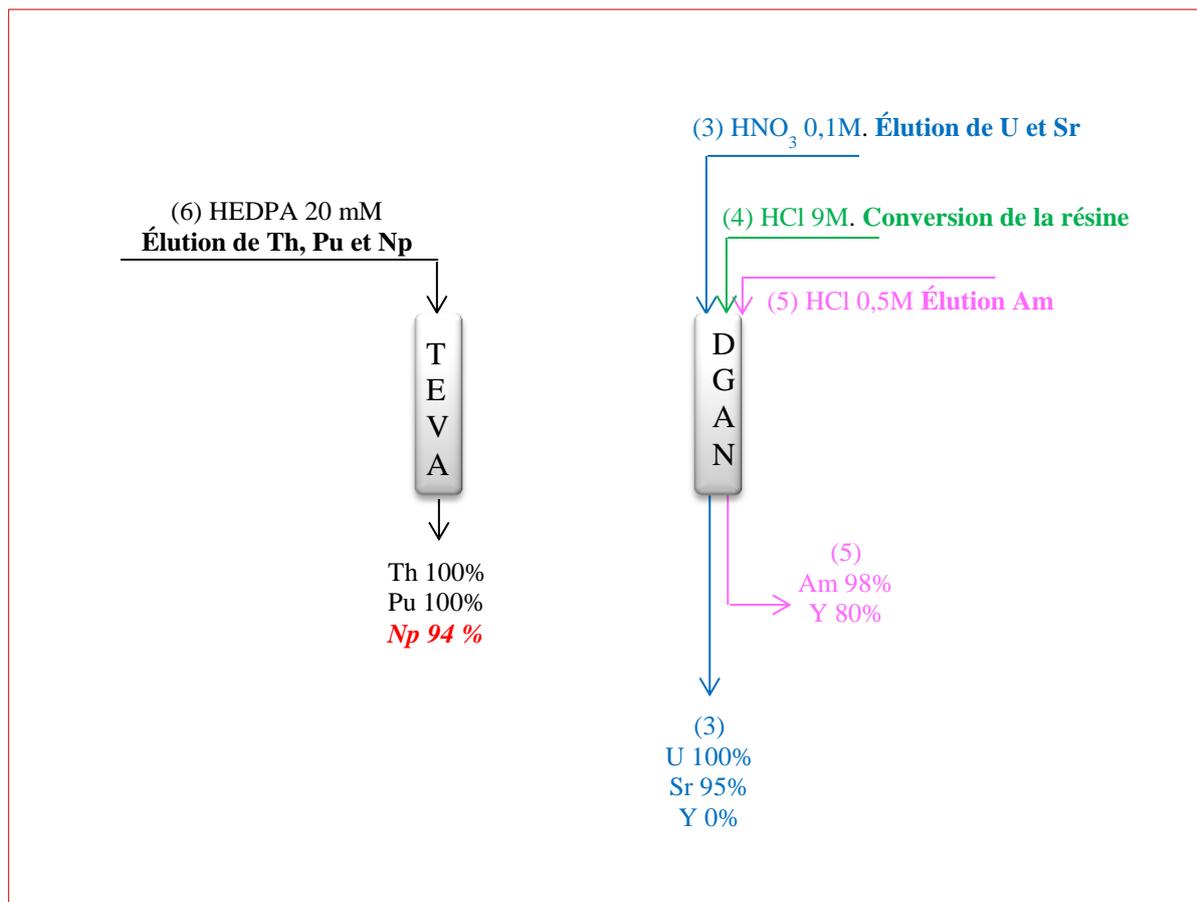


Figure V-9 : Rendements de récupération en éléments d'intérêt après optimisation du protocole d'oxydo-réduction de Np et de Pu

1.3.2- HEDPA

Afin de supprimer l'étape de conversion de la résine DGA N en ions chlorure pour pouvoir éluer Am avec HCl 0,5 M, l'alternative étudiée est son élution par complexation avec HEDPA.

Dans cette partie, une étude approfondie du ligand HEDPA et de sa complexation avec les actinides a été effectuée.

HEDPA (acide 1-hydroxyéthylidène diphosphonique) est un ligand complexant (figure V-10) dont les pKa sont 2,01 - 3,08 - 7,6 - 11,96 - 13,63 (Collins et Perkins, 1977).

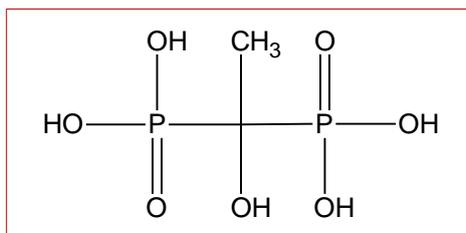


Figure V-10 : Acide 1-hydroxyéthylidene diphosphonique (HEDPA)

Les groupements phosphonate forment des complexes très stables en solution acide grâce à la présence de trois atomes d'oxygène donneurs et à la nature polaire de la liaison P=O qui permet la complexation de différents éléments, notamment des actinides, sans ionisation du ligand (Nash, 1997).

HEDPA a donc été utilisé dans plusieurs protocoles pour complexer les actinides (Horwitz *et al.*, 1990a ; Kim *et al.*, 2000b ; Nygren *et al.*, 2003).

Smith *et al.* ont même réussi à éluer U de la résine ionique Diphonix[®], sur laquelle il est très fortement retenu, avec une solution de HEDPA 0,1 % (m/m). HEDPA a ensuite été décomposé par oxydation et une quantification a été effectuée par spectrométrie alpha (Smith *et al.*, 1995).

Dans le cadre de la thèse, une optimisation de la concentration en HEDPA nécessaire pour éluer Th, Np et Pu a été effectuée. Les résultats qui ont été obtenus sont présentés dans la figure V-11.

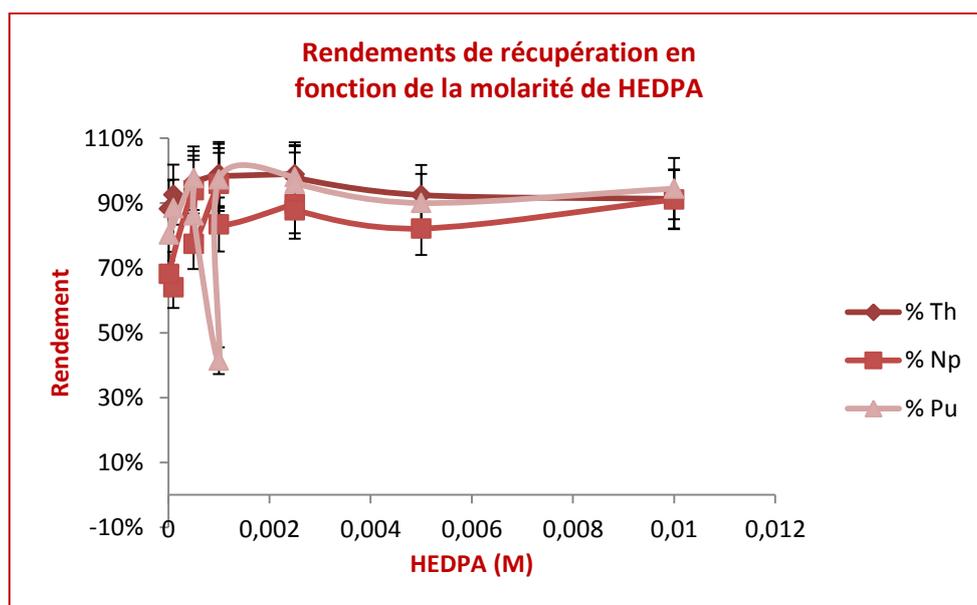


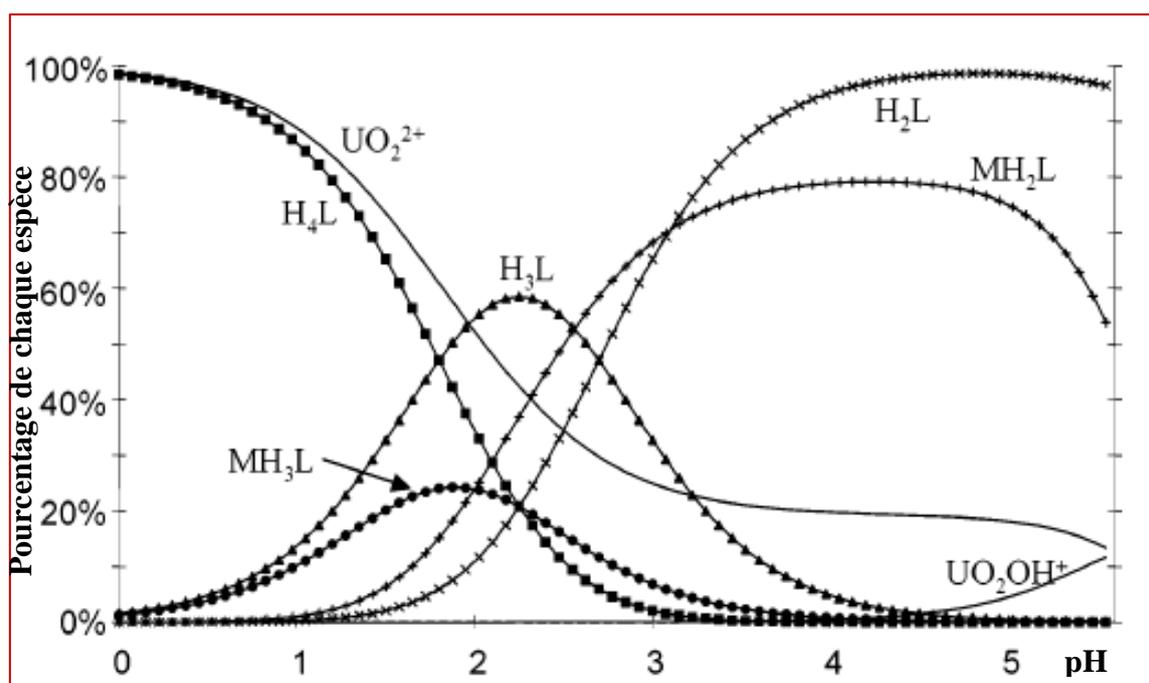
Figure V-11 : Rendements de récupération en Th, Np et Pu en fonction de la molarité de HEDPA

La concentration en HEDPA retenue pour la suite des expériences est **2,5 mM**. La concentration initiale a donc été divisée par huit. Cette molarité correspond à un pourcentage de $\sim 0,05\%$ (m/m). Ce pourcentage est largement inférieur à $0,2\%$ (m/m), milieu compatible avec celui de la mesure par ICP-MS.

Une étude de Hines *et al.* de la complexation du cation uranyle (UO_2^{2+}) par HEDPA a mis en évidence qu'une très basse concentration de la solution de HEDPA permet d'éluer efficacement les actinides grâce à une cinétique et une thermodynamique très favorables (Hines *et al.*, 1993).

Pour une molarité de 2,5 mM de HEDPA, la solution est à pH de 2,5. La figure V-12 présente les différentes espèces de HEDPA présentes en solution acide en fonction du pH (Jacopin *et al.*, 2003).

A ce pH, les espèces majoritaires sont l'espèce neutre et celle déprotonnée une fois.

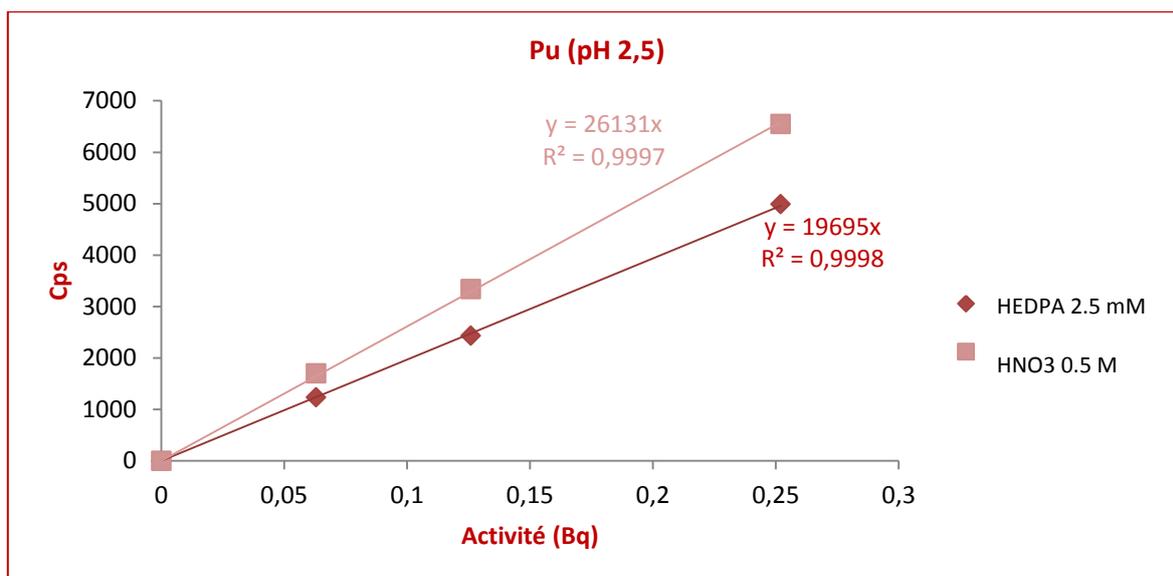


Avec $M = UO_2^{2+}$

Figure V-12 : Pourcentage de chaque espèce de HEDPA (H_4L) en fonction du pH

Les figures V-13 (a) et (b) présentent les droites d'étalonnage obtenues après la mesure par ICP-MS de Pu et de Np respectivement, dans des solutions de HEDPA 2,5 mM et de HNO_3 0,5 M.

a)



b)

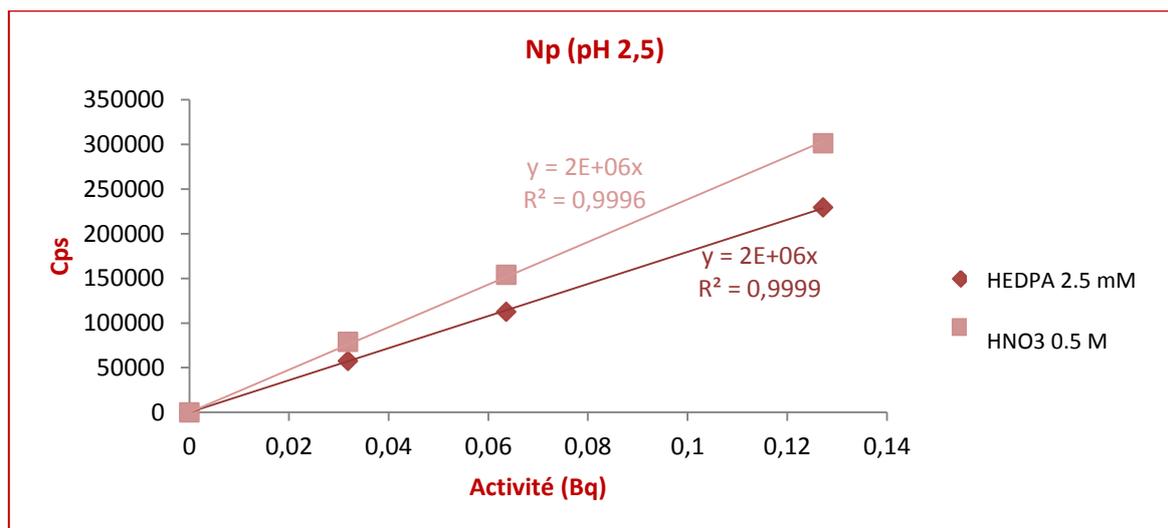
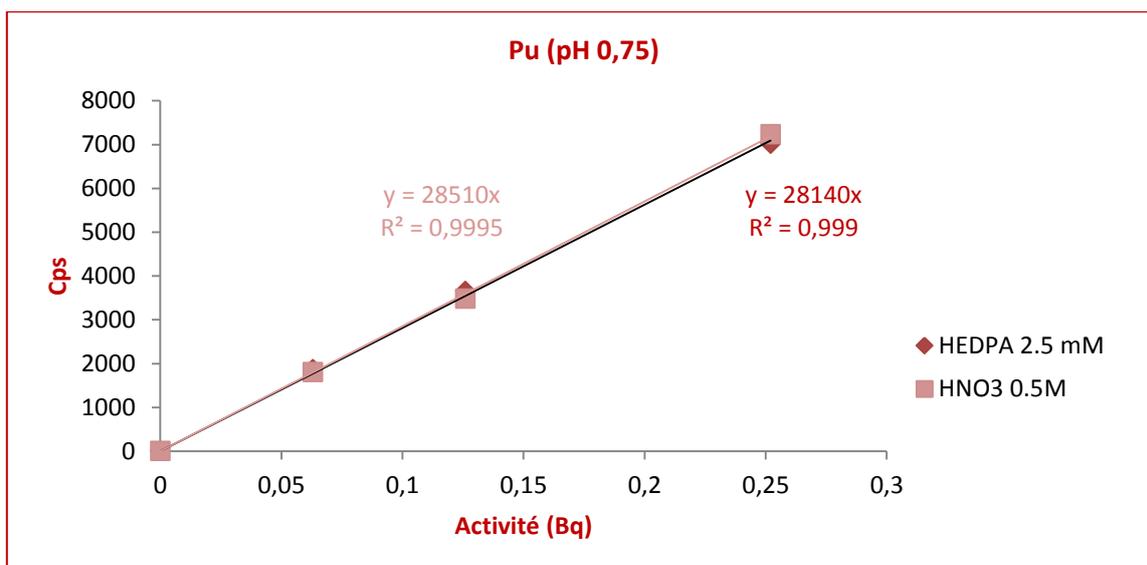


Figure V-13 : Droites d'étalonnage de Pu (a) et de Np (b) dans HEDPA 2,5 mM (pH 2,5) et HNO₃ 0,5 M

D'après ces figures, l'effet de matrice induit par HEDPA à pH 2,5 sur le signal est d'environ 25 %. Le pH de la solution HEDPA 2,5 mM a été mesuré en sortie de colonne. Ce pH a baissé à ~ 0,75 à cause de l'acidité résiduelle de la résine due aux étapes précédentes. A ce pH, l'espèce majoritaire de HEDPA est l'espèce neutre. De nouvelles droites d'étalonnage ont donc été tracées à ce pH (figures V-14 (a) et (b)).

a)



b)

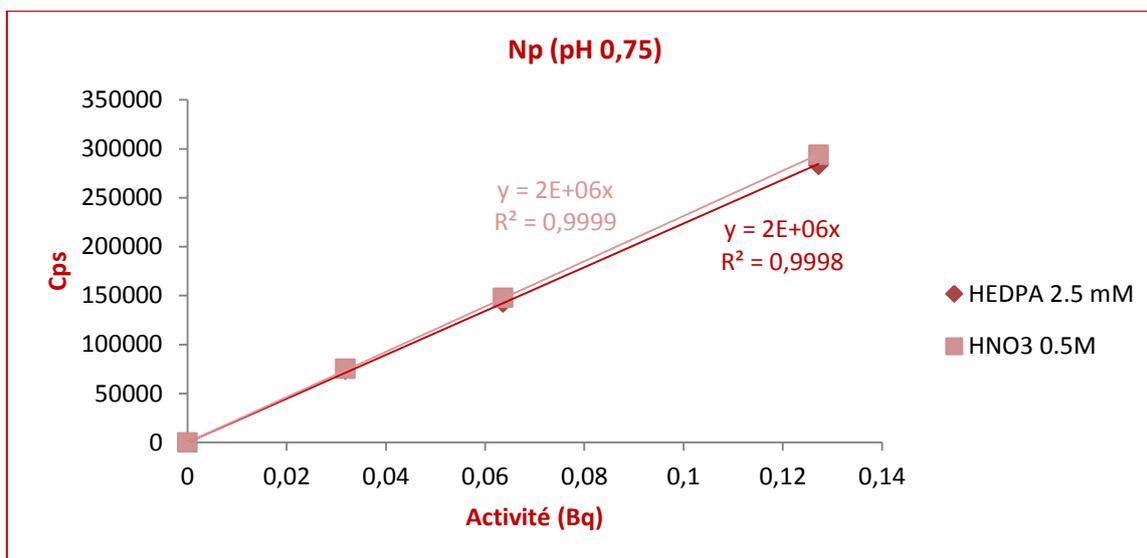


Figure V-14 : Droites d'étalonnage de Pu (a) et de Np (b) dans HEDPA 2,5 mM (pH 0,75) et HNO₃ 0,5 M

Ces figures permettent de conclure que les fractions d'éluion avec HEDPA 2,5 mM peuvent être mesurées par ICP-MS sans aucun risque d'abaissement du signal due à un effet de matrice induit par le ligand complexant.

Les travaux de Nash ont mis en évidence que l'affinité de HEDPA est d'autant plus grande pour un élément que son rayon atomique est grand (en ne prenant pas en compte la charge de l'élément en question) (Nash, 1997).

L'affinité de HEDPA pour Am serait donc supérieure à celle pour Pu et Np. L'éluion de Am a donc été réalisée avec HEDPA 2,5 mM, ce qui a permis de supprimer l'étape de conversion de la résine avec HCl concentré.

Chapitre V : Mise en place du protocole avec des échantillons synthétiques

Le nouveau protocole ainsi que les rendements obtenus pour chaque élément sont présentés dans la figure V-15.

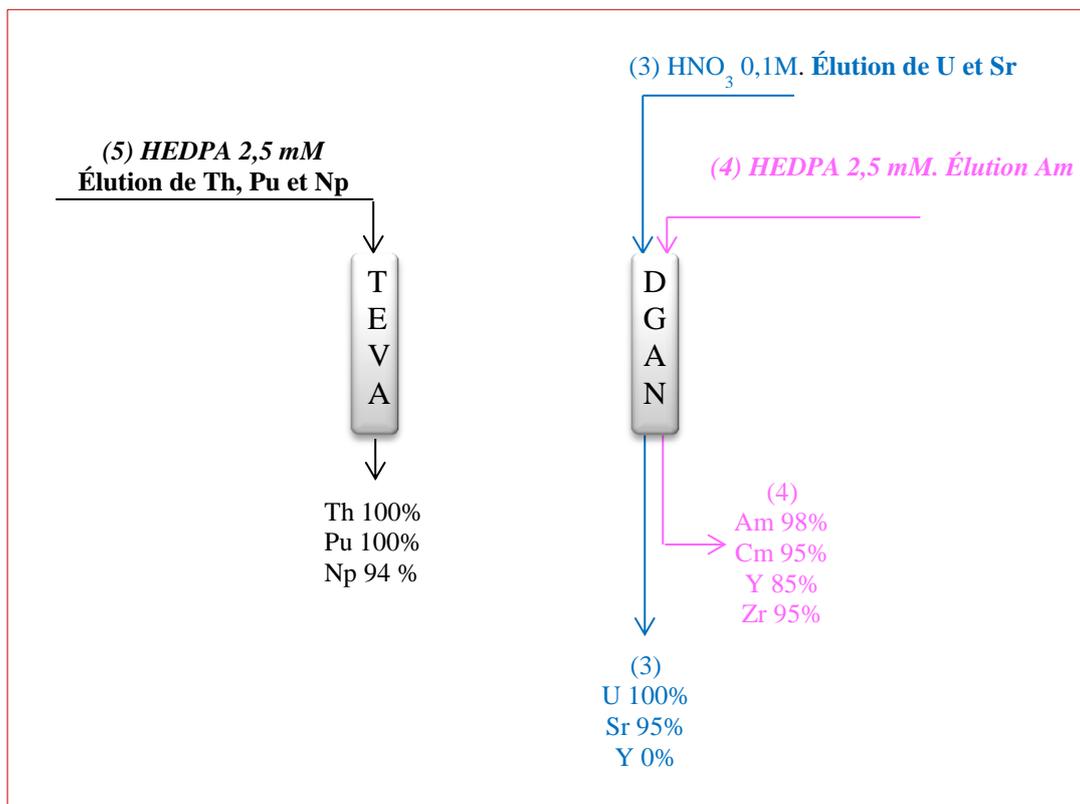


Figure V-15 : Rendements de récupération de différents éléments avec le protocole optimisé employant les résines TEVA[®] et DGA N

Ce protocole permet donc d'éluer tous les éléments d'intérêt dans des milieux compatibles avec une mesure par ICP-MS. En outre, aucune solution d'acide concentré n'est utilisée, ce qui permettra d'augmenter la durée de vie des modules de chromatographie liquide.

La concentration en HEDPA, pour l'élution de Th, Np et Pu, a été abaissée de 20 mM à 2,5 mM.

Am est élué avec HEDPA 2,5 mM au lieu de HCl 0,5 M, ce qui a permis de supprimer l'étape de conversion des complexes nitato des actinides avec HCl 9 M.

1.3.3- Facteur de décontamination

Le facteur de décontamination (FD) d'un radionucléide donné dans une fraction correspond au rapport de l'activité initiale de ce radionucléide dans l'échantillon par son activité finale dans la fraction d'élution :

$$FD = \frac{\text{Activité initiale dans l'échantillon}}{\text{Activité finale dans une fraction d'élution}}$$

Afin d'éviter complètement les interférences d'un élément (a) sur un élément (b) lors de la mesure, l'élément (a) doit être éliminé de la fraction d'élution de l'élément (b) avec un FD élevé.

Le tableau V-5 présente les facteurs de décontamination obtenus avec le protocole de la figure V-15 pour les interférents majeurs.

Tableau V-5 : Facteurs de décontamination des interférents

<i>Fractions d'élution</i>	<i>Facteur de décontamination</i>			
	Th	U	Am	Np
U	5000	-	-	10000
Pu	-	250	10000	-

Le protocole de séparation employant les résines TEVA[®] et DGA N permet de séparer efficacement U de Th et de Np. De même, Am est séparé de Pu avec un facteur de décontamination très élevé. En revanche, le facteur de décontamination de U de la fraction Pu est bas. Ce FD ne permettra pas d'éviter l'interférence à m/z 239 (²³⁸U¹H/²³⁹Pu), en particulier lors de l'analyse d'échantillons de l'environnement, notamment les sols, contenant une grande quantité de U naturel.

Afin d'améliorer le FD de U de la fraction Pu, une étape supplémentaire de rinçage de la résine TEVA[®] a été ajoutée au protocole. Après l'étape de rinçage de cette résine avec HNO₃ 3 M, un second rinçage avec HNO₃ 0,5 M est effectué. Ce rinçage supplémentaire permet d'éliminer la fraction de U retenue sur la résine TEVA[®] sans changer les rendements de récupération en Th, en Np et en Pu.

Chapitre V : Mise en place du protocole avec des échantillons synthétiques

Le tableau V-6 présente les facteurs de décontamination de U de la fraction d'élution de Pu, pour différentes activités initiales en ^{238}U .

Tableau V-6 : Facteurs de décontamination de U de la fraction d'élution de Pu

Concentration ^{238}U ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Activité ^{238}U (Bq)	Facteur de décontamination
0,008	$9,95 \times 10^{-4}$	8979
0,08	$9,95 \times 10^{-3}$	8146
0,24	$2,98 \times 10^{-2}$	8961
0,4	$4,97 \times 10^{-2}$	8209

Grâce au rinçage supplémentaire de U de la résine TEVA[®], son FD a été augmenté de 250 à plus de 8000.

Par ailleurs, les interférences majeures à m/z 90 lors de la mesure de ^{90}Sr par ICP-MS sont dues à la présence de ^{89}Y et ^{90}Zr , isotopes stables de Y et de Zr. Le tableau V-7 présente les FD de Y et de Zr de la fraction d'élution de Sr.

Tableau V-7 : Facteurs de décontamination de Y et de Zr de la fraction d'élution de Sr

	Facteur de décontamination	
	Y	Zr
Fraction d'élution de Sr	10000	10000

Le protocole présenté dans la figure V-15 permet donc de séparer Y et Zr de la fraction d'élution de Sr avec des facteurs de décontamination élevés. En effet, dans ce protocole, la quasi-totalité de Y et de Zr est éluee dans la fraction d'élution de Am, les fractions restantes ne sont pas retenues sur les résines et sont donc éliminées lors du chargement de l'échantillon.

Un rinçage supplémentaire de U de la résine TEVA[®] permet d'augmenter son facteur de décontamination de la fraction contenant Pu de 250 à plus de 8000.

Le rinçage de Zr de la résine DGA N, lorsque la mesure de ^{90}Sr est réalisée par ICP-MS, permet de diminuer son pourcentage dans la fraction Am de 95 % à 1 %. Un bruit de fond bas est ainsi conservé à m/z 90.

1.3.4- Limites de détection

Les limites de détection (LD), lors d'une mesure par ICP-MS, calculées lors de la thèse correspondent à trois fois l'écart-type du blanc de la méthode pour chaque radio-isotope. Afin d'atteindre des LD très basses, le blanc ne doit donc pas contenir les isotopes à mesurer ou les interférents.

Al(NO₃)₃ ajouté aux échantillons contient une quantité non négligeable de ²³²Th et de ²³⁸U. Afin d'éliminer ces isotopes naturels, le nitrate d'aluminium est purifié avant chaque utilisation en passant une solution de 500 mL d'une concentration de 750 g.L⁻¹ sur 3 mL d'une résine DGA N. Cette procédure de purification permet d'éliminer Th et U naturels présents dans le nitrate d'aluminium.

Par ailleurs, Zr stable présent dans les réactifs est retenu sur la résine DGA N et il est élué dans la fraction Am. La quantité de ⁹⁰Zr, isotope le plus abondant de Zr, présente dans les réactifs et dans les échantillons de l'environnement peut être très importante. Si cette quantité est introduite dans l'ICP-MS, elle augmente le bruit de fond à m/z 90, ce qui induit une augmentation considérable de la LD en ⁹⁰Sr. En effet, même en rinçant le système d'introduction après la mesure de la fraction d'élution de Am, contenant ⁹⁰Zr, les quelques milliers de coups restant à m/z 90 correspondent à une activité élevée en ⁹⁰Sr. Pour avoir une LD basse pour ⁹⁰Sr lors d'une mesure par ICP-MS, le système d'introduction doit être le plus propre possible. Afin d'y parvenir, une étape de rinçage avec HNO₃ 1 M/HF 10⁻⁴ M a été ajoutée au protocole de séparation. Cette étape de rinçage a été ajoutée après celle de l'élution de U et de Sr. Ainsi Zr est élué séparément de la résine DGA N et cette fraction n'est pas mesurée.

Toutes ces optimisations ont permis d'abaisser considérablement les LD.

Le tableau V-8 présente les LD calculées pour une prise d'essai de 10 g et de 50 g d'échantillon, pour une séparation non-automatisée sur paillasse et une mesure hors ligne (sans couplage).

Ces LD correspondent à 3 x l'écart type du blanc de la méthode pour 12 répliques indépendants.

La limite de détection est majorée à 10 cps lorsque le signal obtenu lors de la mesure du blanc est très faible.

Tableau V-8 : Limites de détection obtenues pour une séparation sur paillasse et une mesure hors ligne

Isotopes	10 g d'échantillon		50 g d'échantillon	
	Limites de détection (g.kg ⁻¹)	Limites de détection (Bq.kg ⁻¹)	Limites de détection (g.kg ⁻¹)	Limites de détection (Bq.kg ⁻¹)
⁹⁰ Sr	1,86 x 10 ⁻⁹	9500	2,79 x 10 ⁻¹⁰	1425
²²⁹ Th	4,49 x 10 ⁻⁹	35,3	8,98 x 10 ⁻¹⁰	7,06
²³⁰ Th	4,49 x 10 ⁻⁹	3,4	8,98 x 10 ⁻¹⁰	0,68
²³² Th	6,94 x 10 ⁻⁷	2,9 x 10 ⁻³	1,38 x 10 ⁻⁷	5,8 x 10⁻⁴
²³³ U	3,25 x 10 ⁻¹¹	1,2 x 10 ⁻²	6,5 x 10 ⁻¹²	2,4 x 10⁻³
²³⁴ U	3,25 x 10 ⁻¹¹	7,5 x 10 ⁻²	6,5 x 10 ⁻¹²	1,5 x 10⁻³
²³⁵ U	1,19 x 10 ⁻¹⁰	9,5 x 10 ⁻⁶	2,38 x 10 ⁻¹¹	1,9 x 10⁻⁶
²³⁶ U	3,25 x 10 ⁻¹¹	7,8 x 10 ⁻⁵	6,5 x 10 ⁻¹²	1,56 x 10⁻⁵
²³⁷ Np	7,31 x 10 ⁻¹⁰	1,9 x 10 ⁻²	1,46 x 10 ⁻¹⁰	3,8 x 10⁻³
²³⁸ U	1,41 x 10 ⁻⁸	1,8 x 10 ⁻⁴	2,82 x 10 ⁻⁹	3,6 x 10⁻⁵
²³⁹ Pu	2,74 x 10 ⁻¹¹	6,3 x 10 ⁻²	5,48 x 10 ⁻¹²	1,26 x 10⁻²
²⁴⁰ Pu	2,74 x 10 ⁻¹¹	2,3 x 10 ⁻¹	5,48 x 10 ⁻¹²	4,6 x 10⁻²
²⁴¹ Am	3,66 x 10 ⁻¹¹	4,7	7,32 x 10 ⁻¹²	0,9
²⁴² Pu	2,74 x 10 ⁻¹¹	4,0 x 10 ⁻³	5,48 x 10 ⁻¹²	0,8 x 10⁻³
²⁴³ Am	3,66 x 10 ⁻¹¹	0,3	7,32 x 10 ⁻¹²	5 x 10⁻²

Les LD calculées pour 50 g d'échantillon sont, pour la plupart, en accord avec les niveaux maximaux admissibles (NMA) qui sont de l'ordre de 1 Bq.kg⁻¹ dans l'eau potable pour les isotopes des actinides (Santé Canada, 2000).

Les LD pour ⁹⁰Sr sont, en revanche, trop élevées et nettement supérieures aux NMA (300 Bq.kg⁻¹ dans l'eau potable). Afin d'abaisser ces LD, ⁹⁰Sr doit être quantifié par une technique nucléaire. Pour y parvenir, Sr doit être élué séparément de U, sa fraction pourra donc être directement collectée pour une quantification par compteur proportionnel à gaz.

1.3.5- Protocole alternatif

La séparation de Sr de la fraction d'éluion de U afin de pouvoir collecter la fraction et quantifier ⁹⁰Sr par compteur proportionnel à gaz a été étudiée.

Pour des molarités de $\text{HNO}_3 > 4 \text{ M}$, le facteur de rétention de Sr sur la résine DGA N diminue et atteint ~ 10 pour une molarité de HNO_3 de 5 M. L'objectif a donc été d'éluer Sr séparément après les étapes de chargement de l'échantillon et de rinçage des résines avec une molarité de $\text{HNO}_3 > 4 \text{ M}$.

La figure V-16 présente les rendements de récupération en Sr après son élution avec $\text{HNO}_3 \geq 5 \text{ M}$.

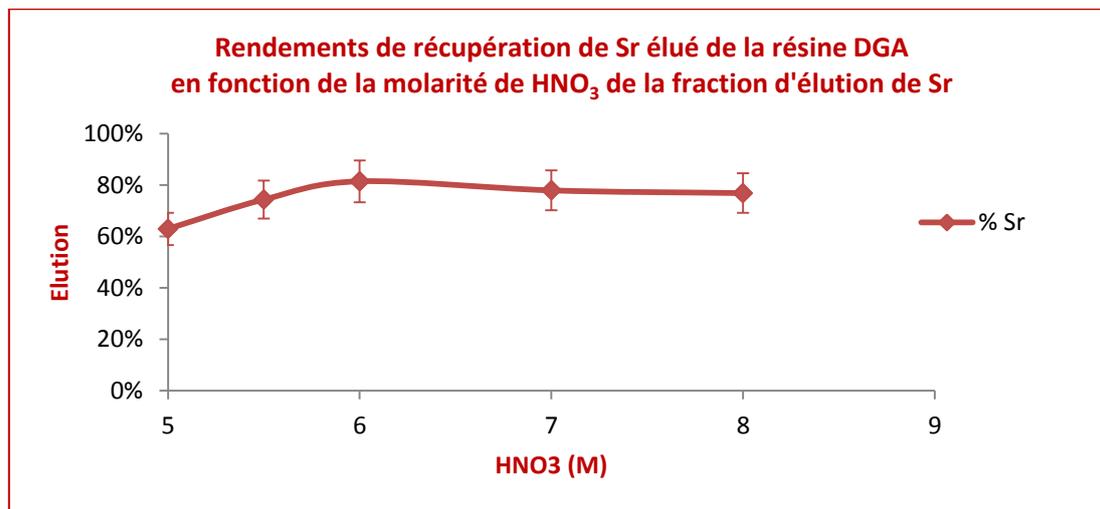


Figure V-16 : Rendements de récupération en Sr en fonction de la molarité en HNO_3 de sa fraction d'élution

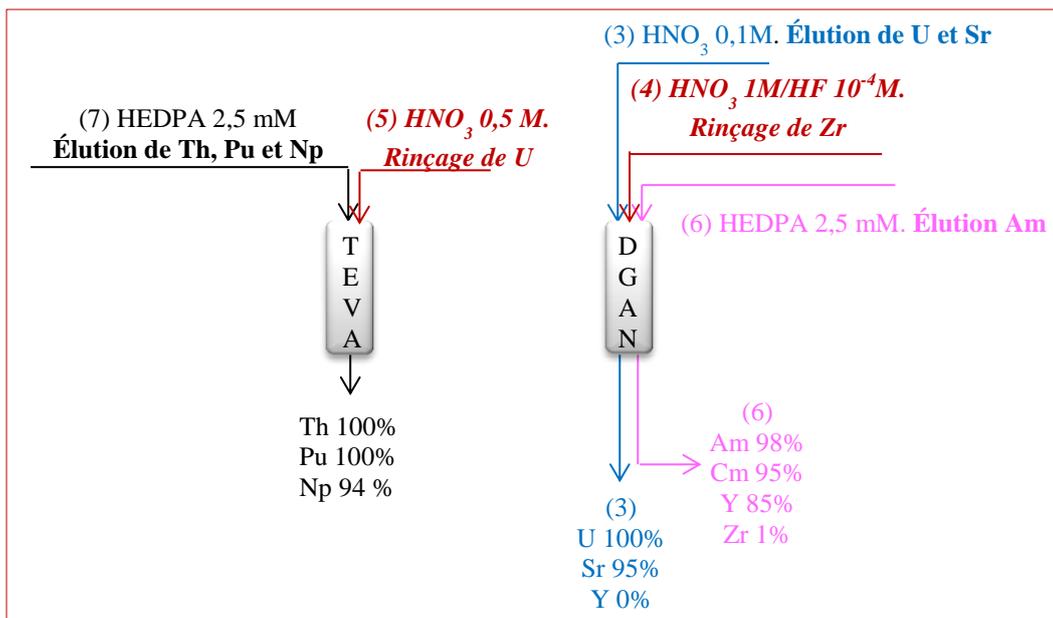
La molarité de HNO_3 retenue pour l'élution séparée de Sr est 6 M. En effet, cette molarité est la molarité la plus basse permettant d'éluer $\sim 80 \%$ de Sr.

L'élimination de la totalité de Ca de la fraction contenant Sr est indispensable pour la suite du traitement chimique, en vue de la mesure de ^{90}Sr par compteur proportionnel à gaz.

Afin d'y parvenir, une troisième colonne a été ajoutée au protocole. Cette colonne contient la résine Sr qui a une très grande affinité pour Sr alors que le facteur de rétention de Ca est $\sim 0,2$. Ainsi la fraction d'élution de Sr de la résine DGA N est passée sur la résine Sr préalablement conditionnée avec HNO_3 6 M. La résine Sr est ensuite rincée avec HNO_3 8 M, ce qui permet d'éliminer Ca. Sr est enfin élué avec une solution de HNO_3 0,05 M.

Les figures V-17 (a) et (b) présentent les protocoles de séparation finaux mis en place. Le protocole présenté dans la figure V-17 (a) est adapté pour une quantification de tous les éléments par ICP-MS. Le protocole présenté dans la figure V-17 (b) est adapté pour une quantification de ^{90}Sr par compteur proportionnel à gaz et celle des autres éléments par ICP-MS.

a)



b)

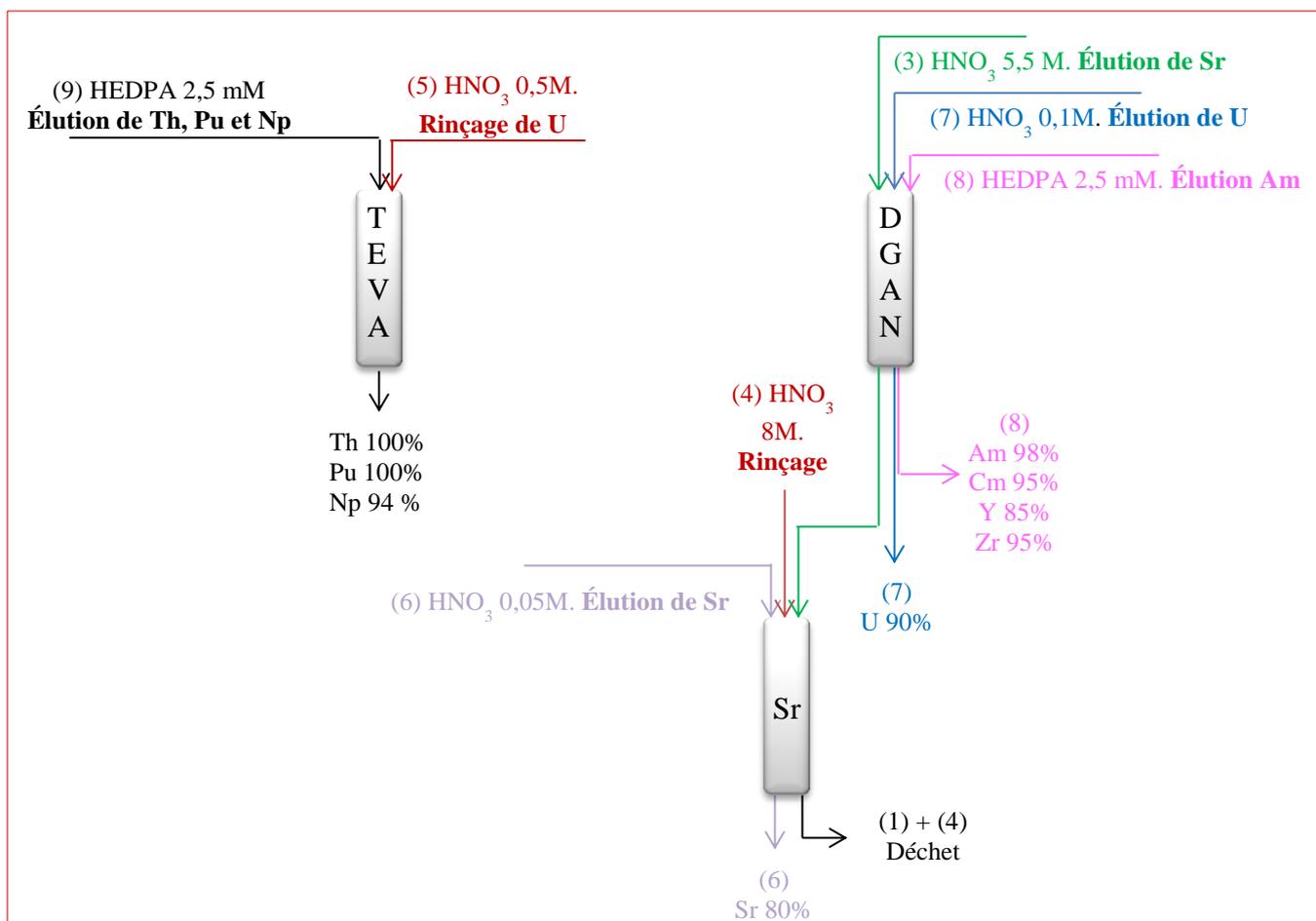


Figure V-17 : Protocoles de séparation. (a) mesure de tous les éléments par ICP-MS et (b) mesure du radiostrontium par compteur proportionnel à gaz.

Chapitre V : Mise en place du protocole avec des échantillons synthétiques

Ces protocoles de séparation seront automatisés et couplés en ligne à la mesure par ICP-MS et hors ligne au compteur proportionnel à gaz pour la quantification de ^{90}Sr .

1.3.6- Elimination des éléments stables

Le tableau V-9 présente les comportements de plusieurs éléments stables, susceptibles d'être présents dans les échantillons de l'environnement, lors de la séparation des éléments d'intérêt. Ces résultats ont été obtenus pour des échantillons synthétiques (HNO_3 3 M) contenant $4 \mu\text{g.g}^{-1}$ d'une solution multi-élémentaire. Le protocole d'oxydo-réduction mis en place a été appliqué à ces échantillons.

D'après le tableau V-9, la quasi-totalité des constituants de la matrice est éliminée lors des étapes de chargement de l'échantillon et de rinçage des colonnes.

Quelques éléments sont retenus sur les résines, mais leur présence ne présente aucun risque d'interférences lors d'une mesure par ICP-MS ou lors de la quantification de ^{90}Sr par compteur proportionnel à gaz.

Tableau V-9 : Présence des éléments stables dans les différentes fractions du protocole

Etapas communes aux deux protocoles	Chargement + rinçage	~ 100 % de Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Ti, Tl, V et Zn
	Fraction Th, Pu et Np	62 % de Bi
Premier protocole (mesure par ICP-MS)	Fraction U et Sr	105 % de Ca et 67 % de In
	Fraction Am et Cm	35 % de Bi, 95 % de Zr et 100 % de Y
Deuxième protocole (comptage de ^{90}Sr par compteur proportionnel)	Fraction U	20 % de Ca et 68 % de In
	Fraction Am et Cm	35 % de Bi, 95 % de Zr et 100 % de Y
	Fraction Sr	\emptyset^*
	Rinçage de la résine Sr	80 % de Ca

* Aucun élément n'a été détecté dans cette fraction

Le protocole de séparation mis en place permet ainsi de purifier quantitativement la matrice et de séparer les éléments interférents. Après les étapes de fixation des degrés d'oxydation de Np et de Pu et la séparation par chromatographie d'extraction, les rendements de récupération obtenus pour tous les éléments d'intérêt sont excellents.

2- Automatisation de l'étape de séparation, couplage avec l'ICP-MS et mesure par compteur proportionnel à gaz

Après la mise en place du protocole de séparation des éléments d'intérêt, cette étape a été automatisée et couplée à la mesure. Le couplage de la séparation automatisée à la mesure est en ligne si la quantification est par ICP-MS et hors ligne si la quantification de ^{90}Sr est réalisée par compteur proportionnel à gaz.

2.1- Chromatographie d'extraction automatisée et couplage en ligne avec l'ICP-MS

2.1.1- Schéma des vannes et script

Afin d'automatiser le protocole de séparation par chromatographie d'extraction mis en place, dans un premier temps, toutes les vannes disponibles ont été utilisées.

La figure V-18 présente un schéma simplifié des colonnes chromatographiques du protocole à automatiser, les colonnes 1, 2 et 3 représentent les colonnes contenant respectivement les résines TEVA[®], DGA N et Sr :

- chaque colonne doit avoir une entrée des éluants et être donc reliée à une pompe quaternaire ;
- chaque colonne doit avoir une sortie pour les déchets et une autre directement reliée à l'ICP-MS ;
- les trois colonnes doivent être reliées entre elles (colonne 1 reliée à colonne 2 et colonne 2 reliée à colonne 3) ;
- la colonne 1 doit avoir une entrée pour l'échantillon, elle doit donc être reliée au passeur d'échantillons par l'intermédiaire de la pompe péristaltique. Cette pompe permet d'aspirer l'échantillon vers la colonne 1.

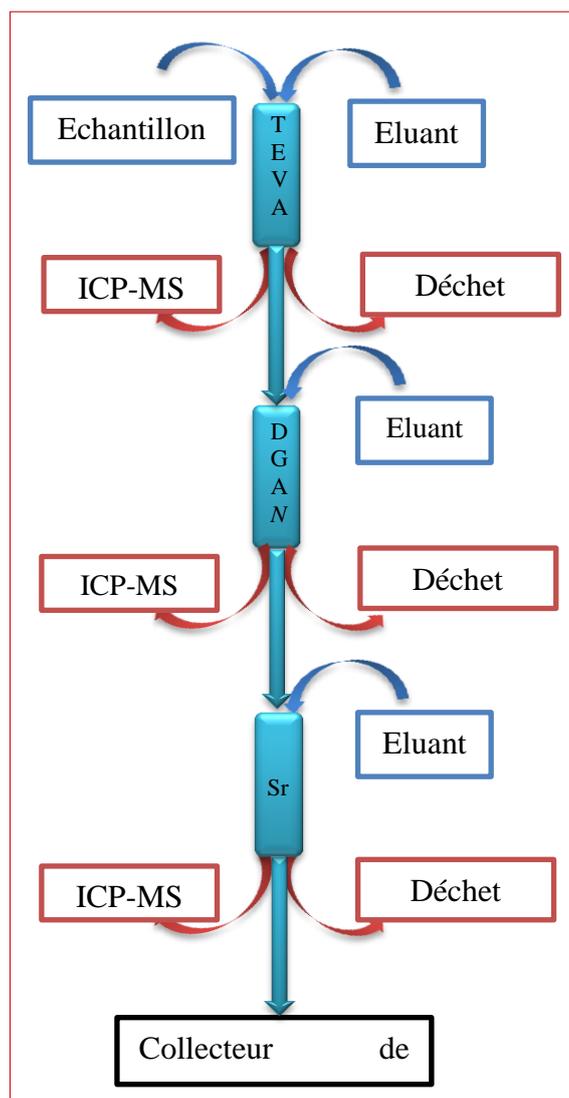


Figure V-18 : Schéma simplifié des colonnes : différentes entrées et sorties

Afin de relier les différents modules de la chromatographie liquide aux colonnes, les colonnes entre elles ainsi que les colonnes à l'ICP-MS, une tubulure en PEEK et en téflon est utilisée.

Le diamètre de chaque tube est choisi selon sa fonction :

- pour le chargement de l'échantillon et les sorties déchets, des tubes de 0,75 mm de diamètre interne sont utilisés afin de minimiser le risque d'obstruction avec les particules parfois présentes dans les échantillons ;
- pour relier les colonnes entre elles et aux pompes quaternaires, des tubes de 0,5 mm de diamètre sont utilisés ;
- pour relier les colonnes à l'ICP-MS, des tubes de 0,25 mm sont utilisés. Ce petit diamètre lors de l'élution permet de minimiser les temps morts sans aucun risque d'obstruction, car les colonnes éliminent toutes les éventuelles particules initialement présentes dans les échantillons ;

La figure V-19 présente le schéma mis en place et les différentes vannes.

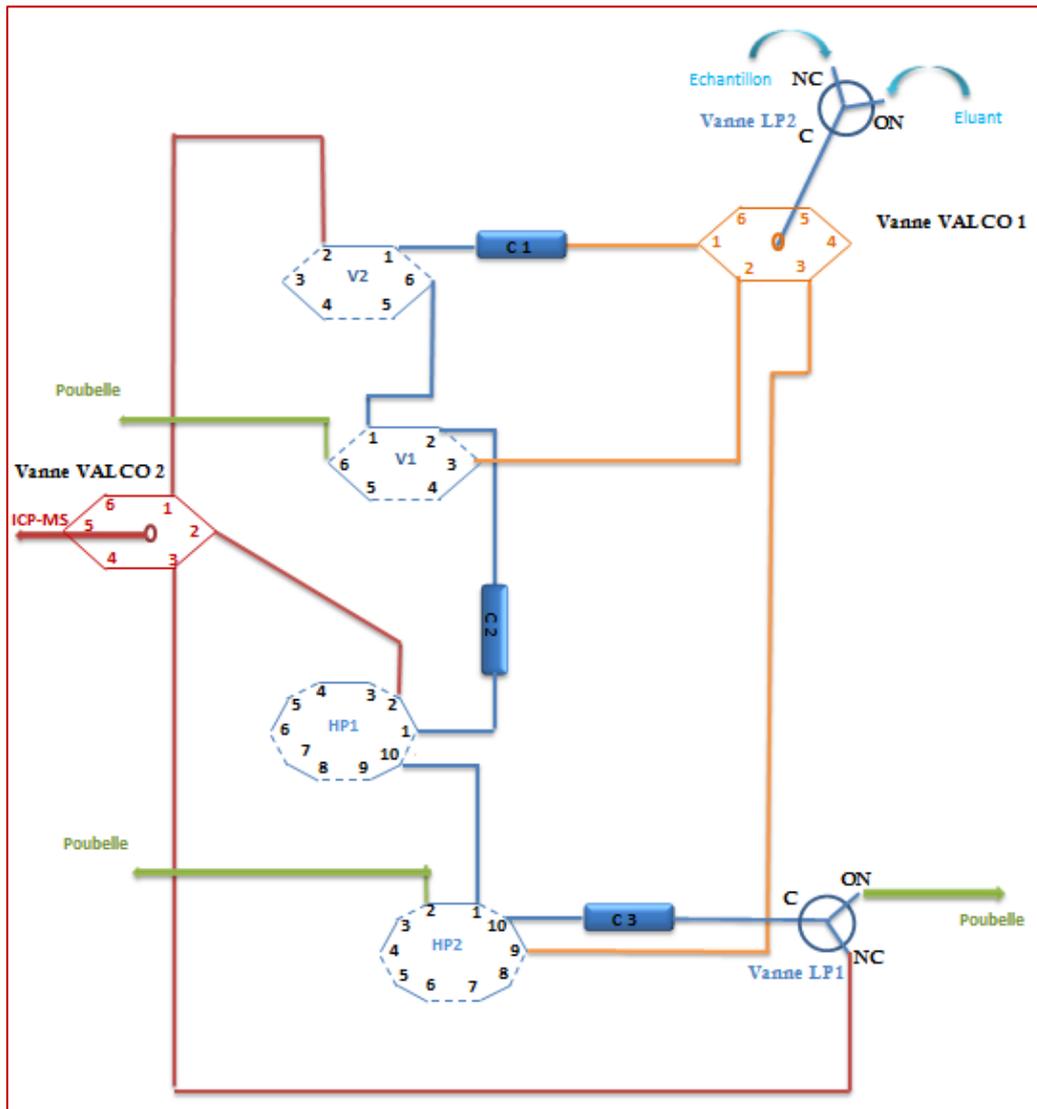


Figure V-19 : Schéma des vannes

Le tableau V-10 détaille les différentes étapes des deux protocoles de séparation automatisée, la position de chaque vanne, les points de départ et d'arrivée ainsi que les commandes spéciales lors de chaque étape. Toutes ces informations sont communiquées à la chromatographie liquide via un scénario qui précise la durée de chaque étape, les débits de la pompe quaternaire et de prélèvement des échantillons, la composition des solutions et le moment du déclenchement des commandes spéciales. Dans ces deux scénarios, une seule pompe quaternaire a été utilisée.

Chapitre V : Mise en place du protocole avec des échantillons synthétiques

Tableau V-10 : Etapes des protocoles de séparation automatisée

	Conditionnement et rinçage de TEVA® + DGA N	Chargement de l'échantillon	Conditionnement et rinçage de la résine Sr (Sr)	Elution de TEVA® (Th, Np, Pu)	Elution de DGA N (Am, U, Sr)	Elution de DGA N vers résine Sr	Elution de la résine Sr (Sr)
Départ	Pompe quaternaire	Passeur d'échantillon	Pompe quaternaire	Pompe quaternaire	Pompe quaternaire	Pompe quaternaire	Pompe quaternaire
LP2	Ouverte	Fermée	Ouverte	Ouverte	Ouverte	Ouverte	Ouverte
Valco 1	1	1	3	1	2	2	3
V2	Chargement	Chargement	-	Injection	-	-	-
V1	Injection	Injection	-	-	Chargement	Chargement	-
HP1	A	A	-	-	B	A	-
HP2	B	B	B	-	-	A	B
LP1	-	-	Fermée	-	-	Fermée	Ouverte
Valco 2	-	-	-	1	2	-	-
Arrivée	Déchet	Déchet	Déchet	ICP-MS	ICP-MS	Déchet	Déchet
Commandes spéciales	-	- Démarrage du passeur d'échantillons - Démarrage de la pompe péristaltique	-	- Démarrage de la mesure	-	-	- Collecte de la fraction

Avant le chargement de l'échantillon, un signal est envoyé au passeur qui actionne la pompe péristaltique et démarre le chargement en se plaçant dans l'échantillon à prélever. L'étape de chargement se poursuit en rinçant le passeur avec 3 mL de HNO₃ 3 M, même milieu que l'échantillon. Cette étape de rinçage du passeur permet de garantir que la totalité de l'échantillon prélevé a été chargée sur les colonnes.

Les étapes de rinçage des colonnes incluent celles après le chargement, celle de rinçage de U de la résine TEVA[®] et celle de rinçage de Zr de la DGA N. Toutes ces fractions sont rejetées. Avant le début de l'élution, un signal est envoyé à l'ICP-MS, qui est en attente de mesure, pour qu'il démarre. La durée de la mesure est indiquée dans le logiciel de l'ICP-MS, une fois cette durée écoulée, la mesure s'arrête et les résultats sont affichés.

La durée de la mesure correspond aux durées cumulées de toutes les étapes d'élution. Les résultats sont sous la forme de chromatogrammes (figure V-20).

La figure V-20 présente le chromatogramme obtenu après une séparation automatisée et une mesure en ligne, exclusivement par ICP-MS.

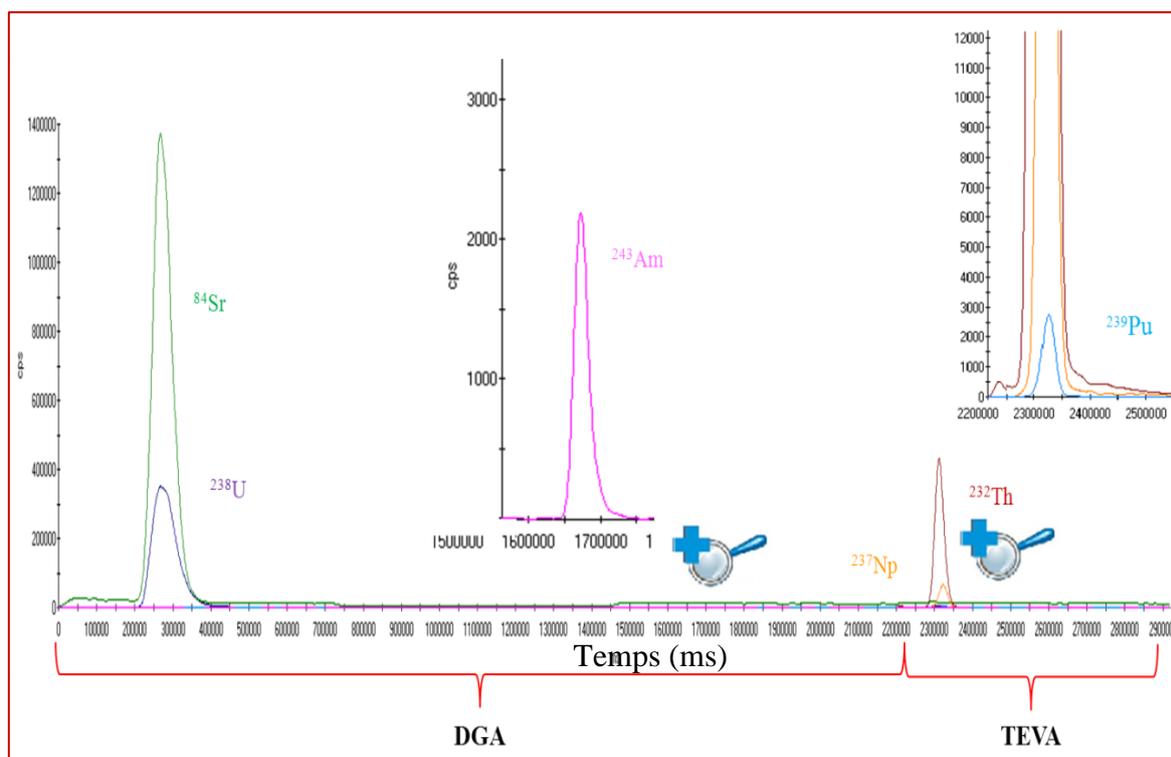


Figure V-20 : Chromatogramme obtenu suite à une séparation employant le protocole (a)

La durée totale de la séparation et de la mesure est de 68 min. Cette durée a été obtenue pour des volumes d'élution de 10 mL et de rinçage de 5 mL, un débit de $0,85 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et une longueur de colonnes de 100 mm ($V_{\text{résine}} = 1,7 \text{ mL}$).

Si l'élution de Th, Np et Pu de la résine TEVA est réalisée en premier avec HEDPA, une fraction de la solution de HEDPA reste dans la tubulure. Cette fraction est mélangée à la solution HNO_3 0,1 M et suffit à éluer Am lors de l'élution de U et de Sr.

La séparation automatisée a permis d'avoir des rendements de récupération équivalents à ceux obtenus lors d'une séparation sur paillasse, pour tous les éléments étudiés. En outre, la mesure en ligne a permis d'avoir un gain en signal d'un facteur ~ 20 par rapport à une mesure hors ligne pour laquelle les fractions d'élution sont collectées et ensuite mesurées.

Lors du chargement de l'échantillon, un pic de pression a été observé ($\sim 10 \text{ MPa}$). Ce pic est dû à la contre-pression générée par les colonnes et a induit des fuites répétées des vannes basse pression (LP1 et LP2).

Un nouveau montage des vannes a donc été réalisé. Ce montage ne contient que des vannes haute pression (figure V-21).

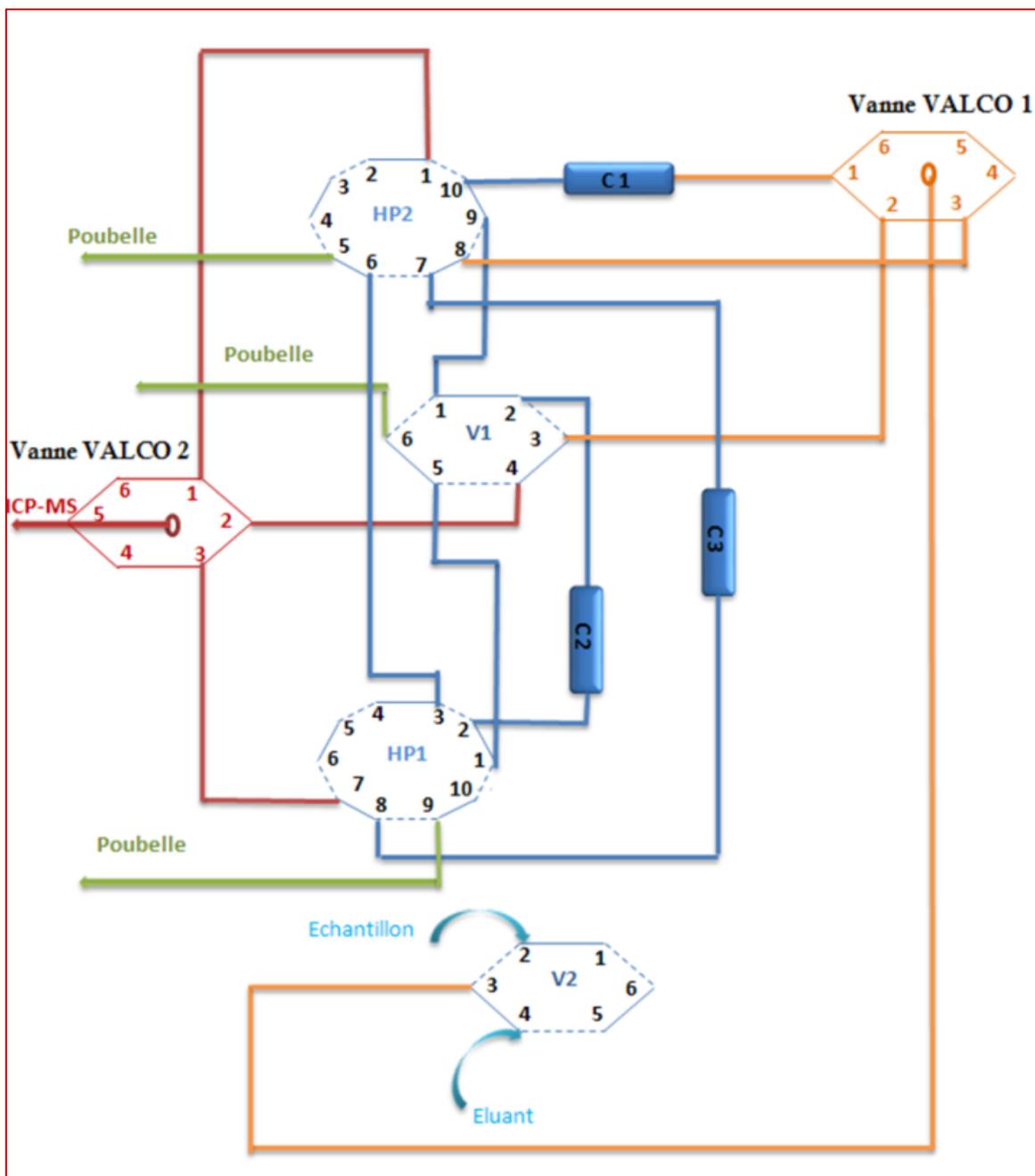


Figure V-21 : Montage des vannes sans les vannes basse pression

Le tableau V-11 présente les conditions opératoires de chaque étape de la séparation automatisée avec le deuxième montage.

Pour ce deuxième montage, les conditions opératoires de séparation ont été conservées et les performances (durée totale et gain en signal) sont équivalentes.

Ces conditions opératoires sont celles qui se rapprochent le plus des conditions de séparation sur paillasse (non automatisée). Afin d'obtenir les meilleures performances possibles, une optimisation de ces conditions est nécessaire (Qiao *et al.*, 2013).

Chapitre V : Mise en place du protocole avec des échantillons synthétiques

Tableau V-11 : Etapes des protocoles de séparation automatisée sans les vannes basse pression

	Conditionnement et rinçage de TEVA® + DGA N	Chargement de l'échantillon	Conditionnement et rinçage de la résine Sr (Sr)	Elution de TEVA® (Th, Np, Pu)	Elution de DGA N (Am, U, Sr)	Elution de DGA N vers résine Sr	Elution de la résine Sr (Sr)
Départ	Pompe quaternaire	Passeur d'échantillons	Pompe quaternaire	Pompe quaternaire	Pompe quaternaire	Pompe quaternaire	Pompe quaternaire
V2	Injection	Chargement	Injection	Injection	Injection	Injection	Injection
Valco 1	1	1	3	1	2	2	3
HP2	B	B	B	A	-	A	B
V1	Injection	Injection	-	-	Chargement	Chargement	-
HP1	A	A	A	-	B	A	A
Valco 2	-	-	-	1	2	-	-
Arrivée	Déchet	Déchet	Déchet	ICP-MS	ICP-MS	Déchet	Déchet
Commandes spéciales	-	- Démarrage du passeur d'échantillons - Démarrage de la pompe péristaltique	-	- Démarrage de la mesure	-	-	- Collecte de la fraction

2.1.2- Optimisation des conditions opératoires (plan d'expériences)

Les facteurs à optimiser, variables d'entrée, afin d'obtenir les conditions opératoires idéales pour la séparation automatisée mise en place sont :

- les débits de conditionnement et de rinçage des résines (1 à 3 mL) ;
- les débits de chargement de l'échantillon (1 à 3 mL) ;
- les débits d'éluion (0,8 à 2 mL) ;
- les longueurs des colonnes (30, 50 ou 100 mm) ;
- la granulométrie de la résine (50 - 100 μm ou 100 - 150 μm).

Cette optimisation a été réalisée dans les limites d'utilisation de la chromatographie liquide et de l'ICP-MS. En effet, le débit maximal des étapes de chargement de l'échantillon, de conditionnement et de rinçage des résines ne peut pas dépasser 3 mL.min⁻¹. Au-delà de ce débit, la contre-pression des colonnes est trop élevée et des fuites risquent d'avoir lieu. Les débits d'éluion, quant à eux, ne doivent pas dépasser 2 mL.min⁻¹. En effet, le nébuliseur utilisé dans le système d'introduction de l'ICP-MS (Mira Mist, Burgener Research Inc.) ne permet pas des débits supérieurs.

Cette optimisation vise à rendre la durée totale de la séparation et de la mesure la plus courte possible et à augmenter la sensibilité, grâce à des pics chromatographiques plus hauts et donc plus fins, tout en gardant une bonne répétabilité et des rendements de récupération élevés.

Afin d'optimiser ces variables de sortie, un plan d'expériences a été réalisé. Dans ce plan d'expériences, le domaine d'étude de la variable d'entrée « débit de chargement », qui inclut les débits de conditionnement, de rinçage et de chargement de l'échantillon, a été entre 1 et 3 mL.min⁻¹. Pour la variable d'entrée « débit d'éluion », le domaine d'étude a été entre 0,8 et 2 mL.min⁻¹.

2.1.2.1- Plan d'expériences

Pour définir le plan d'expériences, le logiciel Minitab[®] 17 a été utilisé. Le plan d'expériences réalisé est un plan factoriel à 4 facteurs (débit de chargement, débit d'éluion, longueur des colonnes et granulométrie de la résine) et 16 essais. Un nombre d'essais égal à 2^k (avec k nombre de facteurs) permet d'obtenir une résolution complète lors de la réalisation d'un plan d'expériences factoriel. Ce plan a donc une résolution complète. Cette résolution signifie qu'aucun effet principal n'est confondu (aliasé) avec un autre effet principal ni avec une

Chapitre V : Mise en place du protocole avec des échantillons synthétiques

interaction à 2 ou 3 facteurs et qu'aucune interaction à 2 ou 3 facteurs n'est aliasée avec une autre interaction.

A ces 16 essais, 4 réplicas ont été ajoutés. Ces réplicas ont été aléatoirement choisis par le logiciel pour avoir une idée sur la stabilité des réponses.

Deux points centraux ont également été ajoutés aux essais. L'utilisation des points centraux est une manière très robuste pour vérifier la linéarité du modèle.

Le tableau V-12 présente les 22 essais qui ont été réalisés.

La première colonne du tableau V-12 correspond à l'ordre des essais proposé par le logiciel Minitab[®], les lignes surlignées correspondent aux quatre réplicas, 2 à 2. Les deux points centraux correspondent aux essais 8 et 11.

Tableau V-12 : Essais du plan d'expériences

Ordre essais	Débit de chargement (mL.min ⁻¹)	Débit d'éluion (mL.min ⁻¹)	Longueur colonnes (mm)	Granulométrie des résines (µm)
1	1	2	100	50 - 100
2	3	0,8	30	100 - 150
3	1	0,8	100	100 - 150
4	1	2	100	100 - 150
5	1	0,8	30	50 - 100
6	1	2	30	100 - 150
7	1	0,8	30	50 - 100
8	2	1,4	50	100 - 150
9	3	2	30	100 - 150
10	1	2	30	100 - 150
11	2	1,4	50	50 - 100
12	3	2	30	50 - 100
13	3	2	100	50 - 100
14	3	0,8	30	50 - 100
15	3	2	30	50 - 100
16	1	2	100	50 - 100
17	1	0,8	30	100 - 150
18	1	0,8	100	50 - 100
19	3	0,8	100	100 - 150
20	3	0,8	100	100 - 150
21	3	2	100	100 - 150
22	3	0,8	100	50 - 100

2.1.2.2- Exploitation du plan d'expériences

Différents paramètres ont été exploités avec le logiciel suite aux résultats obtenus après les 22 essais réalisés :

- les **rendements de récupération** de tous les éléments ont été calculés en divisant les aires des pics par la durée correspondante. Les nombres de coups.s⁻¹ obtenus ont été comparés à ceux obtenus lors de la mesure en continu d'un témoin ;
- le **gain en signal** pour chaque élément a été calculé en divisant le signal obtenu au sommet de chaque pic par le signal obtenu lors d'une mesure en continu d'un témoin ;
- le **gain de temps** a été calculé en se basant sur la largeur à la base de chaque pic ;
- afin de déterminer l'**efficacité** de chaque essai, les nombres de plateaux théoriques (N) ont été calculés pour chaque élément :

$$N = 5,54 \times (t_r/w_{1/2})^2$$

Avec : t_r , temps de rétention et $W_{1/2}$, largeur du pic à mi-hauteur

- les **hauteurs équivalentes aux plateaux théoriques** (HEPT) ont également été calculées :

$$HEPT = \frac{L}{N}$$

Avec : L , longueur des colonnes

Les largeurs des pics à mi-hauteur et à la base ont été déterminées avec le logiciel Python (x,y) en rédigeant un code permettant de lisser les pics en se basant sur la méthode des moindres carrés.

Minitab® a été utilisé pour analyser les réponses obtenues pour chaque paramètre de chaque élément.

Dans la suite de cette partie, uniquement les résultats détaillés obtenus pour U et les résultats finaux pour tous les éléments seront présentés.

Pour les réponses des rendements de récupération en U, par exemple, obtenues pour chaque essai, le logiciel calcule, dans un premier temps, la moyenne et la variance des réponses et élimine les valeurs aberrantes (test de Grubbs). Dans un deuxième temps, la normalité de la réponse est vérifiée en traçant la droite de Henry : la probabilité ou la fréquence cumulée (P) en fonction de la valeur résiduelle (V) pour chaque réponse.

La figure V-22 présente la droite de Henry obtenue pour les rendements de récupération en U (% U). Toutes les réponses se situent sur la droite, elles suivent donc une loi normale.

La probabilité ou la fréquence cumulée (P) est présentée dans la figure V-22 en pourcentage et elle correspond au rapport de l'effectif cumulé par l'effectif total. L'effectif cumulé est le nombre de valeurs inférieures ou égales à chaque rendement en U (x) et l'effectif total correspond aux maximums des effectifs cumulés (NF X 06-050, 1995).

$$P (\%) = \frac{\text{Effectif cumulé}}{\text{Effectif total}} = \frac{\text{Nombre de valeurs } \leq x}{\text{Maximum des valeurs}}$$

Les valeurs résiduelles (V) correspondent à la différence entre les valeurs obtenues pour les rendements et la valeur moyenne, divisée par l'écart type entre les valeurs (σ), le tout divisé par le degré de liberté (ddl) moins 1. Le degré de liberté (ddl) dans ce cas correspond au nombre total d'expériences.

$$V = \frac{\frac{(x - \text{moyenne des valeurs})}{\sigma}}{\text{ddl} - 1}$$

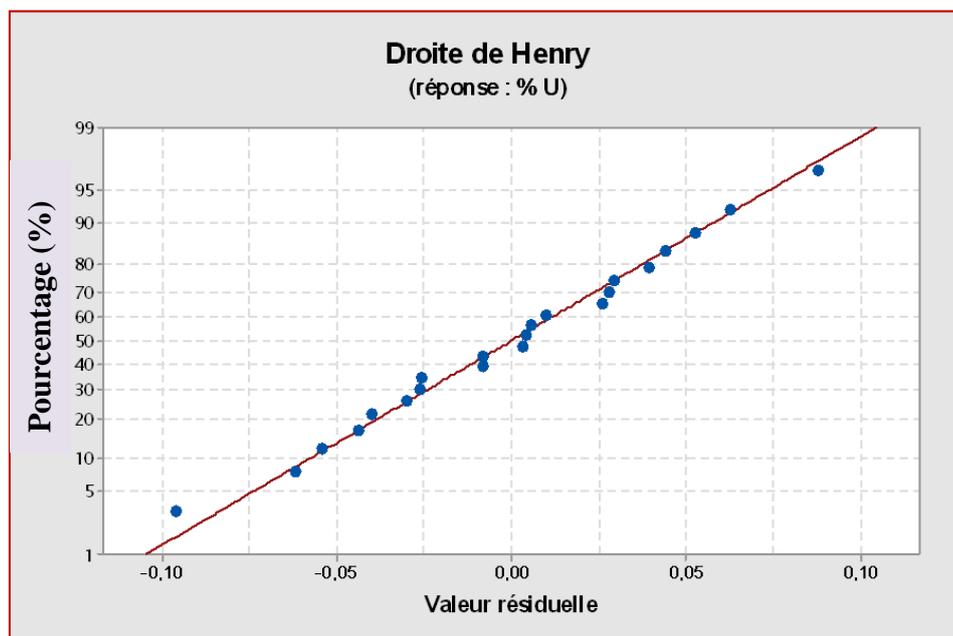


Figure V-22 : Droite de Henry obtenue pour les rendements de récupération en U

Dans un troisième temps, les effets significatifs sont déterminés.

La figure V-23 présente le diagramme de Pareto qui a été obtenu suite à l'analyse des résultats des rendements de récupération en U. Le diagramme de Pareto permet de déterminer graphiquement l'importance des effets, suivant une loi normale, en les classant du plus au moins significatif.

Ce diagramme de Pareto est basé sur la loi de Student ($\alpha = 0,05$ et $ddl = 16$), table en annexe 5. Dans ce cas, les degrés de liberté sont égaux aux degrés de liberté du terme d'erreur (nombre d'expériences dont les résultats ne suivent pas une fonction affine, droite d'équation $ax + b$). La ligne rouge sur la figure V-23 correspond à la valeur du quantile d'ordre 0,975 ($1-\alpha/2$) avec 16 degrés de liberté. L'effet normalisé correspond à la différence entre la moyenne des écarts des différents résultats obtenus pour chaque terme et la moyenne de tous les résultats.

En d'autres termes, la probabilité de dépasser un effet normalisé égal à 2,120 sur la ligne rouge est égale à 97,5 %. Au-delà de cette valeur, le facteur est considéré statistiquement significatif.

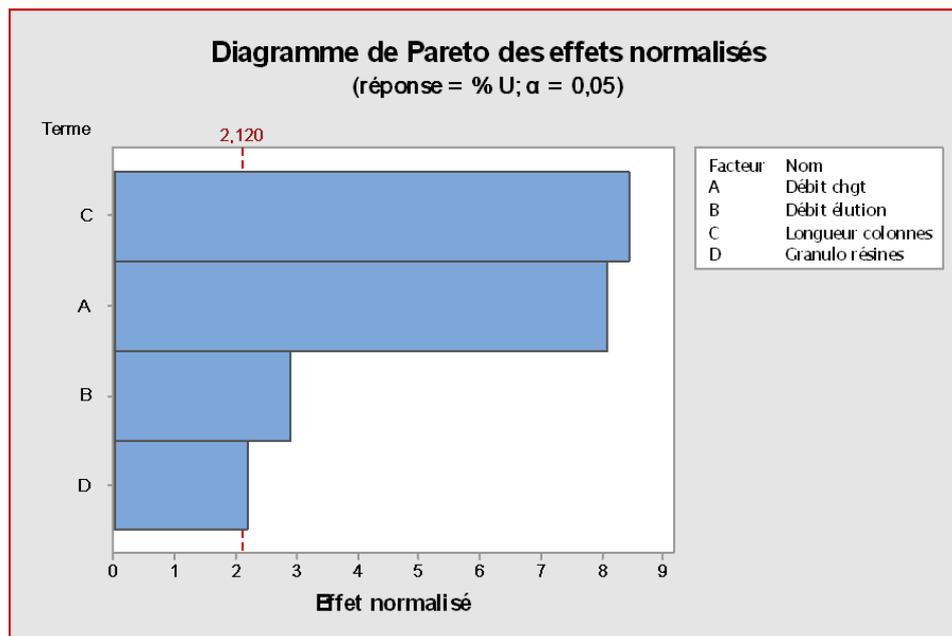


Figure V-23 : Diagramme de Pareto pour les rendements de récupération en U

Dans le cas des rendements de récupération en U, tous les facteurs (débits de chargement et d'élution, longueur des colonnes et granulométrie des résines) sont statistiquement significatifs.

Chapitre V : Mise en place du protocole avec des échantillons synthétiques

Enfin, l'équation modélisant les réponses obtenues en fonction des effets est déterminée et des graphiques de contour peuvent être tracés.

Les graphiques de contour permettent de déterminer graphiquement les valeurs des différents facteurs répondant à des conditions préalablement imposées.

Le tableau V-13 résume les conditions qui ont été imposées. Ces conditions sont des valeurs limites (basses et hautes) des différents paramètres à optimiser.

Tableau V-13 : Limites basses et limites hautes des paramètres à optimiser

	Th	U	Pu	Np	Am	Sr
Rendement de récupération (%)	80-100	70-100	60-100	80-100	80-100	70-100
Gain en signal	20-200	20-200	14-200	20-200	20-200	20-200
N (nombre de plateaux théoriques)	1000-10000	1000-10000	1000-10000	1000-10000	1000-10000	1000-10000
HEPT (mm)	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1
Largeur à la base du pic (s)	8-300	8-300	8-300	8-300	8-300	8-300

Les limites imposées pour les rendements de récupération et les gains en sensibilité ont été définies en se basant sur les résultats déjà obtenus lors d'une séparation non-automatisée sur paillasse. Une légère diminution a, tout de même, été observée pour les rendements en Pu après l'automatisation de la séparation. Cette diminution s'est traduite par des limites basses imposées légèrement inférieures pour le rendement et le gain en signal pour Pu.

Les limites imposées pour N et HEPT prennent en compte les observations expérimentales ainsi que les valeurs classiquement obtenues pour des séparations par chromatographie liquide ayant une bonne efficacité.

La limite basse imposée pour la largeur à la base du pic est de 8 s. Cette limite a été définie, car elle permet d'obtenir des pics ayant de 6 à 10 points, une limite plus basse ne permettrait pas d'obtenir assez de points pour exploiter correctement le pic.

La figure V-24 présente un graphique de contour obtenu pour les rendements de récupération pour tous les éléments d'intérêt. Ce graphique a été tracé en fonction des débits d'élution et de chargement et pour une longueur des colonnes et une granulométrie maintenues et égales à

100 mm et 50 - 100 μm respectivement. Sur ce graphique, la zone blanche regroupe les valeurs des débits permettant de répondre aux contraintes de rendements imposées. La zone grise représente les valeurs des débits ne permettant pas de répondre aux contraintes. Ainsi, le rendement imposé pour Sr (70 %), représenté par la ligne orange, est limitatif et impose donc les débits pour tous les éléments.

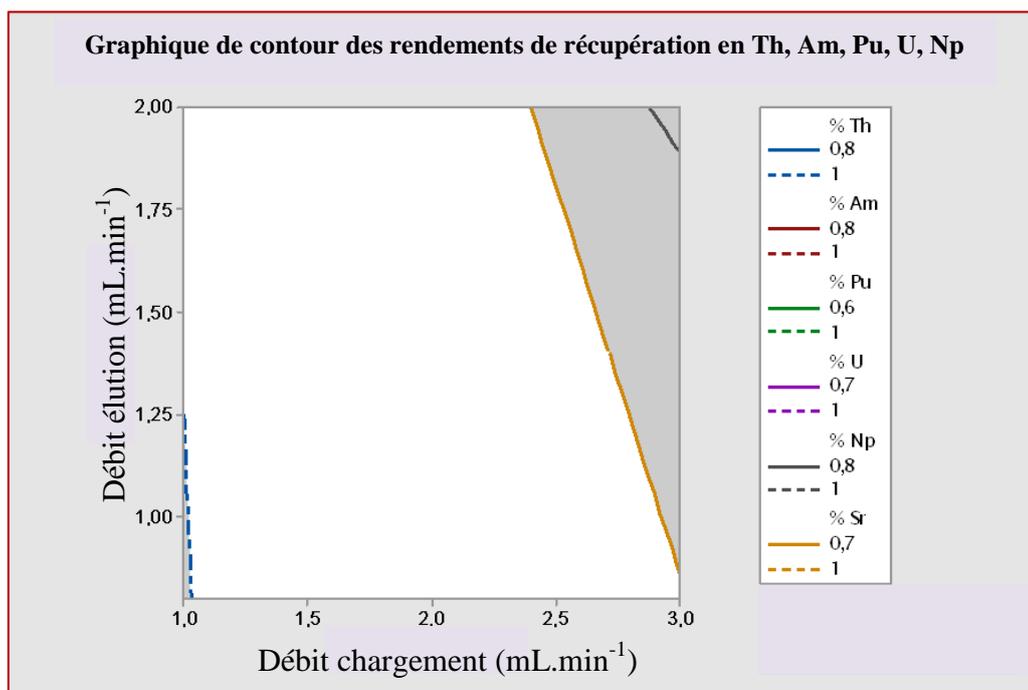
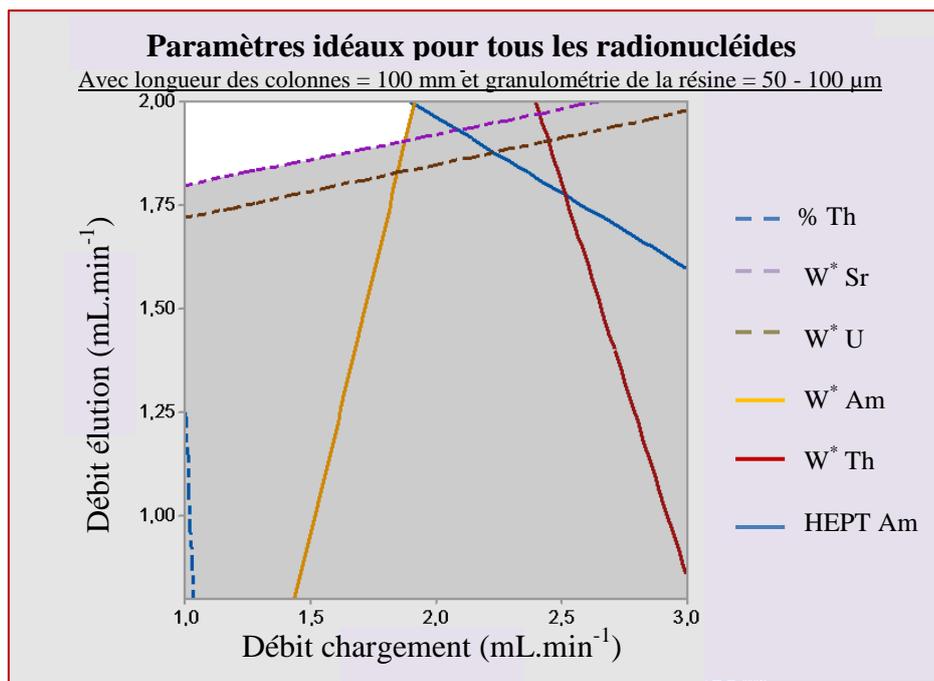


Figure V-24 : Graphique de contour des rendements de récupération en éléments d'intérêt

Les lignes en pointillé correspondent aux limites imposées hautes et les lignes pleines correspondent aux limites imposées basses.

Les graphiques de contour ont été tracés pour tous les paramètres en faisant varier les facteurs ayant des effets significatifs et en fixant les autres facteurs (annexe 3).

La figure V-25 présente un graphique de contour rassemblant toutes les limites imposées de tous les paramètres pour les 6 éléments étudiés. Ce graphique est en fonction des débits d'élution et de chargement et pour des valeurs de la longueur des colonnes et de la granulométrie des résines maintenues à 100 mm et 50 - 100 μm respectivement.



* Largeur à la base du pic

Figure V-25 : Graphique de contour de tous les paramètres
 (Longueur colonnes = 100 mm et granulométrie de la résine = 50 - 100 μm)

D'après ce graphique, pour un débit de chargement $< 1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et un débit d'éluion $\sim 1,75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, les largeurs aux bases des pics d'éluion de U et de Sr dépassent 300 s. Par ailleurs, pour des débits de chargement et d'éluion $> \sim 1,75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, la largeur à la base du pic d'éluion de Am est $< 8 \text{ s}$. Afin de répondre à toutes les contraintes imposées, la zone permise est donc très restreinte.

Les limites imposées des autres paramètres ne sont pas visibles sur la figure V-25, car la totalité de la zone est permise, pour ces valeurs de maintien.

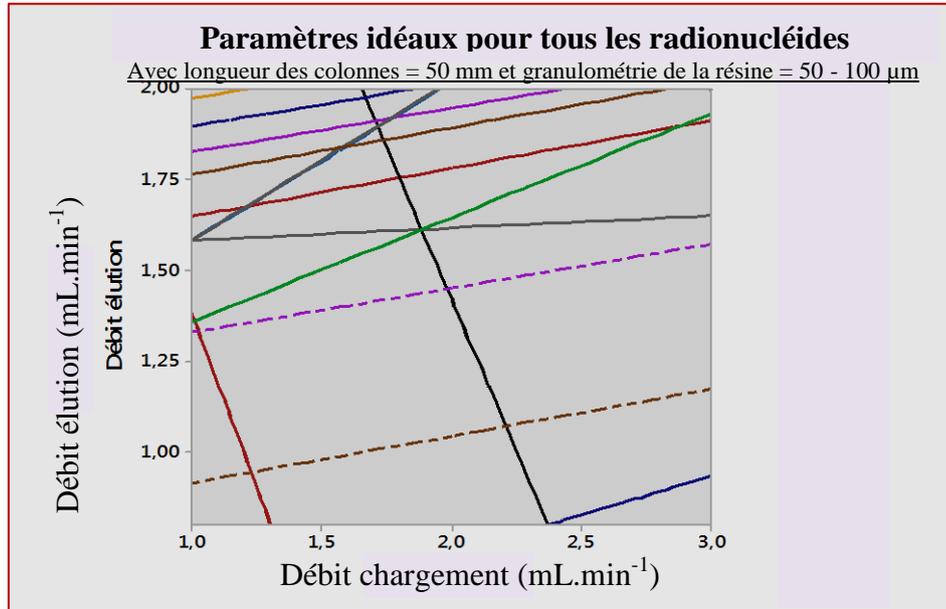
En changeant la valeur de maintien de la longueur des colonnes de 100 à 50 mm, aucun couple de débits (chargement et éluion) ne permet de répondre à toutes les contraintes imposées (figure V-26). En effet, dans ce cas de figure, les largeurs à la base des pics de U et de Sr sont en dessous des limites basses imposées. Ce résultat s'explique par les facteurs de rétention faibles des deux éléments sur la résine TRU.

En utilisant des colonnes de 30 mm de longueur, les rendements de récupération et les largeurs des pics de la quasi-totalité des éléments sont en dessous des limites basses imposées (graphique non présenté).

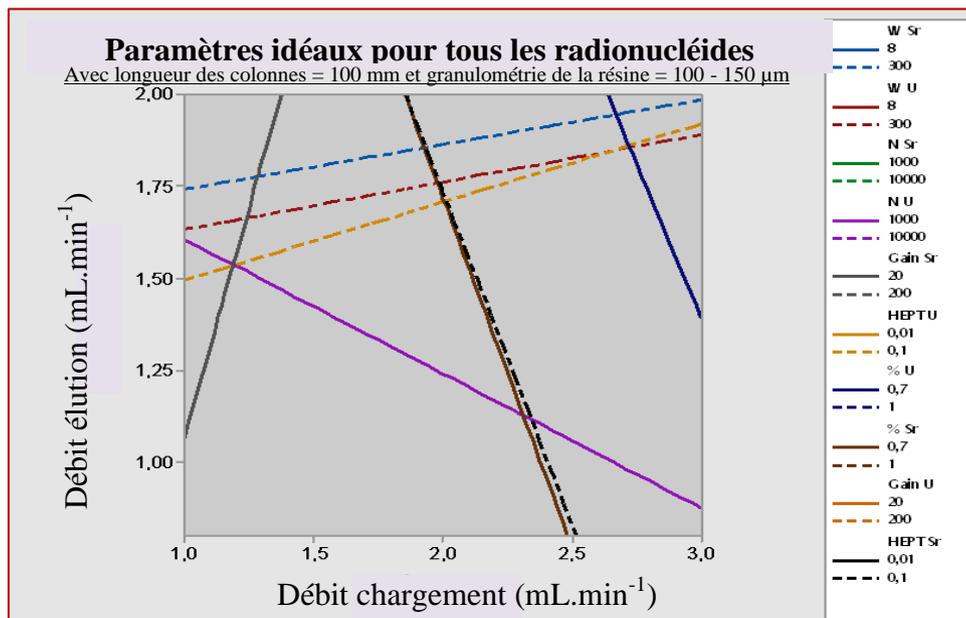
En changeant la valeur de maintien de la granulométrie des résines de 50 - 100 μm à 100 - 150 μm , aucun couple de débits ne permet de répondre à toutes les contraintes

Chapitre V : Mise en place du protocole avec des échantillons synthétiques

imposées (figure V-27). En effet, en augmentant la granulométrie, les temps de rétention et d'élu­tion sont plus élevés, ce qui augmente les largeurs à la base des pics et diminue N. Dans le cas du protocole de séparation mis en place, ce phénomène est particulièrement important pour U et pour Sr. Par ailleurs, pour des débits de chargement élevés, les rendements en U et en Sr sont en dessous des limites imposées.



*Figure V-26 : Graphique de contour de tous les paramètres
(Longueur colonnes = 50 mm et granulométrie de la résine = 50 - 100 µm)*



*Figure V-27 : Graphique de contour de tous les paramètres
(Longueur colonnes = 100 mm et granulométrie de la résine = 100 - 150 µm)*

Chapitre V : Mise en place du protocole avec des échantillons synthétiques

Les différents résultats obtenus ont permis de définir les conditions idéales de séparation automatisée. Ces conditions sont résumées dans le tableau V-14.

Tableau V-14 : Conditions optimisées de la séparation automatisée

Paramètre	Condition retenue
Débit de chargement	1,5 mL.min ⁻¹
Débit d'élution	2 mL.min ⁻¹
Longueur des colonnes	100 mm
Granulométrie de la résine	50 - 100 µm

Par ailleurs, les volumes d'élution ont été réduits à ~ 6 mL pour s'adapter aux nouveaux pics très fins.

Le tableau V-15 présente les performances obtenues, pour le protocole (a), suite à l'optimisation et en utilisant les conditions de séparation citées plus haut. Ces performances sont obtenues pour une **durée totale de séparation et de mesure de 19 min** au lieu de plusieurs semaines pour certains radionucléides.

Tableau V-15 : Performances de la séparation automatisée

	Rendement (%)	Gain en signal	N	HEPT (mm)
U	85	47	1319	0,08
Th	95	28	1580	0,07
Np	90	21	1349	0,06
Pu	67	16	1155	0,09
Am	98	49	1728	0,06
Sr	80	24	1418	0,07

2.2- Détermination du radiostrontium par compteur proportionnel à gaz

Afin d'abaisser les limites de détection en ^{90}Sr , une alternative pour collecter sa fraction après la séparation automatisée et le quantifier par compteur proportionnel à gaz (CPG) a été mise en place.

La méthode la plus commune pour quantifier ^{90}Sr par CPG consiste en la quantification de son fils ^{90}Y . Cette méthode nécessite une attente de 10 à 15 jours, après la séparation de Sr de Y, afin d'atteindre l'équilibre séculaire entre les deux radio-isotopes.

La stratégie pour diminuer cette durée a été de compter directement la fraction contenant ^{90}Sr sans attendre l'équilibre, tout en minimisant la durée et le nombre des cycles de comptage.

Dans un premier temps, la fraction d'élution de Sr est donc collectée et des quantités connues de Sr et de Y stables sont ajoutées à la fraction.

Dans un deuxième temps, une séparation de Sr et de Y est réalisée en précipitant l'yttrium sous forme d'hydroxyde d'yttrium. Cette étape permet d'avoir un t_0 (temps de séparation de ^{90}Sr de son fils ^{90}Y) précis.

Dans un troisième temps, Sr est précipité sous forme d'oxalate de strontium sur des filtres. Ces filtres sont ensuite pesés afin de déterminer, par gravimétrie, le rendement de précipitation.

Enfin, ces filtres sont placés dans le compteur proportionnel à gaz.

2.2.1- Préparation des filtres

Avant la préparation des filtres, 1 mL d'une solution de Sr stable (10 g.L^{-1}) et 1 mL d'une solution de Y stable (10 g.L^{-1}) sont ajoutés à la fraction d'élution de Sr pour jouer le rôle d'entraîneurs lors des précipitations.

Le tableau V-16 présente les étapes de séparation de Y de la fraction Sr en le précipitant sous forme d'hydroxyde d'yttrium.

Tableau V-16 : Conditions optimisées de la séparation automatisée

1	Ajustement du pH de la solution à 9 avec NH_4OH (t_0 est noté)
2	Centrifugation (2500 tr.min^{-1} pendant 10 min)
3	Reprise du précipité (Y(OH)_2) avec $\sim 1 \text{ mL}$ de HNO_3 et dilution avec 20 mL de H_2O
4	Y(OH)_2 est précipité et centrifugé à nouveau et les deux surnageants sont rassemblés

Afin de précipiter Sr sous forme d'oxalate de strontium, 6 mL d'une solution saturée d'acide oxalique sont additionnés au surnageant.

L'oxalate de strontium ($\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)$) peut exister sous deux différentes formes, mono-hydratée ($\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$) ou di-hydratée ($\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Afin de déterminer les rendements de précipitation par gravimétrie, la nature du sel précipité doit être connue. La formation d'oxalate de Sr mono-hydraté est rare et ne devrait pas avoir lieu dans les conditions choisies (Price *et al.*, 1999 ; Bacce *et al.*, 2001). Pour s'en assurer, la formule chimique de l'oxalate de Sr précipité a été déterminée.

Dans un premier temps, le pH permettant de maximiser la quantité d'oxalate de $\text{Sr}_{\text{stable}}$ précipitée a été déterminé. La figure V-28 présente les rendements de précipitation des sels d'oxalate de strontium mono et di-hydratés en fonction du pH, ajusté avec NH_4OH et HNO_3 . Ces rendements ont été obtenus par gravimétrie après la filtration du précipité sur un filtre. Le pH de précipitation retenu est entre 7 et 8.

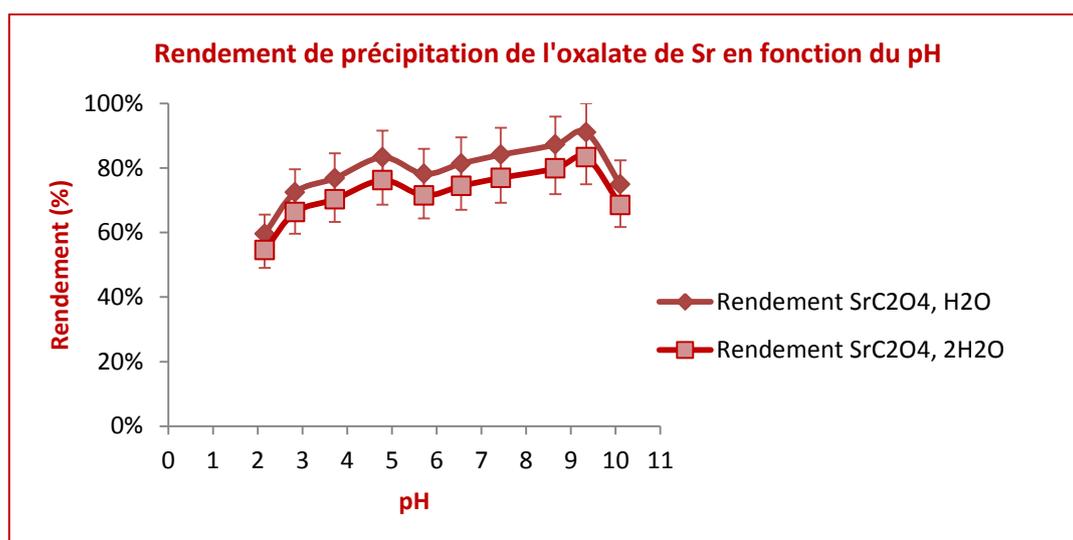


Figure V-28 : Rendements de précipitation des sels d'oxalate de Sr en fonction du pH

Dans un second temps, la formule chimique (nombre de molécule d'eau) de l'oxalate de Sr formés a été déterminée. Pour y parvenir, l'oxalate de Sr formés ont été filtrés sur des filtres « sans cendres » (Whatman n° 42) et calcinés à ~ 550 °C, avec un minéralisateur (SVD 95 P, Gestigkeit), afin d'obtenir du carbonate de Sr (Knaepen *et al.*, 1996). Ce carbonate de Sr ont ensuite été pesés, solubilisés dans HNO_3 0,5 M et Sr a été mesuré par ICP-AES pour déterminer la quantité exacte précipitée.

Pour plus de précision, plusieurs répliques contenant 10, 20 et 30 mg de Sr stable ont été réalisés et chaque réplique a été doublé.

Les résultats obtenus suite à la pesée de l'oxalate de Sr et à la mesure par ICP-AES ont confirmé que le sel d'oxalate de Sr formé est exclusivement di-hydraté ($\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

La pesée du carbonate de Sr n'a pas permis de tirer des conclusions car la température de formation d'oxyde de strontium a été atteinte et une fraction inconnue s'est formée.

Ce protocole de précipitation de l'oxalate de Sr permettra de préparer les filtres en vue de la quantification de ^{90}Sr dans des échantillons inconnus. Par ailleurs, le protocole sera aussi utilisé pour la détermination trimestrielle des rendements de comptage.

2.2.2- Durée des cycles de mesure

Afin de déterminer la durée optimale des cycles de comptage, des analyses de bruits de fond (BDF) ont été réalisées pour différentes durées de ces cycles et pendant 24 heures, sur les huit voies disponibles dans le compteur proportionnel à gaz. Ces BDF ont permis de calculer les seuils de décision (SD) en Bq pour chaque durée et pour toutes les voies (*figure V-29*). Les SD ont été calculés selon la formule de la norme (NF ISO 18589-5, 2009) et peuvent représenter l'équivalent des LD en mesure élémentaire :

$$SD \text{ (Bq)} = \frac{2 \times (1 + \sqrt{(1 + 2 \text{ BDF})})}{t \times 60}$$

Avec, t : durée d'un cycle en minute

Les écart-types sur les SD ont également été calculés en Bq pour les différentes durées des cycles. Ces écart-types permettent d'évaluer la stabilité du signal (*figure V-30*).

D'après les résultats présentés dans les figures V-29 et V-30, les cycles de 2 h permettent d'obtenir les SD les plus bas avec un signal très stable. Par ailleurs, les résultats obtenus pour les cycles de 10 et de 15 min correspondent à des écart-types ~ 2 et 3 fois supérieurs à ceux obtenus pour des durées de 30 et de 45 min.

Ces résultats ont permis de retenir, dans un premier temps, les cycles de 30 et de 45 min pour les résultats très proches et la bonne stabilité du signal qu'ils permettent d'obtenir.

Par ailleurs, pour des durées totales de comptage égales, les cycles de 30 min permettent d'obtenir plus de points.

Une durée de cycle de 30 min a donc été retenue pour la suite de la mise en place de la méthode de quantification de ^{90}Sr par compteur proportionnel à gaz.

Cette durée de cycle permet d'obtenir un SD de l'ordre de 0,006 Bq soit de 12 Bq.kg⁻¹ pour une prise d'essai de 0,5 g d'échantillon et 0,6 Bq.kg⁻¹ pour une prise d'essai de 10 g d'échantillon. Ces valeurs de SD sont nettement inférieures aux niveaux maximaux

admissibles (NMA) recommandés par le conseil des communautés européennes dans le cas d'un accident radiologique qui sont, pour ^{90}Sr , de l'ordre de 30 Bq.kg^{-1} dans l'eau potable.

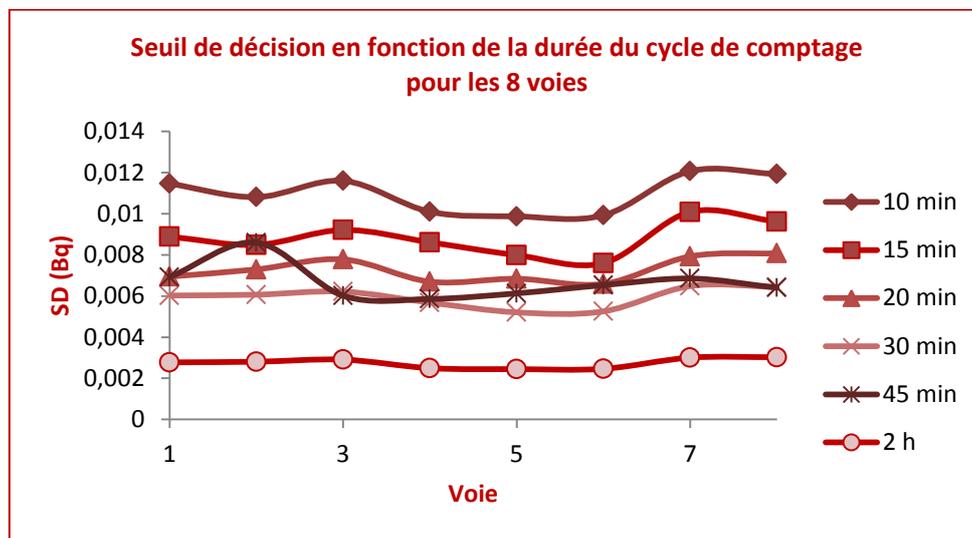


Figure V-29 : Seuils de décision (SD)

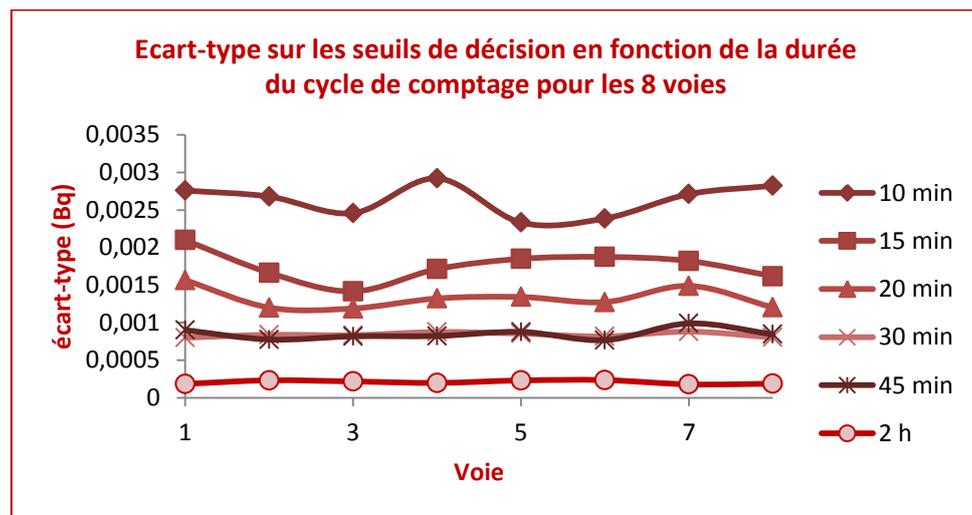


Figure V-30 : Ecart-types sur les SD

2.2.3- Stratégie de calcul

L'oxalate de Sr précipité sur le filtre et placé dans le CPG contient non seulement ^{90}Sr ($T = 28,8$ ans) mais aussi ^{90}Y ($T = 2,67$ j), fils de ^{90}Sr , et éventuellement ^{89}Sr ($T = 50,57$ j).

En effet, dès la séparation de ^{90}Sr et ^{90}Y par précipitation de ce dernier sous forme d'hydroxyde, ^{90}Y commence à croître à nouveau suite à la désintégration de ^{90}Sr . Son activité,

$A_{90\text{Y}}(t)$, au cours du temps et en fonction de l'activité de ^{90}Sr est :

$$A_{90Y}(t) = \left(\frac{\lambda_{90Y}}{\lambda_{90Y} + \lambda_{90Sr}} \right) \times A_{90Sr}(0) \times (e^{-\lambda(90Sr) \times t} - e^{-\lambda(90Y) \times t})$$

$A_{90Sr}(0)$: activité en ^{90}Sr à la date de séparation (t_0)

$\lambda(^{90}\text{Sr})$ et $\lambda(^{90}\text{Y})$: constantes radioactives de ^{90}Sr et de ^{90}Y

Comme $T_{90Sr} \gg T_{90Y}$, alors $\lambda(^{90}\text{Sr}) \ll \lambda(^{90}\text{Y})$ et $\left(\frac{\lambda_{90Y}}{\lambda_{90Y} + \lambda_{90Sr}} \right) \sim 1$. De plus $e^{-\lambda(90Sr) \times t} \sim 1$.

L'expression de $A_{90Y}(t)$ peut donc se simplifier :

$$A_{90Y}(t) = A_{90Sr}(0) \times (1 - e^{-\lambda(90Y) \times t})$$

Par ailleurs, si ^{89}Sr est rejeté lors d'un accident, il ne peut pas être séparé de ^{90}Sr et il contribuera au taux de comptage d'une façon plus ou moins importante selon son activité initiale.

Le taux de comptage net à un temps t ($r(t)$) en coups. s^{-1} est donc :

$$r(t) = x A_{90Sr}(t) + y A_{89Sr}(t) + z A_{90Y}(t)$$

Avec, x , y et z : rendements de comptage en ^{90}Sr , ^{89}Sr et ^{90}Y respectivement, $A_{90Sr}(t)$, $A_{90Y}(t)$ et $A_{89Sr}(t)$: activités au temps t en ^{90}Sr , ^{89}Sr et ^{90}Y respectivement.

En remplaçant les activités par leurs expressions :

$$A_{90Sr}(t) = R \times A_{90Sr}(0) \times e^{-\lambda(90Sr) \times t}$$

$$A_{89Sr}(t) = R \times A_{89Sr}(0) \times e^{-\lambda(89Sr) \times t}$$

$$A_{90Y}(t) = R \times A_{90Sr}(0) \times (1 - e^{-\lambda(90Y) \times t})$$

Avec, r : rendement chimique en Sr,

$A_{90Sr}(0)$ et $A_{89Sr}(0)$: activités en ^{90}Sr et ^{89}Sr à la date de séparation (t_0)

L'expression de $r(t)$ devient alors :

$$r(t) = R \times [x \times A_{90Sr}(0) \times e^{-\lambda(90Sr)t} + y \times A_{89Sr}(0) \times e^{-\lambda(89Sr)t} + z \times A_{90Sr}(0) \times (1 - e^{-\lambda(90Y)t})]$$

Dans cette expression, la décroissance de ^{90}Y ($T = 2,67 \text{ j}$) au cours d'un cycle de 30 min a été négligée.

Cette nouvelle expression de $r(t)$ contient deux inconnues, $A_{90\text{Sr}}(0)$ et $A_{89\text{Sr}}(0)$. Afin de résoudre cette équation, deux valeurs de taux de comptage pourraient donc suffire.

Dans le cadre de la thèse, des comptages entre 15 et 18 heures seront réalisés avec des cycles de 30 min, ce qui permettra d'obtenir entre 30 et 36 valeurs de $r(t)$.

La stratégie pour déterminer $A_{90\text{Sr}}(0)$ et $A_{89\text{Sr}}(0)$ consiste en l'utilisation de l'ajustement par la méthode des moindres carrés avec le solveur d'Excel. En d'autres termes, le solveur détermine les valeurs de $A_{90\text{Sr}}(0)$ et de $A_{89\text{Sr}}(0)$ permettant de résoudre l'équation de $r(t)$ tout en minimisant la somme des carrés des différences entre le taux de comptage expérimental et le taux de comptage théorique.

$$\sum_{i=1}^n (r(t)_{th} - r(t)_{exp})^2$$

Avec,

n : nombre de valeurs de $r(t)$

$r(t)_{th}$: taux de comptage déterminé par le solveur

$r(t)_{exp}$: taux de comptage expérimental.

On obtient ainsi les valeurs de $A_{90\text{Sr}}(0)$ et de $A_{89\text{Sr}}(0)$ permettant d'avoir les taux de comptage théoriques les plus proches des taux de comptage expérimentaux.

Cette méthode a été validée, dans un premier temps, avec des simulations. En effet, les comptages ont été simulés en imposant $A_{90\text{Sr}}(0)$ et $A_{89\text{Sr}}(0)$. Dans ce cas, l'incertitude associée à $r(t)$ a été prise en compte et estimée aléatoirement à $\pm \sqrt{\frac{r(t)}{t}}$. L'objectif était donc de remonter aux activités $A_{90\text{Sr}}(0)$ et $A_{89\text{Sr}}(0)$ initialement imposées.

Plusieurs dizaines de simulations avec différents couples d'activités et différents rapports $\frac{A_{89\text{Sr}}}{A_{90\text{Sr}}}$ ont permis de valider cette méthode.

2.2.4- Application aux échantillons synthétiques

Le tableau V-17 présente les résultats qui ont été obtenus pour quatre échantillons synthétiques dopés avec différentes activités en ^{89}Sr et ^{90}Sr . Dans ce tableau, les activités ajoutées correspondent à celles initialement introduites dans les échantillons. Les activités mesurées correspondent aux activités déterminées avec le solveur d'Excel après le comptage.

Tableau V-17 : Résultats obtenus des activités en ^{89}Sr et en ^{90}Sr dans des échantillons synthétiques avec le solveur d'Excel

	Échantillon 1	Échantillon 2	Échantillon 3	Échantillon 4
$A_{^{89}\text{Sr}}$ ajoutée (Bq)	57,19	1,62	1,13	335,39
$A_{^{89}\text{Sr}}$ mesurée (Bq)	<u>55,74</u>	<u>1,64</u>	<u>1,16</u>	<u>329,29</u>
$A_{^{90}\text{Sr}}$ ajoutée (Bq)	6,85	1,83	1,78	5,57
$A_{^{90}\text{Sr}}$ mesurée (Bq)	<u>6,37</u>	<u>1,75</u>	<u>1,42</u>	<u>6,46</u>
$A_{^{89}\text{Sr}}/A_{^{90}\text{Sr}}$ théorique	8,35	0,89	0,63	60,24
$A_{^{89}\text{Sr}}/A_{^{90}\text{Sr}}$ mesuré	<u>8,75</u>	<u>0,93</u>	<u>0,81</u>	<u>50,97</u>
$A_{^{89}\text{Sr}} \text{ (mesurée)} / A_{^{89}\text{Sr}} \text{ (ajoutée)}$	<u>0,97</u>	<u>1,01</u>	<u>1,02</u>	<u>0,98</u>
$A_{^{90}\text{Sr}} \text{ (mesurée)} / A_{^{90}\text{Sr}} \text{ (ajoutée)}$	<u>0,93</u>	<u>0,96</u>	<u>0,80</u>	<u>1,16</u>
$\frac{A_{^{89}\text{Sr}}/A_{^{90}\text{Sr}} \text{ mesuré}}{A_{^{89}\text{Sr}}/A_{^{90}\text{Sr}} \text{ théorique}}$	<u>1,05</u>	<u>1,04</u>	<u>1,28</u>	<u>0,85</u>

D'après les résultats présentés dans le tableau V-17, cette méthode de quantification est adaptée pour quantifier différentes activités en ^{89}Sr et en ^{90}Sr avec différents rapports. En effet, toutes les activités ont été déterminées avec des écarts < 10 % par rapport aux activités réellement ajoutées.

Les activités mesurées ont été obtenues après un comptage de 18 heures. La figure V-31 présente les valeurs de $r(t)_{\text{th}}$ et de $r(t)_{\text{exp}}$ obtenues pour l'échantillon 2. Les valeurs de $r(t)_{\text{th}}$ ont été obtenues pour des activités en ^{89}Sr et en ^{90}Sr égales à 1,64 et 1,75 Bq respectivement.

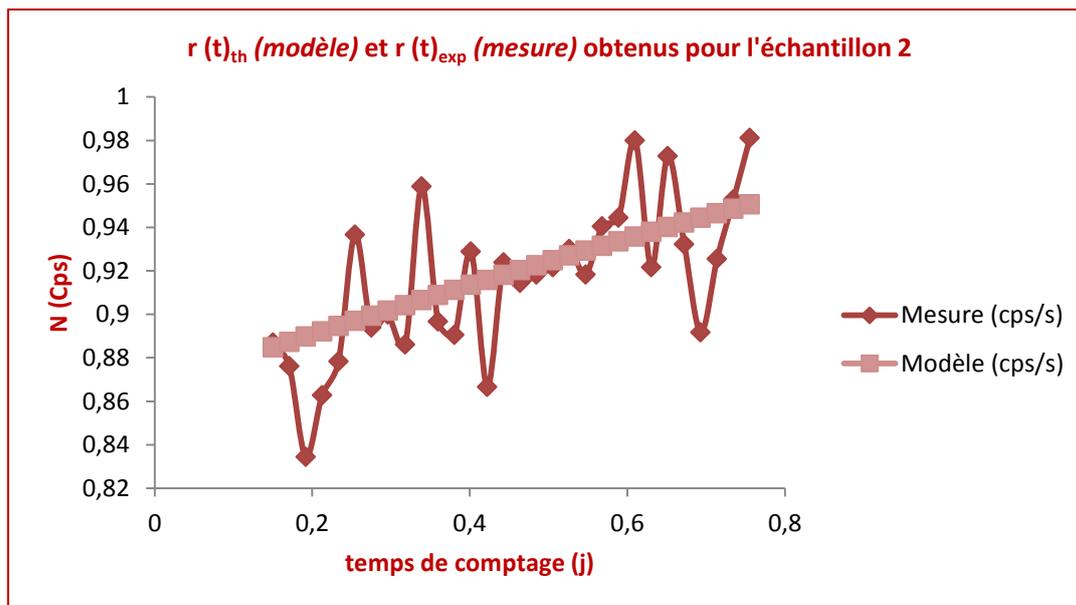


Figure V-31 : Détermination des activités en ^{89}Sr et en ^{90}Sr dans l'échantillon 2 avec le solveur d'Excel

Ces gammes d'activités et de rapports d'activités ($^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$) ont été élargies avec des échantillons de l'environnement et les résultats seront présentés dans le chapitre VII.

Les essais réalisés avec les échantillons synthétiques ont permis de mettre en place le protocole de fixation des degrés d'oxydation de Np et de Pu et deux protocoles de séparation des éléments d'intérêt par chromatographie d'extraction.

Les deux protocoles de séparation ont été automatisés et couplés en ligne à l'ICP-MS et hors ligne au compteur proportionnel à gaz, dans le cadre de l'analyse du radiostrontium avec le protocole (b).

Le protocole (a) de séparation a été optimisé avec un plan d'expériences ce qui a permis de baisser la durée totale de séparation et de mesure à 19 min avec de très bon rendements de récupération.

Une nouvelle stratégie de quantification de ^{89}Sr et de ^{90}Sr par compteur proportionnel à gaz a été définie. Cette stratégie a permis de déterminer les activités des deux radio-isotopes dans une large gamme de rapports d'activités.

Chapitre VI

*Résultats obtenus
pour des échantillons d'eau
de petit volume*

Dans ce chapitre, le protocole mis en place et présenté dans le chapitre V sera appliqué aux échantillons de l'environnement peu chargés. Ces échantillons sont des eaux douces (eau du robinet et eau de rivière) et des eaux de mer, de petits volumes.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus avec les deux protocoles de séparation (TEVA[®] + DGA N et TEVA[®] + DGA N + Sr) et toutes les mesures ont été réalisées par ICP-MS. Les séparations ont été réalisées sur paillasse (sans couplage), après l'ajustement du degré d'oxydation de Np et de Pu à IV. Le débit de la séparation a été fixé à $\sim 1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ avec une pompe péristaltique, les volumes de rinçage et d'éluion ont été fixés à 10 et à 20 mL respectivement pour un volume de résine de 1 mL par colonne. Le diamètre interne des colonnes utilisées est de 0,75 cm.

Les échantillons ont été dopés avec un isotope de chaque élément d'intérêt, Sr, Th, Np, U, Pu et Am. Les concentrations massiques en éléments d'intérêt ajoutés par échantillon sont les mêmes que celles ajoutées dans les échantillons synthétiques (chapitre V-1). Afin de déterminer les rendements de récupération en Cm, $\sim 5 \times 10^{-5} \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ont été ajoutés à chaque échantillon. La détermination des rendements de récupération a été réalisée par la méthode de l'étalonnage externe pour les isotopes initialement absents des échantillons et par la méthode des ajouts dosés pour les isotopes présents dans les échantillons de l'environnement.

1- Eau du robinet

Dans un premier temps, le protocole de séparation mis en place a été appliqué à des échantillons d'eau du robinet de 10 mL.

Le tableau VI-1 présente les rendements de récupération obtenus pour les différents isotopes. Les rendements présentés correspondent à la moyenne des rendements obtenus pour différents répliques (n) et les incertitudes correspondent aux écart-types sur la moyenne entre les répliques (n).

Chapitre VI : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de petit volume

Tableau VI-1 : Rendements de récupération obtenus pour chaque isotope avec les deux protocoles de séparation (chapitre V-1.3.5)

(n = 12)

Isotope	Rendements de récupération (%)						
	⁸⁸ Sr	²³² Th	²³⁷ Np	²³⁸ U	²³⁹ Pu	²⁴³ Am	²⁴⁴ Cm
Protocole TEVA [®] + DGA	81 ± 11	98 ± 5	78 ± 5	89 ± 7	95 ± 5	94 ± 6	97 ± 4
Protocole TEVA [®] + DGA + Sr resin	89 ± 9	97 ± 6	78 ± 6	92 ± 5	96 ± 5	96 ± 6	96 ± 8

D'après ces résultats, les deux protocoles de séparation permettent de séparer quantitativement tous les éléments d'intérêt. Les rendements de récupération de tous les isotopes sont supérieurs à 80 %, avec de faibles écart-types entre les répliques.

2- Eau de rivière

L'eau de rivière analysée dans le cadre de ce projet a été prélevée dans l'Yvette le 20/11/2013, rivière coulant dans la vallée de Chevreuse (France).

Avant d'étudier les performances des protocoles de séparation mis en place avec cette eau, une caractérisation de l'échantillon a été réalisée. Pour cela, la teneur de l'eau de l'Yvette en différents éléments a été quantifiée par ICP-AES et ICP-MS.

Le tableau VI-2 présente les concentrations en éléments stables dans cette eau.

Chapitre VI : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de petit volume

Tableau VI-2 : Concentrations initiales en éléments stables dans l'eau de rivière étudiée, déterminées par ICP-AES

Elément	Concentration ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Elément	Concentration ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
Ag	6,78 \pm 0,75	Mn	0,59 \pm 0,06
Al	0,68 \pm 0,07	Mo	0,79 \pm 0,09
As	5,72 \pm 0,63	Na	204,8 \pm 22,5
B	1,07 \pm 0,12	Nb	7,62 \pm 0,84
Ba	0,48 \pm 0,05	Ni	0,80 \pm 0,09
Be	0,14 \pm 0,02	Pb	30,3 \pm 3,3
Bi	7,32 \pm 0,81	Sb	7,47 \pm 0,82
Ca	87,07 \pm 9,58	Sc	1822 \pm 201
Cd	0,38 \pm 0,04	Se	5,89 \pm 0,65
Co	0,58 \pm 0,06	Sr	1,01 \pm 0,11
Cr	0,85 \pm 0,09	Ti	1,66 \pm 0,18
Cu	1,24 \pm 0,14	Tl	58,83 \pm 6,47
Fe	0,40 \pm 0,04	V	3,40 \pm 0,37
K	9,76 \pm 1,07	Zn	0,47 \pm 0,05
Li	0,17 \pm 0,02	Zr	3,34 \pm 0,37
Mg	9,83 \pm 1,08		

Le tableau VI-3 présente les concentrations en U_{naturel} et en Th_{naturel} dans cette eau.

Tableau VI-3 : Concentrations initiales en ^{238}U et en ^{232}Th dans l'eau de rivière étudiée déterminées par ICP-MS

Isotope	Concentration ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
^{238}U	0,38 \pm 0,05
^{232}Th	7,0 $\times 10^{-4}$ \pm 0,8 $\times 10^{-4}$

Les autres éléments étudiés ne sont pas présents en quantité détectable dans cette eau.

2.1- Résultats obtenus pour des prises d'essai de 10 mL

De la même manière que pour les échantillons d'eau du robinet, les échantillons d'eau de rivière (10 mL) ont été dopés avec les éléments d'intérêt. Ces éléments ont ensuite été séparés en employant les deux protocoles de séparation mis en place et enfin mesurés par ICP-MS.

Les rendements de récupération sont présentés dans le tableau VI-4.

*Tableau VI-4 : Rendements de récupération obtenus pour chaque isotope avec les deux protocoles de séparation (chapitre V-1.3.5)
(n = 12) et (n = 2 pour Cm)*

Isotope	Rendements de récupération (%)						
	⁸⁸ Sr	²³² Th	²³⁷ Np	²³⁸ U	²³⁹ Pu	²⁴³ Am	²⁴⁴ Cm
Protocole TEVA [®] + DGA	80 ± 7	90 ± 7	90 ± 3	93 ± 6	96 ± 3	97 ± 6	97 - 101
Protocole TEVA [®] + DGA + Sr resin	75 ± 4	99 ± 4	94 ± 6	75 ± 5	101 ± 4	98 ± 2	99 - 101

D'après ce tableau, les deux protocoles de séparation mis en place permettent de séparer efficacement et d'éluer tous les éléments étudiés.

Lors de l'étape d'élution de Sr de la résine DGA N vers la résine Sr, la totalité de Sr n'est pas éluee de la résine DGA N. Par ailleurs, une fraction de U (~ 10 %) est éluee vers la résine Sr sans être retenue sur cette dernière. Une légère diminution des rendements de récupération en Sr et en U est donc observée lors d'une séparation employant les trois résines (TEVA[®] + DGA + Sr). Ces rendements sont, tout de même, élevés et permettent de quantifier des teneurs basses en radio-isotopes de U (par ICP-MS) et de Sr (par compteur proportionnel à gaz).

2.2- Résultats obtenus pour des prises d'essai de 50 et 100 mL

Certaines limites de détection, pour une prise d'essai de 10 mL et une mesure par ICP-MS, présentées dans le chapitre précédent, sont supérieures aux niveaux maximaux admissibles (NMA) recommandés par le Conseil des Communautés Européennes en cas d'accident radiologique.

Un moyen d'abaisser les limites de détection de certains isotopes lors d'une quantification par ICP-MS, notamment celles de ⁹⁰Sr, ²⁴¹Am et ²⁴³Am, est l'augmentation de la prise d'essai.

Chapitre VI : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de petit volume

Afin d'évaluer cette approche, des prises d'essai d'eau de rivière de 50 mL et de 100 mL ont été étudiées.

Le tableau VI-5 présente les rendements de récupération obtenus pour chaque isotope après une séparation avec les résines TEVA[®] et DGA N (chapitre V-1.3.5, protocole a) et avec des prises d'essai de 50 mL et de 100 mL d'eau de rivière.

Afin d'accélérer l'étape de chargement, les échantillons ont été évaporés à sec et repris dans le milieu adéquat avant l'étape de séparation.

Dans le cadre de cette expérience, ²⁴⁴Cm n'a pas été ajouté aux échantillons à cause de son activité spécifique élevée.

Tableau VI-5 : Rendements de récupération obtenus pour des prises d'essai de 50 mL et de 100 mL d'eau de rivière (n = 10)

	Rendements de récupération (%)					
Isotope	⁸⁸ Sr	²³² Th	²³⁷ Np	²³⁸ U	²³⁹ Pu	²⁴³ Am
Prise d'essai de 50 mL	59 ± 6	97 ± 5	84 ± 6	87 ± 7	90 ± 4	89 ± 4
Prise d'essai de 100 mL	<u>8 ± 2</u>	72 ± 6	85 ± 6	<u>30 ± 4</u>	78 ± 4	85 ± 4

En augmentant la prise d'essai, de 10 mL à 50 mL, lors de l'analyse d'eau de rivière, une diminution des rendements est observée. Cette diminution est d'autant plus importante que le volume d'échantillon est grand.

La diminution du rendement de récupération en U et en Sr est très significative. Les rendements de récupération des autres actinides restent, quant à eux, acceptables.

Cette diminution des rendements s'explique, pour U et pour Sr, par l'augmentation de la quantité de Ca et la compétition des trois éléments pour la rétention sur la résine DGA N. En effet, ~ 8,7 mg de Ca sont présents dans 100 mL d'eau de rivière, cette masse serait, d'après le fournisseur de la résine, légèrement supérieure à celle nécessaire pour saturer la résine DGA N (Triskem, fiche résine DGA). Par ailleurs, le facteur de rétention de Ca sur la résine DGA N, dans HNO₃ 3M, est supérieur à ceux de Sr et de U. Ca sature alors la résine et uniquement de faibles quantités de U et de Sr sont retenues.

Afin de permettre une meilleure fixation de U et de Sr sur la résine DGA N, l'élimination du calcium, avant la séparation, est donc nécessaire pour des prises d'essai d'eau de rivière supérieures à 50 mL. Cette élimination peut se faire, par exemple, par une co-précipitation sélective mais cela risque d'augmenter la durée du protocole.

3- Eau de mer

Le protocole de séparation mis en place est maintenant appliqué à des échantillons d'eau de mer. Ces échantillons ont été prélevés le 10/01/2014 dans la rade de Toulon (mer Méditerranée).

3.1- Séparation des éléments d'intérêt

De la même manière que pour l'eau de rivière, l'eau de mer a été caractérisée par ICP-AES afin de déterminer sa teneur en éléments stables et par ICP-MS afin de déterminer sa teneur en U_{naturel} et en Th_{naturel} . Les autres éléments étudiés ne sont pas présents dans cette eau de mer.

Le tableau VI-6 présente les concentrations en éléments stables dans l'eau de mer.

Tableau VI-6 : Concentrations initiales en éléments stables dans l'eau de mer étudiée, déterminées par ICP-AES

Elément	Concentration ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Elément	Concentration ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
Ag	6,48 ± 0,71	Mg	951 ± 105
Al	0,22 ± 0,02	Mn	0,58 ± 0,06
As	6,36 ± 0,70	Mo	0,87 ± 0,10
B	5,73 ± 0,63	Na	(16,4 ± 1,8) x 10 ³
Ba	0,52 ± 0,06	Nb	7,69 ± 0,85
Be	0,13 ± 0,01	Ni	0,86 ± 0,09
Bi	8,08 ± 0,89	Pb	42 ± 5
Ca	356 ± 39	Sb	8,16 ± 0,90
Cd	0,41 ± 0,05	Sc	1861 ± 205
Co	0,61 ± 0,07	Se	6,50 ± 0,72
Cr	0,93 ± 0,10	Sr	8,34 ± 0,92
Cs	3050 ± 336	Ti	1,62 ± 0,18
Cu	1,25 ± 0,14	Tl	58 ± 6
Fe	0,87 ± 0,10	V	7,27 ± 0,80
In	17,06 ± 1,88	Zn	0,33 ± 0,04
K	666 ± 73	Zr	5,98 ± 0,66
Li	0,33 ± 0,04		

Chapitre VI : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de petit volume

Le tableau VI-7 présente les concentrations en U_{naturel} et en Th_{naturel} dans l'eau de mer.

Tableau VI-7 : Concentrations initiales en ^{238}U et en ^{232}Th dans l'eau de mer étudiée, déterminées par ICP-MS

Isotope	Concentration ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
^{238}U	$1,135 \pm 0,197$
^{232}Th	$0,012 \pm 0,009$

D'après les résultats obtenus suite à la mesure par ICP-AES, la concentration en Ca est ~ 4 fois supérieure à celle dans l'eau de rivière. La saturation de la résine DGA N devrait donc être observée pour des prises d'essai supérieures ou égales à 10 mL.

Le tableau VI-8 présente les rendements de récupération obtenus pour les éléments d'intérêt pour une prise d'essai d'eau de mer de 10 mL. Ces rendements ont été obtenus après l'ajustement du degré d'oxydation de Pu et de celui de Np avec le protocole d'oxydo-réduction présenté dans le chapitre précédent et une séparation avec le protocole employant les résines TEVA[®] et DGA N (chapitre V-1.3.5). Les conditions de séparation sont les mêmes que celles employées lors de l'analyse des échantillons d'eau de rivière. ^{244}Cm n'a pas été ajouté.

Tableau VI-8 : Rendements de récupération obtenus pour des prises d'essai de 10 mL d'eau de mer (n = 6)

Isotope	Rendements de récupération (%)					
	^{88}Sr	^{232}Th	^{237}Np	^{238}U	^{239}Pu	^{243}Am
Prise d'essai de 10 mL	34 ± 6	95 ± 4	79 ± 6	56 ± 4	41 ± 5	98 ± 7

Comme dans l'eau de rivière, la diminution des rendements de récupération en Sr et en U est due à la grande quantité de Ca présente dans l'échantillon, qui sature les sites de la résine DGA N. Une diminution significative des rendements en Pu est également observée. En effet, uniquement 40 % de Pu initialement ajouté dans les échantillons ont été récupérés, les 60 % manquant après l'élution de la résine TEVA[®] ont été retenus sur la deuxième résine (DGA N) et élués dans la fraction contenant U et Sr. La fraction de Pu non retenue sur la résine TEVA[®] n'est donc pas sous la forme de Pu (IV). Etant donné que cette fraction a été fixée sur la résine

DGA N, on peut conclure que 60 % de Pu serait sous la forme Pu (III), obtenu après l'ajout de réducteurs.

3.2- Degré d'oxydation de Pu dans les eaux de mer

Afin que la totalité de Pu soit fixée sur la résine TEVA[®], Pu (III) présent dans les échantillons doit être quantitativement oxydé en Pu (IV).

Afin d'ajuster le degré d'oxydation de Pu et de celui de Np à (IV), 0,1 g d'acide sulfamique, 1 mg de Fe, 0,25 g d'acide ascorbique et 0,25 g de nitrite de sodium ont été ajoutés à chaque échantillon de 10 mL.

Dans un premier temps, une optimisation de la quantité de NaNO₂ à ajouter à chaque échantillon a été réalisée. La figure VI-1 présente les rendements de récupération, après la séparation, en Np et en Pu en fonction de la quantité de NaNO₂ ajoutée aux échantillons. Les rendements de récupération en Np ont été calculés afin d'étudier également l'influence de la quantité de NaNO₂ sur Np (IV).

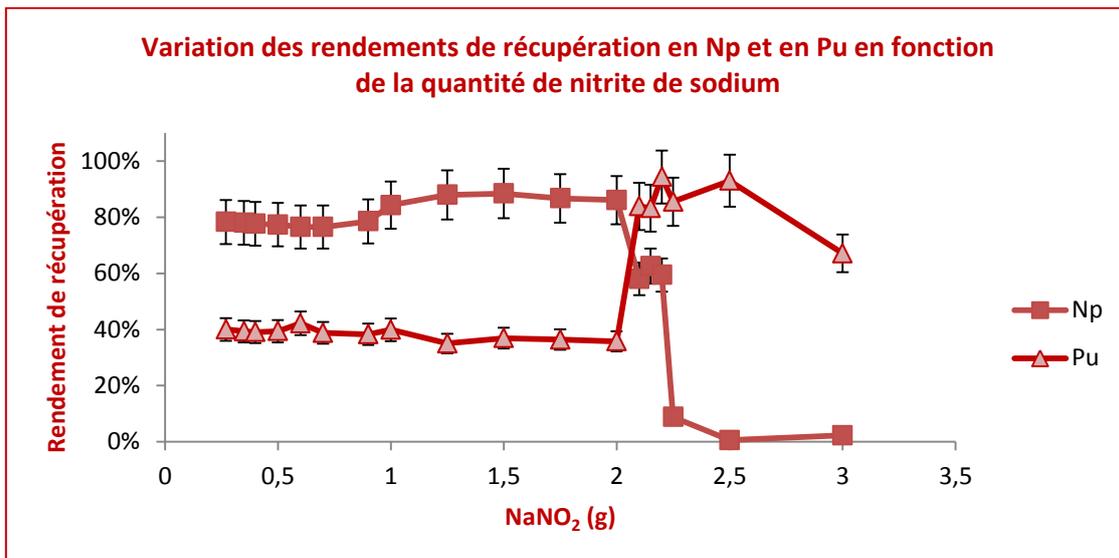


Figure VI-1 : Rendements de récupération en Np et en Pu en fonction de la quantité de nitrite de sodium ajoutée aux échantillons d'eau de mer

Les résultats présentés dans cette figure confirment que la diminution de rendement en Pu lors de l'analyse d'échantillons d'eau de mer est due à la présence d'une fraction de Pu sous la forme de Pu (III). En effet, à partir d'une quantité de NaNO₂ de 2 g, les rendements en Pu augmentent ; la majorité de Pu est donc sous la forme de Pu (IV). L'augmentation de la quantité de NaNO₂ se traduit aussi par une diminution très significative des rendements de

récupération en Np. En effet, dans un milieu trop oxydant (à partir de ~ 2,2 g de NaNO_2), Np (IV) est oxydé en Np (V) qu'aucune des résines ne retient.

La figure VI-1 met donc en évidence que l'optimisation de la quantité de nitrite de sodium ne permet pas d'oxyder Pu (III) en Pu (IV) tout en maintenant Np sous la forme de Np (IV).

L'alternative à l'optimisation de la quantité de NaNO_2 serait d'optimiser la quantité de Fe (III) ajoutée aux échantillons. Les faibles rendements de récupération en Pu sont dus à un milieu extrêmement réducteur pour $m_{(\text{NaNO}_2)} < 2$ g. En effet, Fe (III) est réduit en Fe (II) avec l'acide ascorbique, présent en très large excès, et Fe (II) est stabilisé grâce à l'acide sulfamique.

Par ailleurs, d'après les résultats obtenus grâce à la mesure par ICP-AES, la quantité de Fe est deux fois plus importante dans les échantillons d'eau de mer que dans les échantillons d'eau de rivière.

La figure VI-2 présente les rendements de récupération en Pu et en Np obtenus avec et sans ajout de Fe (III) aux échantillons d'eau de mer et avec une quantité de NaNO_2 ajoutée de 0,25 g.

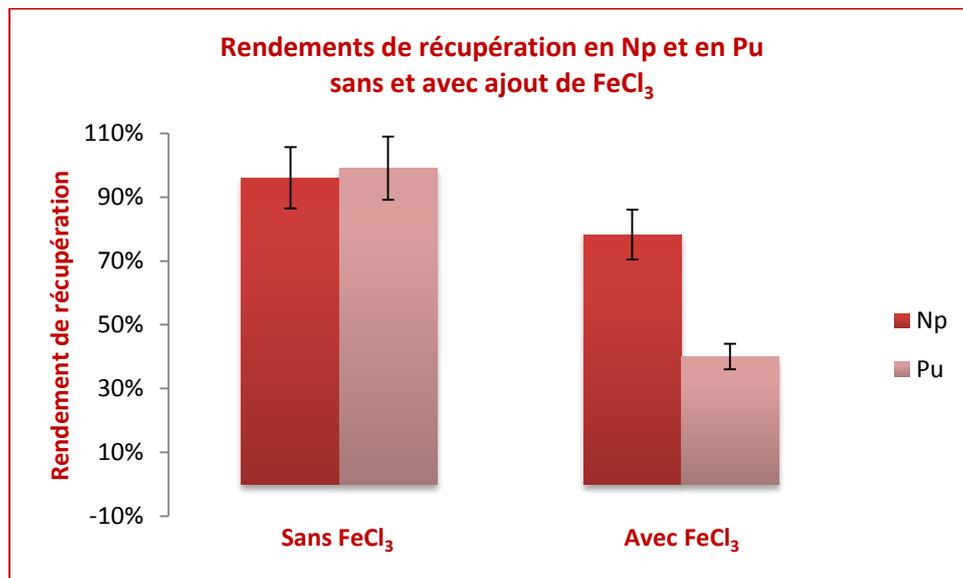


Figure VI-2 : Rendements de récupération en Np et en Pu sans et avec ajout de Fe (III) aux échantillons d'eau de mer (10 mL)

Fe (III) ne sera donc pas ajouté aux échantillons qui en contiennent déjà. En cas de doute, la présence de Fe (III) peut être vérifiée en testant quelques gouttes des échantillons liquides ou minéralisés avec du thiocyanate d'ammonium (NH_4SCN).

4- Rendements de récupération en U et en Sr

Pour augmenter les rendements de récupération en Sr et en U, Ca doit être éliminé de la matrice avant l'étape de chargement. Cette élimination doit être quantitative et sélective, la majeure partie du calcium doit être séparée de la matrice sans entraîner les éléments d'intérêt.

4.1- Co-précipitation avant la séparation

Dans le cadre de cette étude, la séparation de Ca de la matrice en employant l'acide nitrique fumant a été exclue à cause de la dangerosité du réactif.

La séparation sélective de Ca de Sr dans un milieu hydroxyde a également été exclue. En effet, à pH basique, la plupart des actinides précipiteront avec le calcium.

Les protocoles de co-précipitations permettant de précipiter simultanément les actinides et le strontium ne sont pas nombreux et font tous intervenir le calcium ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2) (Maxwell *et al.*, 2010 ; Harrison *et al.*, 2011).

L'efficacité de la co-précipitation des actinides avec HTiO a été prouvée (chapitre IV). Aucune étude concernant la co-précipitation de Sr avec HTiO n'ayant été trouvée, cette piste a été explorée.

La figure VI-3 présente les rendements de co-précipitation des éléments d'intérêt et de Ca avec HTiO en fonction de la quantité de TiOCl_2 ajoutée.

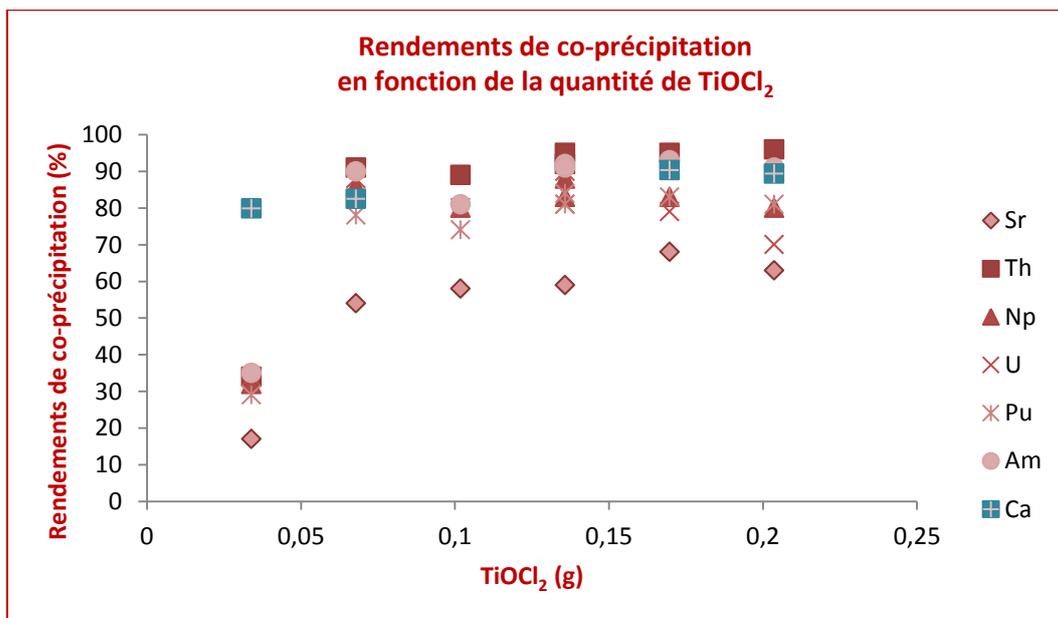


Figure VI-3 : Rendements de co-précipitation des éléments d'intérêt et de Ca en fonction de la quantité de TiOCl_2 ajoutée

Les rendements de co-précipitation mettent en évidence que, pour une quantité de $\text{TiOCl}_2 > \sim 0,08$ g, la quasi-totalité des actinides et de Ca sont co-précipités. La fraction de Sr co-précipité ne dépasse pas 60 %, quelle que soit la quantité de TiOCl_2 .

En conclusion, ce protocole de co-précipitation ne permet pas de séparer Ca des éléments d'intérêt et le rendement de Sr est moyen. Il ne sera donc pas retenu pour la suite des analyses.

4.2- Modification du protocole

Afin d'augmenter les quantités de U et de Sr retenues sur la résine DGA N, le volume de résine utilisé a été augmenté de 1 à 1,7 mL (volume maximum des colonnes en PEEK présentées dans le chapitre IV). Cette augmentation a permis d'améliorer les rendements de rétention. Ces rendements sont tout de même restés insuffisants pour des prises d'essai d'eau de mer de 10 mL (U \sim 60 % et Sr $<$ 30 %). Ces rendements ont également été vérifiés lors de l'analyse d'échantillons d'eau de rivière de 100 mL (U $<$ 50 % et Sr $<$ 30 %).

Par ailleurs, la résine Sr a été ajoutée après la résine DGA N pour retenir le strontium qui ne serait pas retenu sur cette dernière. Cette technique a permis d'augmenter les rendements de récupération en Sr (\sim 70 %), mais les rendements de récupération en U sont restés très bas.

Les protocoles de séparation mis en place et présentés dans le chapitre V ont été appliqués à des échantillons d'eau de petits volumes.

Les rendements de récupération obtenus en Sr et en U sont insatisfaisants pour des prises d'essai supérieures ou égales à 100 mL d'eau de rivière et à 10 mL d'eau de mer.

Pour que ces protocoles de séparation puissent être utilisés dans le cadre de situation post-accidentelle mineure ou de surveillance de l'environnement, des prises d'essai plus importantes seront envisagées dans le cadre de cette étude.

Une alternative pour élargir le domaine d'application de ces protocoles doit donc être recherchée.

Chapitre VII

*Résultats obtenus
pour des échantillons
d'eau de grand volume,
de sol et de filtre d'aérosols*

Dans ce chapitre, le protocole mis en place (chapitre V-1.3.5) sera, dans un premier temps, adapté aux prises d'essai plus importantes.

Dans un deuxième temps, le nouveau protocole sera appliqué à différents types d'échantillon de l'environnement (eau de rivière, eau de mer, sol et filtre d'aérosols). Les prises d'essai atteindront 500 mL dans le cadre de l'analyse des eaux de rivière et de mer.

La stratégie de quantification de ^{89}Sr et de ^{90}Sr présentée dans le chapitre V sera appliquée à des échantillons d'eau de rivière de 500 mL avec différents rapports d'activités $A_{89\text{Sr}}/A_{90\text{Sr}}$.

Le protocole de séparation sera enfin automatisé et couplé en ligne à l'ICP-MS. Les conditions de la séparation automatisée seront optimisées avec un plan d'expérience.

Dans le cas d'un accident radiologique mineur, d'une situation post-accidentelle ou de la surveillance de l'environnement, la quantification de certains éléments étudiés peut nécessiter des prises d'essai importantes. Les résultats présentés dans le chapitre précédent ont mis en évidence les limites des protocoles mis en place (chapitre V-1.3.5). En effet, ces protocoles ne sont pas adaptés à l'analyse d'échantillons contenant des concentrations élevées en calcium, dans ce cas la résine DGA N est saturée.

Afin de pallier au problème de saturation de la résine DGA N par Ca, plusieurs alternatives ont été étudiées. L'une de ces alternatives consiste à remplacer la résine DGA N par une autre résine qui serait plus sélective vis-à-vis des éléments d'intérêt.

1- Adaptation du protocole

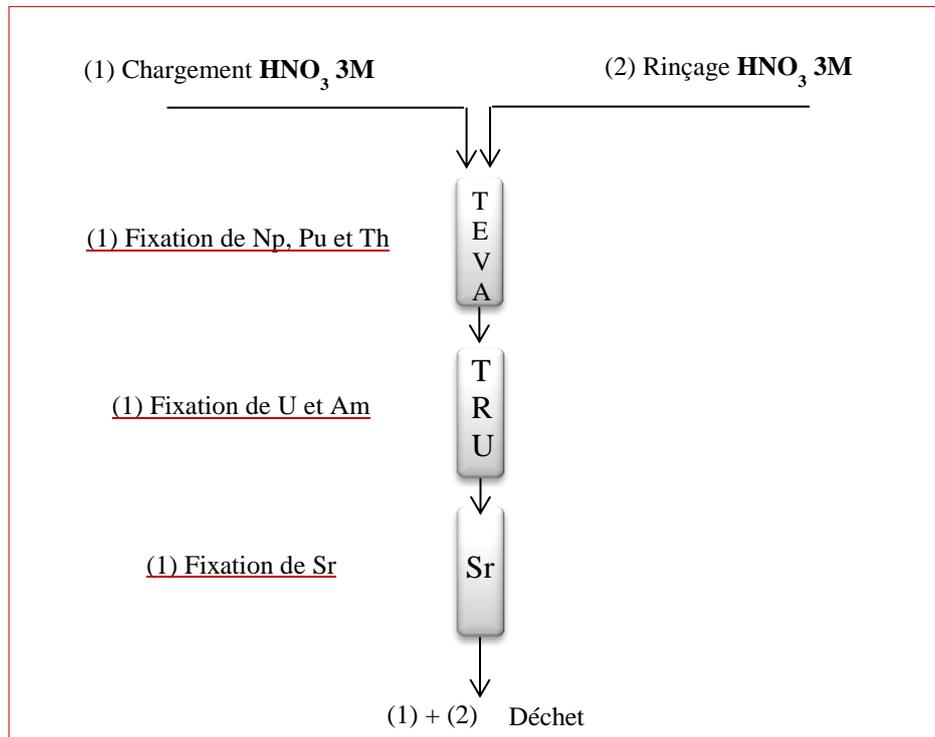
Dans les protocoles mis en place (chapitre V-1.3.5), le rôle de la résine DGA N est de fixer Sr, U et Am. Afin de s'affranchir des limitations de cette résine, elle a été remplacée par deux résines, TRU et Sr. La résine TRU permettrait de retenir U et Am et la résine Sr permettrait de retenir Sr. De plus, aucune de ces résines n'aurait d'affinité pour le calcium. Des prises d'essai plus conséquentes pourraient alors être analysées.

1.1- Protocole final de séparation

La figure VII-1 présente le nouveau protocole mis en place. Comparativement au protocole précédent (chapitre V-1.3.5), ce protocole met en jeu trois colonnes au lieu de deux.

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

a) Chargement (colonnes en série)



b) Elution (colonnes en parallèle)

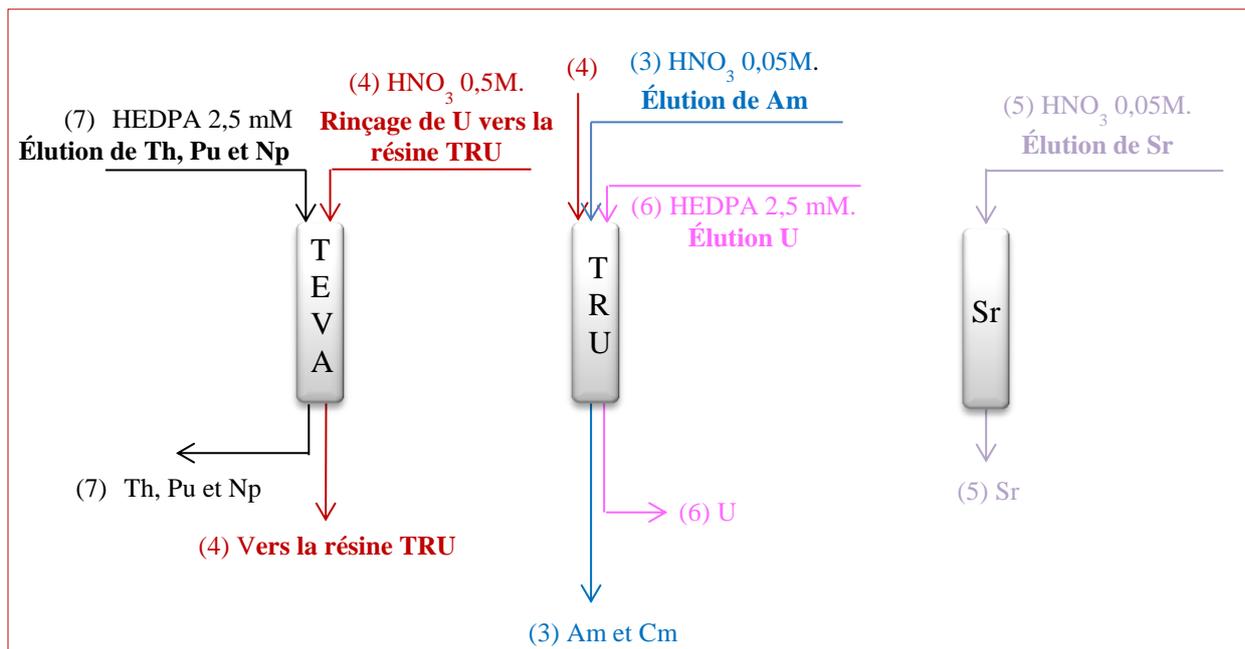


Figure VII-1 : Protocole employant les résines TEVA[®], TRU et Sr pour la séparation sélective des éléments d'intérêt. a) étapes de chargement et de rinçage et b) étapes d'éluion

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

La figure VII-1 (a) présente les étapes de chargement et de rinçage. Lors de ces étapes, l'échantillon, dans un milieu HNO_3 3 M, est percolé sur les trois colonnes placées en série. Th, Np et Pu sont retenus sur la résine TEVA[®], U et Am sont retenus sur la résine TRU et Sr est retenu sur la résine Sr.

D'après les données du fournisseur (chapitre III), chacun des éléments, sauf Am, est fortement retenu sur sa résine respective dans un milieu HNO_3 3 M. Dans ce milieu, Am est retenu sur la résine TRU avec un facteur de rétention d'environ 100. Ce facteur permet, cependant, de fixer efficacement Am sur la résine.

La figure VII-1 (b) présente les différentes étapes d'élution. La première étape (N° 3) consiste en l'élution de Am et de Cm de la résine TRU avec HNO_3 0,05 M. Lors de la deuxième étape (N° 4), la fraction de U fixée sur la résine TEVA[®] est éluée avec HNO_3 0,5 M vers la résine TRU. Dans ce milieu, U est quantitativement fixé sur la résine TRU. Cette étape permet d'augmenter le facteur de décontamination de U de la fraction contenant Pu tout en récupérant cette fraction de U. La troisième étape (N° 5) consiste en l'élution de Sr de la résine Sr avec HNO_3 0,05 M. Lors de la quatrième étape (N° 6), U est élué de la résine TRU avec HEDPA 2,5 mM. Enfin, la dernière étape de ce protocole (N° 7) consiste en l'élution de Th, Np et Pu de la résine TEVA[®] avec HEDPA 2,5 mM.

L'avantage de ce nouveau protocole par rapport à celui précédemment présenté est la possibilité de récupérer la fraction d'élution de Am et de Cm ainsi que celle de Sr et de les précipiter, ou les électro-déposer dans le cas de Am et de Cm, sans aucun traitement chimique supplémentaire. Cette étape permettrait de pouvoir les mesurer par une technique nucléaire adaptée et de diminuer ainsi les limites de détection en vue de l'adaptation du protocole à la surveillance de l'environnement.

1.2- Comportement des éléments stables

Ce protocole présente un second avantage. En effet, aucune des résines utilisées n'aurait d'affinité pour le calcium. Une pré-concentration des actinides et de Sr par une co-précipitation avec les ions phosphate de calcium serait donc possible sans saturer les résines. Une diminution des rendements en Sr pourrait, tout de même, être observée pour des teneurs en Ca supérieures à 300 mg par échantillon (Triskem, fiche résine Sr).

La résine TRU aurait en revanche une affinité pour Fe (III), abondant dans les échantillons de l'environnement et ajouté à l'étape d'oxydo-réduction de Pu et de Np. Lors de l'étape de

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

chargement, le fer présent dans l'échantillon est sous la forme de Fe (II) qui est non retenu sur la résine.

Le comportement d'éléments stables, notamment Ca, Zr et Fe, avec ce protocole de séparation a été étudié en appliquant le protocole à des échantillons synthétiques contenant une concentration de $4 \mu\text{g.L}^{-1}$ par élément. Le tableau VII-1 présente les résultats obtenus.

Dans un premier temps, le protocole d'oxydo-réduction mis en place a été appliqué à ces échantillons. Les éléments d'intérêt ont, dans un second temps, été co-précipités avec du phosphate de calcium. Enfin, les éléments restants dans l'échantillon ont été séparés en employant le protocole présenté dans la figure VII-1.

Tableau VII-1 : Comportement des cations stables

	Etape de chargement (HNO ₃ 3 M / Al(NO ₃) ₃ 1 M) (vers déchet)	Elution de Th, Np et Pu (HEDPA 2,5 mM)	Elution de U (HEDPA 2,5 mM)	Elution de Am et Cm (HNO ₃ 0,05 M)	Elution de Sr (HNO ₃ 0,05 M)
Elément(s) stable(s) présent(s)	> 95 % de Ag, Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Y, Zn et Zr	99 % de Bi	17 % de Rb	4 % de Fe	15 % de Ba
	~ 85 % de Rb et Ba				
	~ 0 % de Bi				

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

D'après les résultats présentés dans le tableau :

- la quasi-totalité de Ca n'est fixée sur aucune résine. Le calcium est ainsi séparé des actinides et de Sr. Les rendements de récupération en U et en Sr devraient augmenter ;
- seulement 4 % de Fe sont fixés sur la résine TRU. Ce pourcentage correspond à la fraction de Fe (III) dans l'échantillon, la majorité est donc sous la forme Fe (II) (chapitre V) ;
- Y n'est retenu sur aucune résine, il est donc séparé de Sr. Cette séparation permet d'éviter l'interférence à m/z 90 ($^{90}\text{Sr}/^{1}\text{H}^{89}\text{Y}$) lors d'une mesure par ICP-MS et d'avoir t_0 (fin du rinçage), temps de la séparation de ^{90}Sr de son fils ^{90}Y pour des fins d'analyses radiométriques ;
- Zr n'est retenu sur aucune résine. L'interférence à m/z 90 ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$) est donc évitée ;
- Bi et Rb élués dans les fractions contenant Th + Np + Pu et U respectivement, ne présentent pas d'interférences spectrales aux m/z d'intérêt ;
- la fraction de Ba éluee avec Sr pourrait constituer une interférence, engendrée par ^{140}Ba , dans le cas où le radiostrontium serait quantifié par compteur proportionnel à gaz. Cette interférence peut néanmoins être quantifier en mesurant ^{140}Ba présent dans l'échantillon par spectrométrie gamma.

2- Résultats obtenus avec des échantillons de l'environnement

Après la mise en place du protocole (chapitre VII-1.1) répondant le mieux aux critères imposés, celui-ci a été appliqué à différents types et prises d'essai d'échantillon de l'environnement.

Dans un premier temps, les performances du protocole ont été étudiées avec différentes prises d'essai d'eau de rivière (10, 100 et 500 mL).

Dans un deuxième temps, les éléments d'intérêt ont été analysés dans des échantillons d'eau de mer de 10, 50 et 100 mL.

Différents échantillons de sol minéralisés par trois techniques différentes ont été, dans un troisième temps, étudiés. Les prises d'essai lors de ces analyses sont d'environ 300 mg.

Enfin, quelques essais ont été réalisés avec des filtres d'aérosols.

Une co-précipitation des éléments d'intérêt avec $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a été réalisée sur les échantillons liquides pour des prises d'essai supérieures à 10 mL et sur la solution de minéralisation des échantillons solides par fusion alcaline. Le protocole détaillé de cette co-précipitation a été

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

présenté dans le chapitre IV. Dans ces cas, le précipité est alors repris avec 10 mL de HNO₃ 3 M et 3,75 g de Al(NO₃)₃ sont ajoutés à chaque échantillon. Enfin, le degré d'oxydation de Np et celui de Pu sont ajustés.

La séparation des différents éléments a été réalisée sur paillasse avec des colonnes contenant 1,7 mL de résine. Les volumes de rinçage et d'élution ont été de 10 et 20 mL respectivement. Le débit des solutions lors de la séparation a été de 1 mL.min⁻¹.

Les échantillons n'ont pas été dopés avec ²⁴⁴Cm.

2.1- Eau de rivière

Les caractéristiques de l'eau de rivière ont été présentées dans le chapitre VI.

2.1.1- Performances du protocole

Le tableau VII-2 présente les rendements de récupération en éléments étudiés.

Tableau VII-2 : Rendements de récupération en éléments étudiés dans des échantillons d'eau de rivière

	Rendements de récupération pour différentes prises d'essai (%)					
	HEDPA 2,5 mM (TEVA)			HNO₃ 0,05 M (TRU)	HEDPA 2,5 mM (TRU)	HNO₃ 0,05 M (Sr)
<u>Prise d'essai (mL)</u>	Th	Np	Pu	U	Am	Sr
10 (n = 20)	99 ± 5	73 ± 2	84 ± 3	79 ± 2	102 ± 7	89 ± 3
100 (n = 2)	85 ± 3	94 ± 2	90 ± 4	85 ± 6	94 ± 4	77 ± 3
500 (n = 18)	93 ± 3	81 ± 4	80 ± 4	84 ± 5	80 ± 3	81 ± 4

n = nombre de répliques

Le protocole mis en place et mettant en jeu les trois colonnes contenant les résines TEVA[®], TRU et Sr permet d'obtenir d'excellentes performances. En effet, les rendements de récupération obtenus sont supérieurs à 75 % pour tous les éléments et jusqu'à des prises d'essai de 500 mL.

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

Le tableau VII-3 présente les activités ajoutées et mesurées de différents radionucléides dans un échantillon d'eau douce de 500 mL analysé avec le protocole mis en place (chapitre VII-1.1) et mesuré hors ligne par ICP-MS.

Tableau VII-3 : Activités ajoutées et mesurées dans un échantillon d'eau douce de 500 mL

Isotope	Activité ajoutée, A_a (Bq kg ⁻¹)	Activité mesurée, A_m (Bq kg ⁻¹)	Ecart relatif , E_r (%)
²³² Th	0,160 ± 0,020	0,156 ± 0,017	2,5
²³⁸ U	0,200 ± 0,016	0,196 ± 0,022	2,0
²³⁷ Np	0,120 ± 0,011	0,114 ± 0,012	5,0
²³⁹ Pu	0,50 ± 0,08	0,524 ± 0,080	4,8
²⁴³ Am	1,54 ± 0,40	1,48 ± 0,14	3,9

$$E_r = \left| \frac{A_a - A_m}{A_a} \right|$$

Les résultats des activités mesurées sont compatibles avec les activités ajoutées dans les échantillons avec de faibles écarts relatifs. Ces résultats sont prometteurs. Afin de confirmer la justesse de ce protocole, des essais supplémentaires sont nécessaires.

Le tableau VII-4 présente les limites de détection obtenues en ⁹⁰Sr, en ²⁴¹Am et en ²⁴³Am lors d'une mesure par ICP-MS hors ligne et pour les différentes prises d'essai. Pour tous les radio-isotopes, sauf ⁹⁰Sr, ²⁴¹Am et ²⁴³Am, les LD sont effectivement très proches de celles obtenues lors d'analyses en routine dans le cadre de la surveillance de l'environnement (chapitre V). Les limites de détection de ces trois radio-isotopes sont les plus élevées, supérieures même aux NMA (30 Bq.kg⁻¹ en ⁹⁰Sr et 1 Bq.kg⁻¹ en ²⁴¹Am dans l'eau potable publique).

Tableau VII-4 : Limites de détection lors d'une mesure de ⁹⁰Sr, ²⁴¹Am et ²⁴³Am par ICP-MS (n=12)

Prise d'essai	LD (Bq.kg ⁻¹)		
	⁹⁰ Sr	²⁴¹ Am	²⁴³ Am
10 mL	8540	4,7	0,3
100 mL	987	0,5	0,03
500 mL	188	0,1	6 x 10 ⁻³

n = nombre de répliquas

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

En fonction des niveaux d'activité attendus, la quantification de ^{90}Sr sera réalisée par ICP-MS ou par compteur proportionnel à gaz.

2.1.2- Quantification de ^{89}Sr et de ^{90}Sr par compteur proportionnel à gaz

Comme cela a été vu dans le chapitre V, la méthode de quantification de ^{89}Sr et de ^{90}Sr mise en place a permis de déterminer l'activité pour chaque isotope dans des échantillons synthétiques. Ces échantillons synthétiques contenaient des activités dans des rapports ($A_{89\text{Sr}}/A_{90\text{Sr}}$) compris entre ~ 1 et ~ 60 .

Afin de vérifier l'application de cette méthode à des échantillons d'eau de rivière de 500 mL, d'élargir la gamme de rapports d'activités et d'en définir les limites, différents échantillons dopés ont été étudiés.

2.1.2.1- Elimination du calcium de la fraction d'élution de Sr

Lors de l'analyse de volumes supérieurs à 10 mL d'échantillons d'eau, l'étape de chromatographie d'extraction est précédée par une co-précipitation avec $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. L'échantillon contient alors une grande quantité de Ca (100 mg). Environ 98 % de Ca ne sont pas fixés sur les résines utilisées et sont éliminés lors de l'étape de chargement. Les 2 % restant sont élués dans la fraction contenant Sr. 10 mg de strontium stable sont alors ajoutés à cette solution et l'oxalate de strontium précipite. Lors de cette étape, l'oxalate de calcium est également précipité. Le rendement de récupération de cette étape est déterminé par gravimétrie et la surestimation du rendement en Sr dû aux 2 % de Ca est d'environ 20 %. Afin de s'affranchir de ce biais, la totalité de Ca doit être éliminée de la fraction d'élution de Sr.

Pour atteindre une séparation de 100 %, deux rinçages additionnels de la résine Sr sont réalisés avant l'élution de Sr. Le premier rinçage est réalisé avec HNO_3 3M/acide oxalique 0,05 M et le second avec HNO_3 3M.

Le tableau VII-5 présente les quantités de Ca éliminées lors des étapes de chargement et des rinçages. Ces résultats ont été obtenus par la mesure par ICP-AES des différentes fractions d'un échantillon d'eau douce de 500 mL.

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

Tableau VII-5 : Elimination du calcium (quantité initiale = 100 mg)

Etape	Quantité éliminée de Ca (mg)
Chargement	98 ± 3
Rinçage HNO₃ 3 M	0,97 ± 0,07
Rinçage HNO₃ 3M/acide oxalique 0,05 M	1,71 ± 0,14
Rinçage HNO₃ 3 M	0,051 ± 0,008

D'après les résultats obtenus, les rinçages additionnels éliminent le reste de Ca, aux incertitudes près, de la résine Sr avant l'étape d'éluion de Sr.

2.1.2.2- Seuil de décision et rapport d'activités (A_{89Sr}/A_{90Sr})

Pour une mesure par compteur proportionnel à gaz, le seuil de décision (SD) peut être calculé avec la formule suivante :

$$SD = \frac{2 \times (1 + \sqrt{(1 + 2 \times BDF)})}{t \times 60} \times RC$$

Avec, SD : seuil de décision (coup.s⁻¹), t : durée d'un cycle (min), BDF : bruit de fond (coups.min⁻¹), RC : rendement de comptage de ⁸⁹Sr ou de ⁹⁰Sr.

Le tableau VII-6 présente les SD pouvant être obtenus avec le protocole pour ⁸⁹Sr et pour ⁹⁰Sr, pour différentes prises d'essai et avec des cycles de comptage de 30 min. Les essais, qui ont permis de définir la durée des cycles de comptage, ont été détaillés dans le chapitre V.

Tableau VII-6 : Seuils de décision lors d'une quantification de ⁸⁹Sr ou de ⁹⁰Sr par compteur proportionnel à gaz

Prise d'essai	SD (Bq.kg⁻¹)	
	⁹⁰Sr	⁸⁹Sr
10 mL	1,09	0,875
100 mL	0,125	0,1
500 mL	0,05	0,04

La quantification de ^{89}Sr ou de ^{90}Sr par compteur proportionnel permet donc d'abaisser significativement les seuils de décision par rapport à une mesure par ICP-MS (tableau VII-4) et d'atteindre ainsi des teneurs largement inférieures aux NMA (30 Bq.kg^{-1} en ^{90}Sr et 300 Bq.kg^{-1} en ^{89}Sr). Ces SD sont suffisamment bas pour l'analyse d'échantillons dans le cadre de la surveillance de l'environnement où uniquement ^{90}Sr est présent.

En revanche, lorsqu'un échantillon contient ^{89}Sr et ^{90}Sr , la détermination du seuil de décision exact de chaque radionucléide n'est pas possible (Popov *et al.*, 2006). En effet, au-dessus d'un certain rapport d'activités ($A_{89\text{Sr}}/A_{90\text{Sr}}$), seul ^{89}Sr est détecté quelle que soit l'activité de ^{90}Sr . Inversement, lorsque ce rapport est en dessous d'une certaine valeur, seul ^{90}Sr est détecté. Les rapports minimum et maximum pour que les deux isotopes soient quantifiables dépendent de la technique de mesure et de la méthodologie de calcul.

Le tableau VII-7 présente les résultats de mesure des fractions Sr obtenus pour 15 échantillons d'eau de rivière de 500 mL dopés avec des activités et des rapports d'activités différents de ^{89}Sr et de ^{90}Sr . Ces résultats ont été obtenus suite à une co-précipitation $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (chapitre IV-2.2) des éléments d'intérêt, la fixation du degré d'oxydation de Np et de celui de Pu (chapitre V-1.3.1) et la séparation par chromatographie en mettant en œuvre le protocole complet (chapitre VII-1.1).

Les résultats ont permis de déterminer les limites maximale et minimale de quantification des deux radionucléides.

D'après ces résultats, la méthodologie de quantification de ^{89}Sr et de ^{90}Sr mise en place permet une détermination juste, avec des incertitudes basses, des deux activités lorsque le rapport ($A_{89\text{Sr}}/A_{90\text{Sr}}$) est compris entre $\sim 0,22$ et ~ 95 , limites expérimentales d'applicabilité. Lorsque l'échantillon ne contient qu'un seul des deux isotopes, la méthodologie de quantification permet de déterminer aisément l'activité de l'isotope présent.

Afin de confirmer les limites expérimentales d'applicabilité, 3 répliques supplémentaires pour chaque rapport limite ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires que précédemment.

Les résultats sont présentés dans le tableau VII-8.

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

Tableau VII-7 : Activités ajoutées et mesurées en ⁸⁹Sr et en ⁹⁰Sr dans des échantillons d'eau de rivière de 500 mL

Activité ajoutée		Rapport théorique			Activité mesurée		Rapport mesuré			Ecart relatif , E _r (%)								
⁸⁹ Sr (Bq)	⁹⁰ Sr (Bq)	A _{89Sr} /A _{90Sr}			⁸⁹ Sr (Bq)	⁹⁰ Sr (Bq)	A _{89Sr} /A _{90Sr}			Er (A _{89Sr})	Er (A _{90Sr})							
0	-	1,18	±	0,08	0	±	-	0	±	-	1,14	±	0,16	0	±	-	-	3,4
0,50	± 0,04	5,49	±	0,38	0,09	±	0,01	0,07	±	0,01	5,05	±	0,71	0,010	±	0,003	86,0	8,0
0,89	± 0,06	4,14	±	0,29	0,22	±	0,02	0,98	±	0,14	4,56	±	0,64	0,21	±	0,04	10,1	10,1
5,54	± 0,39	15,7	±	1,1	0,35	±	0,03	7,1	±	1,3	17	±	2	0,42	±	0,12	28,2	8,3
1,13	± 0,08	1,78	±	0,12	0,63	±	0,06	1,16	±	0,16	1,42	±	0,20	0,82	±	0,16	2,7	20,2
1,62	± 0,11	1,83	±	0,13	0,89	±	0,09	1,64	±	0,23	1,75	±	0,25	0,94	±	0,19	1,2	4,4
9,29	± 0,65	9,79	±	0,69	0,95	±	0,09	7,8	±	1,1	10,1	±	1,4	0,78	±	0,15	16,0	3,2
5,13	± 0,36	4,94	±	0,35	1,0	±	0,1	5,05	±	0,71	5,18	±	0,73	0,97	±	0,19	1,6	4,9
5,13	± 0,36	1,06	±	0,07	4,8	±	0,5	4,63	±	0,65	1,07	±	0,15	4,3	±	0,9	9,7	0,9
57	± 4	6,85	±	0,48	8,4	±	0,8	55,7	±	7,8	6,37	±	0,89	8,7	±	1,7	2,6	7,0
117	± 8	7,94	±	0,56	15	±	2	97	±	14	8,8	±	1,2	11,0	±	2,2	17,1	10,8
24	± 2	1,09	±	0,08	22	±	2	22	±	3	1,29	±	0,18	16,8	±	3,3	8,3	18,3
193	± 14	5,02	±	0,35	38	±	4	157	±	23	5,55	±	0,78	28,2	±	5,7	18,7	10,6
335	± 23	5,57	±	0,39	60	±	6	329	±	46	6,46	±	0,91	51	±	10	1,8	16,0
402	± 28	4,67	±	0,33	86	±	9	369	±	52	5,61	±	0,79	66	±	13	8,2	20,1
167	± 12	1,81	±	0,13	92	±	9	184	±	26	1,52	±	0,18	121	±	22	10,2	16,0
147	± 10	1,54	±	0,11	95	±	10	147	±	21	1,36	±	0,19	108	±	21	0,0	11,7
396	± 28	3,89	±	0,27	102	±	10	386	±	54	0	±	-	-	±	-	2,5	100,0
313	± 22	3,04	±	0,21	103	±	10	315	±	44	0	±	-	-	±	-	0,6	100,0

Incertitude, avec un facteur d'élargissement (k) = 2

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

Tableau VII-8 : Activités ajoutées et mesurées en ^{89}Sr et en ^{90}Sr dans des échantillons d'eau de rivière de 500 mL pour des rapports d'activités de 0,25 et de 95

Rapport théorique	^{89}Sr		^{90}Sr		Ecart relatif , E_r (%)	
	Activité ajoutée (Bq)	Activité mesurée (Bq)	Activité ajoutée (Bq)	Activité mesurée (Bq)	E_r ($A_{89\text{Sr}}$)	E_r ($A_{90\text{Sr}}$)
0,25	3,89 ± 0,27	3,45 ± 0,48	15,3 ± 1,1	14,9 ± 2,1	11,3	2,4
	13,1 ± 0,9	11,6 ± 1,6	49,8 ± 3,5	40,9 ± 5,7	10,6	17,9
	23,5 ± 1,7	22,6 ± 3,2	98 ± 7	81 ± 11	3,9	16,5
95	45,5 ± 3,2	38,5 ± 5,4	0,47 ± 0,03	0,57 ± 0,08	15,4	21,3
	86 ± 6	74,3 ± 10,4	0,91 ± 0,06	1,10 ± 0,21	13,1	22,2
	182 ± 13	173 ± 24	1,93 ± 0,14	2,05 ± 0,29	4,8	6,2

Incertitude, avec un facteur d'élargissement (k) = 2

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

Les résultats obtenus confirment que la quantification des deux radionucléides (^{89}Sr et ^{90}Sr) est possible lorsque les rapports d'activité ($A_{89\text{Sr}}/A_{90\text{Sr}}$) sont entre 0,25 et 95, quelles que soient les activités. En effet, les activités déterminées expérimentalement sont compatibles avec celles ajoutées pour chaque isotope.

2.2- Eau de mer : rendements de récupération

De la même manière que pour l'eau de rivière, le nouveau protocole a été appliqué à l'eau de mer.

Les conditions opératoires de l'ajustement du degré d'oxydation de Np et de celui de Pu, de la co-précipitation et de la séparation sont pratiquement les mêmes que pour l'analyse de l'eau de rivière. La seule différence entre les protocoles d'analyse d'eaux de rivière et de mer est l'étape de co-précipitation des éléments pour les prises d'essai supérieures à 10 mL d'eau de mer. Dans le cas de l'eau de mer, le calcium n'est pas ajouté aux échantillons, car il est naturellement déjà présent en grande quantité.

Le tableau VII-9 présente les rendements de récupération obtenus pour les différents éléments lors de l'analyse de prises d'essai de 10, 50 et 100 mL. Ces rendements ont été obtenus suite à des mesures hors ligne par ICP-MS pour les actinides et par compteur proportionnel à gaz pour ^{90}Sr .

Tableau VII-9 : Rendements de récupération en éléments étudiés dans des échantillons d'eau de mer

	Rendements de récupération (%)					
	HEDPA 2,5 mM (TEVA)			HNO₃ 0,05 M (TRU)	HEDPA 2,5 mM (TRU)	HNO₃ 0,05 M (Sr)
<u>Prise d'essai</u>	Th	Np	Pu	U	Am	Sr
10 (mL) (n = 6)	98 ± 6	80 ± 2	82 ± 3	87 ± 2	90 ± 7	100 ± 7
50 (mL) (n = 4)	85 ± 3	89 ± 2	84 ± 4	88 ± 6	80 ± 4	85 ± 6
100 (mL) (n = 2)	83 ± 3	89 ± 4	86 ± 4	90 ± 5	80 ± 4	79 ± 4

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

Ces résultats mettent en évidence les bonnes performances du protocole mis en place. En effet, malgré la légère diminution des rendements observés pour Sr en augmentant la prise d'essai, les performances du protocole restent très satisfaisantes.

2.3- Sols et sédiments : performances du protocole

Afin d'analyser les éléments étudiés dans les échantillons solides de l'environnement avec le protocole de séparation mis en place, une mise en solution préalable de ces échantillons est nécessaire.

Dans le cadre de la thèse, les performances de trois types de minéralisation ont été comparées pour la mise en solution totale des sols et sédiments :

- la minéralisation acide à pression atmosphérique
- la minéralisation acide par micro-ondes
- la minéralisation par fusion alcaline.

La mesure des actinides a été effectuée par ICP-MS et celle de ^{90}Sr a été effectuée par compteur proportionnel à gaz.

Après la mise en solution des échantillons et un traitement chimique approprié, le protocole de séparation mis en place a été appliqué.

2.3.1- Rendements de récupération après une minéralisation acide à pression atmosphérique

Le protocole de minéralisation acide à pression atmosphérique présenté dans le chapitre IV a été appliqué à des échantillons de sol (prises d'essai de 0,3 g). Ces échantillons ont été reçus au laboratoire dans le cadre de la surveillance de routine de l'environnement. Parmi les radionucléides étudiés, cet échantillon ne contient que les isotopes naturels (^{232}Th , ^{234}U , ^{235}U et ^{238}U). Les oxydes de U et de Th présents dans cet échantillon ne sont pas réfractaires. Un dopage par un isotope de chaque élément d'intérêt a été effectué.

Le tableau VII-10 présente les rendements de récupération obtenus pour différentes aliquotes de cet échantillon.

La première ligne de ce tableau correspond aux rendements obtenus suite à la minéralisation des échantillons, à la reprise dans 10 mL de HNO_3 3M/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1 M, à la fixation du degré d'oxydation de Np et de celui de Pu et à la séparation des éléments. Les rendements de récupération obtenus avec ces conditions opératoires sont excellents. Le protocole permet de séparer quantitativement les éléments d'intérêt.

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

Pour les aliquotes dont les résultats sont présentés dans la deuxième ligne, une co-précipitation avec $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a été réalisée pour simplifier la matrice. Le précipité a ensuite été repris dans 10 mL de HNO_3 3M et 3,75 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ont été ajoutés avant de fixer le degré d'oxydation de Np et celui de Pu et de séparer les éléments. Dans ce cas, une diminution des rendements de récupération en Th a été observée. Cette diminution pourrait être due aux ions phosphate ajoutés lors de l'étape de co-précipitation. En effet, les ions phosphate peuvent complexer une partie de Th et ce complexe n'est pas fixé sur la résine TEVA[®]. Afin d'empêcher la formation de ce complexe, un cation ayant une plus grande affinité pour les phosphates que Th pourrait être ajouté en excès. Tous les autres rendements de récupération restent très bons.

La troisième ligne de ce tableau correspond à des aliquotes dont le précipité a été repris avec HNO_3 3M auxquelles 5,6 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ont été ajoutés. La quantité de Al a été augmentée pour complexer la totalité des ions phosphate présents en solution. On observe alors une nette augmentation des rendements de récupération en Th mais aussi en Pu. Ces résultats confirment que le complexe phosphate d'aluminium est plus stable que les complexes phosphate d'actinides.

Tableau VII-10 : Rendements de récupération en éléments étudiés dans des échantillons de sol.

Minéralisation acide en système ouvert (DigiPrep) (n = 6)

	Rendements de récupération (%)					
	<i>HEDPA 2,5 mM TEVA</i>			<i>HNO₃ 0,05 M TRU</i>	<i>HEDPA 2,5 mM TRU</i>	<i>HNO₃ 0,05 M Sr</i>
	²²⁹ Th	²³⁷ Np	²⁴² Pu	²³³ U	²⁴³ Am	⁹⁰ Sr
Sans co-précipitation + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1 M	100 ± 2	80 ± 2	85 ± 3	81 ± 4	70 ± 7	79 ± 7
Co-précipitation + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1 M	67 ± 2	85 ± 3	85 ± 4	72 ± 6	71 ± 4	80 ± 6
Co-précipitation + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1,5 M	100 ± 3	91 ± 4	100 ± 4	82 ± 5	72 ± 4	80 ± 4

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

L'analyse des éléments d'intérêt avec la méthode proposée est donc possible après une minéralisation acide à pression atmosphérique. Si une co-précipitation $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ est réalisée après cette minéralisation, un large excès de Al doit être ajouté à l'échantillon.

Par ailleurs, les résultats obtenus pour ^{238}U et pour ^{232}Th sont compatibles avec ceux obtenus avec le protocole utilisé en routine au laboratoire.

L'inconvénient majeur de cette technique de minéralisation est sa durée (plus de 3 jours, quelle que soit la prise d'essai). Cette technique n'est donc pas adaptée à une situation d'urgence radiologique.

2.3.2- Rendements de récupération après une minéralisation par micro-ondes

Le tableau VII-11 présente les rendements de récupération obtenus après une minéralisation par micro-ondes du même échantillon de sol que pour la minéralisation en système ouvert. La minéralisation a été effectuée suivant le protocole 2 (double minéralisation) présenté dans le chapitre IV-1.2. Les prises d'essai sont de 0,3 g et la séparation des éléments a été réalisée directement après la minéralisation.

Tableau VII-11 : Rendements de récupération en éléments étudiés dans des échantillons de sol. Minéralisation par micro-ondes (n = 7)

Rendements de récupération (%)					
HEDPA 2,5 mM TEVA			HNO₃ 0,05 M TRU	HNO₃ 0,05 M TRU	HEDPA 2,5 mM TRU
²²⁹Th	²³⁷Np	²⁴²Pu	²³³U	²⁴³Am	⁹⁰Sr
100 ± 2	80 ± 2	85 ± 3	81 ± 4	70 ± 7	79 ± 7

Les rendements de récupération obtenus après la minéralisation par micro-ondes sont les mêmes que ceux obtenus après une minéralisation acide en système ouvert ($\geq 70\%$ pour tous les éléments). Les faibles écart-types de la moyenne de ces rendements mettent en évidence une excellente répétabilité. Les performances de la minéralisation par micro-ondes sont donc comparables à celles de la minéralisation en système ouvert.

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

Ce protocole dure moins d'une journée, ce qui représente un grand avantage par rapport à la minéralisation acide à pression atmosphérique.

2.3.3- Rendements après une minéralisation par fusion alcaline

Le tableau VII-12 présente les rendements de récupération obtenus lors de l'analyse d'échantillons de sol, minéralisés par fusion alcaline (K2 Prime, KATANAX) en employant le protocole présenté dans le chapitre IV-1.3.2.2. La minéralisation a été suivie d'une co-précipitation des éléments d'intérêt avec $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (chapitre IV-2.2) et une élimination de la silice en la flocculant avec le polyéthylène glycol (PEG) (chapitre IV-2.3).

Cette étape de minéralisation dure environ 15 min. La minéralisation par fusion alcaline représente donc le protocole de mise en solution le plus rapide.

Tableau VII- 12 : Rendements de récupération en éléments étudiés dans des échantillons de sol. Minéralisation par fusion alcaline (n = 6)

Rendements de récupération (%)					
HEDPA 2,5 mM TEVA			HNO₃ 0,05 M TRU	HNO₃ 0,05 M TRU	HEDPA 2,5 mM TRU
²²⁹Th	²³⁷Np	²⁴²Pu	²³³U	²⁴³Am	⁹⁰Sr
89 ± 3	70 ± 5	75 ± 6	80 ± 5	71 ± 6	46 ± 9

Ces résultats montrent que la minéralisation par fusion alcaline suivie par les deux étapes de précipitation n'a pas d'influence sur les rendements de récupération en actinides ($\geq 70\%$).

Les rendements de récupération en Sr sont en revanche inférieurs à 50 %. Ces rendements restent tout de même suffisants pour quantifier Sr. Cette diminution est probablement due à la complexation de Sr avec le polyéthylène glycol, mais cette hypothèse reste à vérifier en réalisant des essais supplémentaires.

2.3.4- Comparaison des minéralisations par micro-onde et par fusion alcaline

La minéralisation par micro-ondes « protocole 2 » (chapitre IV-1.2) et celle par fusion alcaline (chapitre IV-1.3.2.2) permettent une analyse quantitative des éléments d'intérêt avec

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

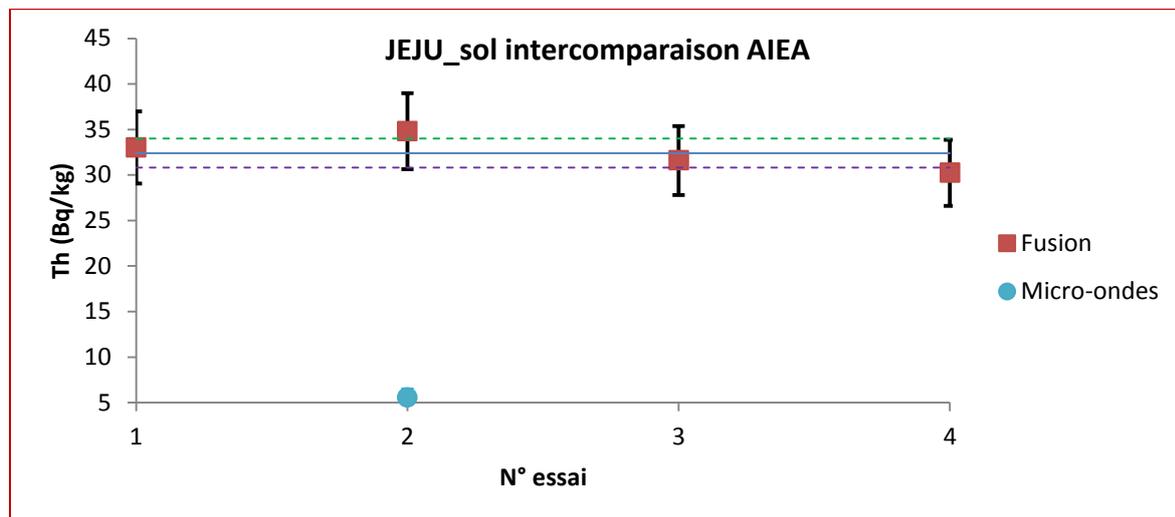
des rendements de récupération comparables, mais la minéralisation par micro-ondes est plus longue que la fusion alcaline (une journée contre 15 min).

La durée du « protocole 1 » (chapitre IV-1.2) de minéralisation par micro-ondes est inférieure à deux heures. En revanche, comme cela a été précisé dans le chapitre IV, l'utilisation de ce protocole ne permet pas une mise en solution totale de Th (jusqu'à 60 % de perte).

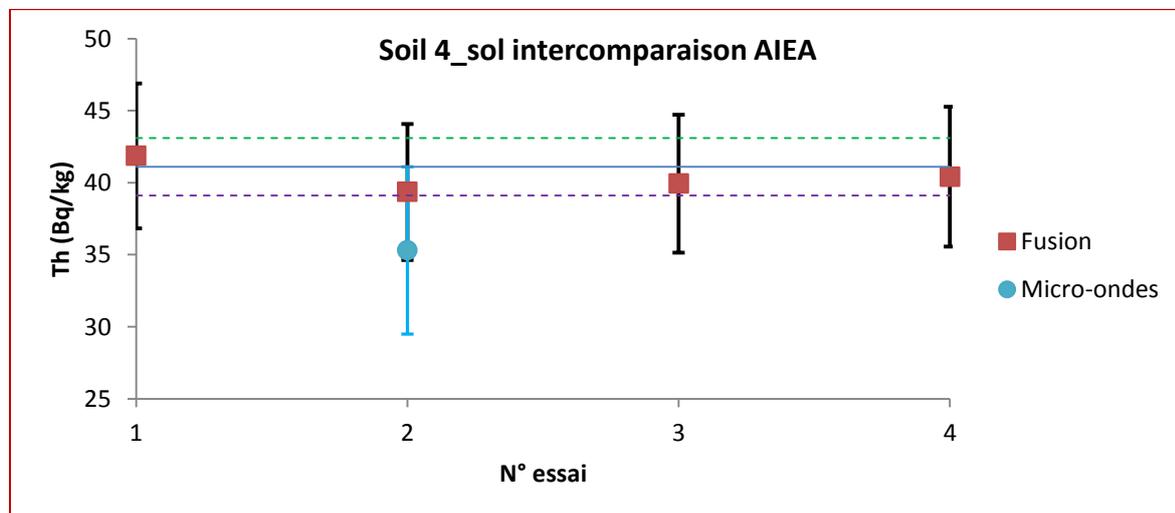
Afin de comparer les performances de la mise en solution de Th par micro-ondes à celles par fusion alcaline, 4 échantillons contenant des activités connues en Th ont été analysés.

La figure VII-2 présente les activités en Th dans deux sols d'intercomparaison AIEA, (a) Sol JEJU et (b) Soil 4 et dans deux matériaux de référence certifiés (c) AIEA 326 et (d) AIEA 327.

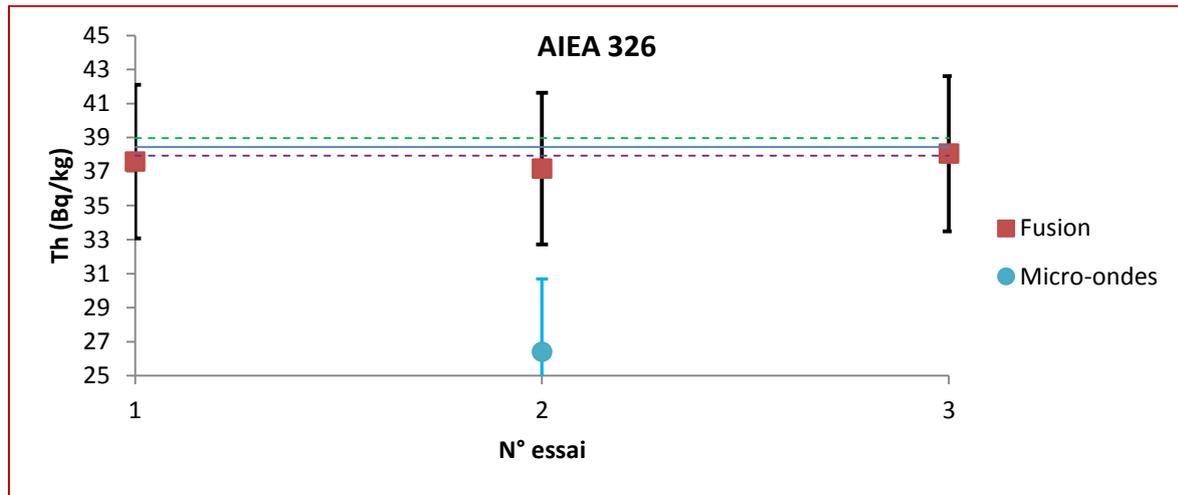
(a)



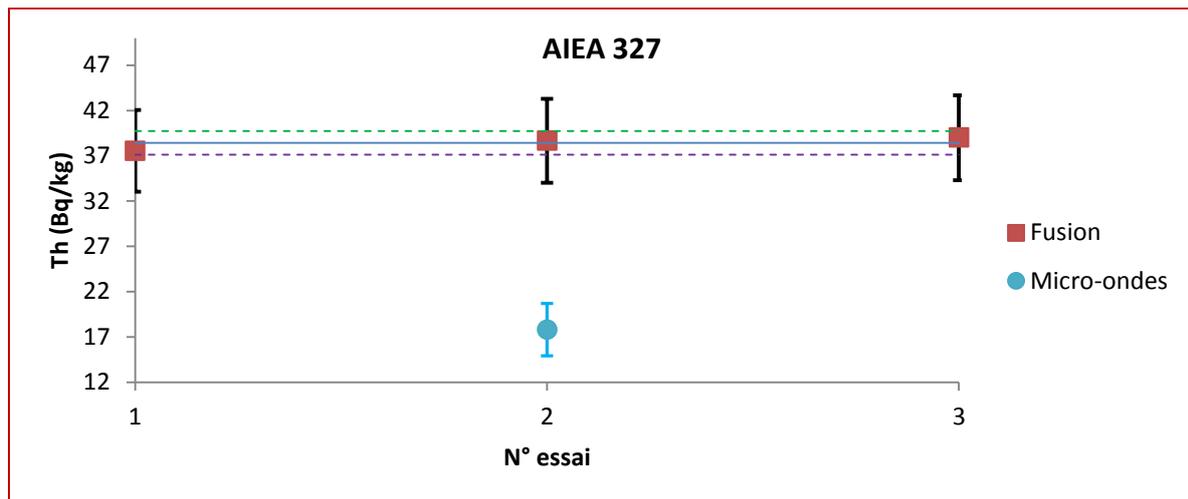
(b)



(c)



(d)



— Valeur de référence - - - Limite haute d'acceptabilité - - - Limite basse d'acceptabilité

*Figure VII-2 : Comparaison de la minéralisation par micro-ondes et par fusion alcaline
Mise en solution totale de Th*

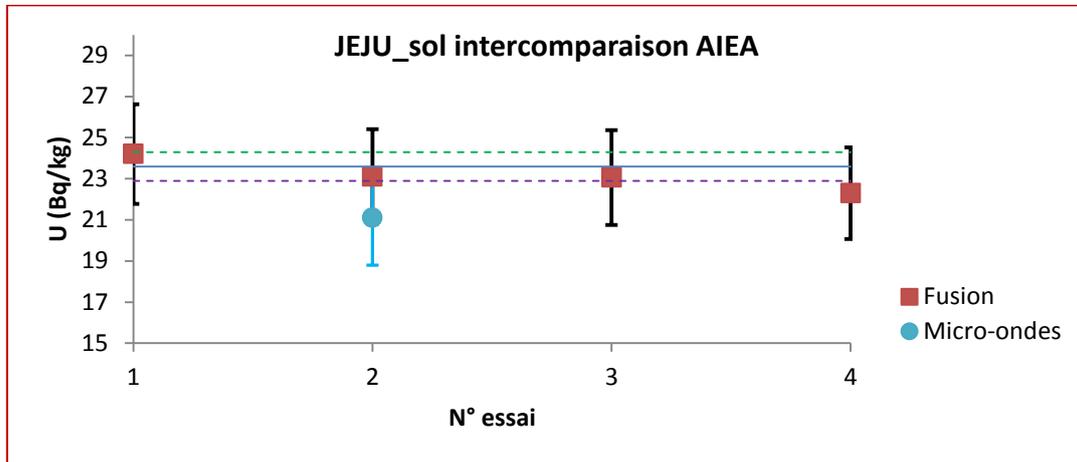
Ces résultats confirment que le protocole 1 de minéralisation par micro-ondes, contrairement à la fusion alcaline, ne permet pas une mise en solution totale de Th (chapitre IV).

Les activités déterminées après minéralisation par micro-ondes sont bien inférieures à l'activité de référence correspondant à la moyenne des résultats obtenus par les participants, alors que les activités obtenues pour les trois répliques mis en solution par fusion alcaline sont en parfait accord avec l'activité de référence. Par ailleurs, pour comparer les performances de ces deux méthodes de mise en solution vis-à-vis des oxydes réfractaires d'uranium que

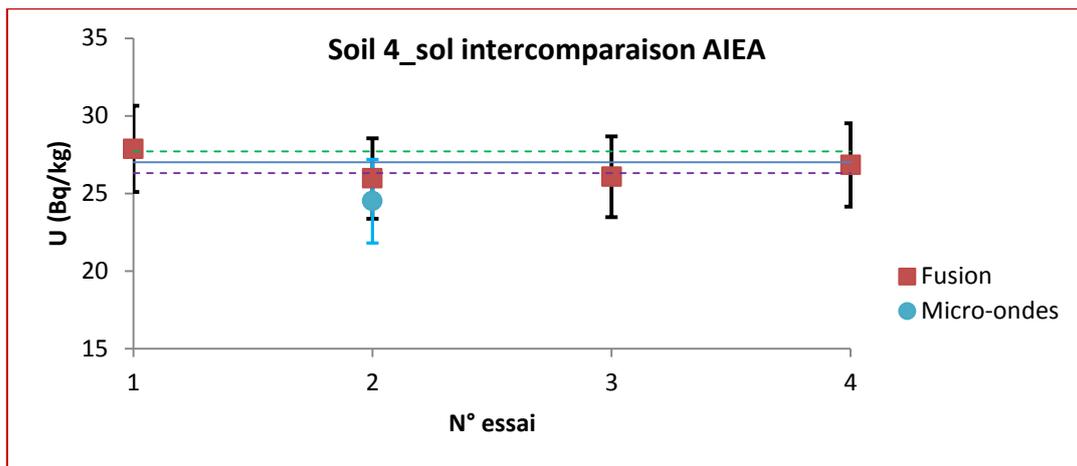
Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

contiennent ces échantillons, l'uranium a également été analysé. Les résultats sont présentés dans la figure VII-3.

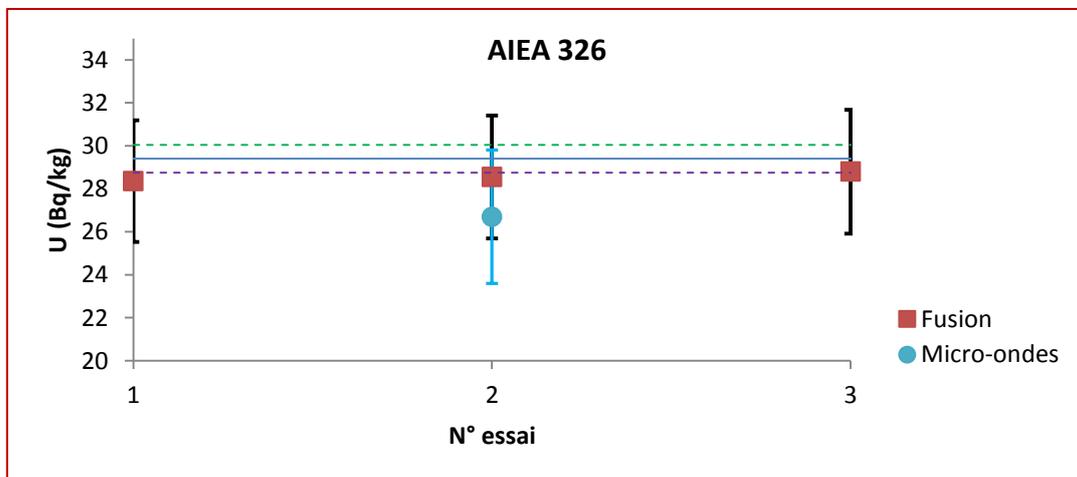
(a)



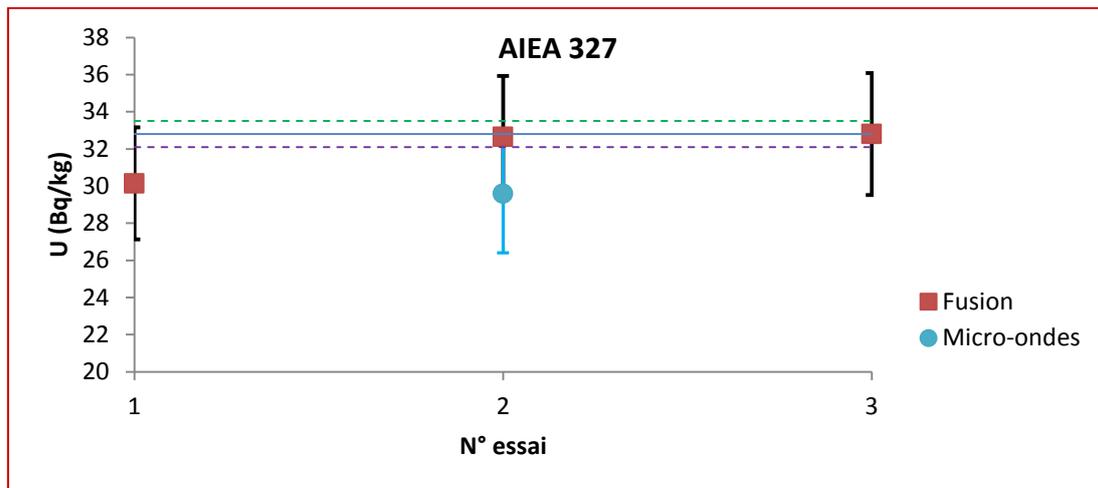
(b)



(c)



(d)



— Valeur de référence ——— Limite haute d'acceptabilité - - - - Limite basse d'acceptabilité

Figure VII-3 : Comparaison de la minéralisation par micro-ondes et par fusion alcaline
Mise en solution des oxydes réfractaires d'uranium

D'après ces résultats, une meilleure mise en solution des oxydes réfractaires est obtenue par fusion alcaline.

Lorsque la mise en solution par micro-ondes a une durée équivalente à celle de la fusion alcaline (protocole 1, 2 h), la totalité de Th n'est pas solubilisée. En augmentant la durée de la minéralisation par micro-ondes (protocole 2, 1 jour), la totalité de Th est mise en solution mais la perte de temps est considérable. Par ailleurs, même en utilisant le protocole long de minéralisation par micro-ondes, la mise en solution des oxydes réfractaires de l'uranium n'est pas totale. Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude mettent en évidence les avantages de la mise en solution par fusion alcaline par rapport à celle par micro-ondes.

2.4- Filtres d'aérosols

Dans le cas d'un accident avec rejet atmosphérique de radionucléides, l'air est le premier vecteur de propagation dans l'environnement. Afin de caractériser le rejet, l'analyse rapide des radio-isotopes émetteurs alpha et bêta retenus dans les filtres d'aérosols est donc primordiale (Larivière *et al.*, 2010).

Dans le cadre de cette étude, les filtres analysés ont été minéralisés par four à micro-ondes. Le « protocole 2 » a été utilisé car il permet la mise en solution des espèces réfractaires.

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

Après l'ajustement du degré d'oxydation de Np et de celui de Pu, les éléments ont été séparés suivant le protocole de séparation mis en place (chapitre VII-1.1).

2.4.1- Homogénéité des filtres

Les filtres d'aérosols du réseau de surveillance de l'environnement en France sont majoritairement en polypropylène. La surface de ces filtres exposée à l'air peut-être d'environ 0,2 m² ou d'environ 0,025 m².

L'analyse rapide de ces filtres nécessite le prélèvement d'une aliquote pour obtenir une masse compatible avec la minéralisation par micro-ondes (< 0,5 g).

Pour la suite des essais, des aliquotes d'environ 0,4 g (4,5 % du filtre) seront prélevées de filtres du réseau de surveillance de l'environnement.

Deux aliquotes d'un même filtre ont été prélevées pour vérifier rapidement l'homogénéité et ainsi juger la représentativité du prélèvement.

Le tableau VII-13 présente les activités mesurées en ²³²Th et en ²³⁸U, naturellement présents, dans ces deux aliquotes prélevées d'une façon aléatoire d'un filtre de 0,2 m².

Tableau VII-13 : Activités en ²³²Th et en ²³⁸U dans deux aliquotes d'un même filtre (0,2 m²)

	Aliquote 1	Aliquote 2
²³² Th (μBq.m ⁻³)	0,607 ± 0,099	0,606 ± 0,099
²³⁸ U (μBq.m ⁻³)	0,686 ± 0,072	0,675 ± 0,074

Les activités mesurées pour les deux radionucléides mettent en évidence une excellente homogénéité. Les aliquotes prélevées dans chaque filtre semblent être représentatives du filtre entier. Des essais supplémentaires pour confirmer statistiquement l'homogénéité restent à prévoir.

2.4.2- Rendements de récupération

Le tableau VII-14 présente les rendements de récupération en éléments d'intérêt obtenus lors de l'analyse d'aliquotes de filtres d'aérosols.

Dans un premier temps, un matériau de référence certifié (MRC) a été ajouté à des filtres vierges (*en polypropylène*). Cette étape permettra de déterminer l'influence de la matrice organique des filtres vierges sur les performances du protocole.

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

Dans un second temps, des aliquotes de filtres empoussiérés du réseau de surveillance de l'environnement ont été analysées. Cette étape permettra de déterminer l'influence de la poussière sur les performances du protocole.

Tableau VII-14 : Rendements de récupération en éléments étudiés lors de l'analyse d'une aliquote de filtres d'aérosols

<i>Rendements de récupération (%)</i> <u>Minéralisation par micro-ondes</u>						
Eluant Résines	HEDPA 2,5 mM TEVA			HNO₃ 0,05 M TRU	HEDPA 2,5 mM TRU	HNO₃ 0,05 M Sr
	²²⁹Th	²³⁷Np	²⁴²Pu	²³³U	²⁴³Am	⁹⁰Sr
Filtres + MRC (n=3)	98 ± 3	92 ± 4	83 ± 5	100 ± 6	73 ± 3	82 ± 5
Filtres + poussières (n=5)	102 ± 6	75 ± 8	99 ± 3	104 ± 7	72 ± 4	89 ± 7

n = nombre de répliquas

D'après les rendements de récupération obtenus, ni le polypropylène, ni les aérosols des filtres n'a d'influence significative sur les performances du protocole qui restent excellentes.

2.4.3- Matériaux de référence certifiés

Les échantillons de filtres d'aérosols ayant des activités en éléments d'intérêt connues ou certifiées ne sont pas disponibles. Afin de pallier à ce problème, 200 mg d'un matériau de référence certifié de sol (AIEA 326) ont été minéralisés avec un filtre vierge d'une surface d'environ 90 cm².

La minéralisation a été effectuée avec le four à micro-ondes (*le protocole long*) (chapitre IV-1.2). Le protocole de séparation mis en place (chapitre VII-1.1) a ensuite été appliqué aux échantillons après la fixation du degré d'oxydation de Pu et de celui de Np à IV.

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

L'objectif de cette étape était de déterminer l'influence de la nature du filtre (polypropylène) sur les performances du protocole. De surcroît, l'utilisation d'échantillons de sol a permis d'étudier la justesse du protocole mis en place.

Parmi les isotopes étudiés, le matériau de référence est certifié en ^{230}Th , ^{232}Th , ^{234}U , ^{238}U et $^{239+240}\text{Pu}$. L'activité certifiée en $^{239+240}\text{Pu}$ est de $0,5 \text{ Bq.kg}^{-1}$, cette valeur est en dessous de la limite de détection que le protocole permet d'atteindre. Uniquement les activités des isotopes de Th et de U ont été déterminées.

Le tableau VII-15 présente les activités certifiées et celles mesurées.

Tableau VII-15 : Activités des éléments étudiés lors de l'analyse de filtres d'aérosols et de matériaux de référence certifiés

	$A_{\text{certifiée}} \text{ (Bq.kg}^{-1}\text{)}$	$A_{\text{mesurée}} \text{ (Bq.kg}^{-1}\text{)}$	Ecart relatif, E_r (%)
^{230}Th	$31,4 \pm 2,3$	$34,7 \pm 12,7$	10,5
^{232}Th	$39,4 \pm 1,8$	$39,0 \pm 6,4$	1,0
^{234}U	$27,9 \pm 0,7$	$23,9 \pm 3,3$	14,3
^{238}U	$29,4 \pm 1,3$	$25,1 \pm 2,6$	14,6

$$E_r = \left| \frac{A_a - A_m}{A_a} \right|$$

Ces résultats mettent en évidence une très bonne compatibilité entre les valeurs certifiées et mesurées. D'une part, le polypropylène n'a donc pas d'influence sur les performances du protocole de séparation mis en place lors de cette étude. D'autre part, ce protocole permet de quantifier les isotopes de U et de Th avec une bonne justesse.

Des matériaux de référence certifiés contenant les autres éléments étudiés doivent être analysés en employant le protocole mis en place pour pouvoir confirmer cette justesse.

3- Automatisation de la séparation

Le schéma de la séparation automatisée mis en place et présenté dans le chapitre V permet de charger l'échantillon sur deux colonnes. Afin d'automatiser le nouveau protocole comportant trois colonnes avec les résines TEVA[®], TRU et Sr, un nouveau schéma des vannes a été mis en place.

3.1- Modification du schéma de la séparation

Ce schéma est présenté dans la figure VII-4. Il permet un chargement de l'échantillon sur les trois colonnes et un rinçage continu de l'ICP-MS pendant les étapes de chargement et de rinçage des colonnes. Aucune vanne basse pression n'est utilisée dans ce schéma, ce qui réduit considérablement le risque de fuite.

Le rinçage de l'ICP-MS est réalisé avec des solutions d'acide (HNO_3 0,5 M) provenant de la pompe 2. La pompe 1, quant à elle, contient les solutions de rinçage et d'élution des colonnes (HNO_3 3 M, HEDPA 2,5 mM, acide oxalique 0,05 M/ HNO_3 3 M et H_2O). Pour les étapes de rinçage et d'élution nécessitant HNO_3 0,5 ou 0,05 M, une dilution de HNO_3 3 M avec H_2O est automatiquement réalisée avec la pompe.

Par ailleurs, une boucle d'injection de 5 mL a été ajoutée afin d'avoir un débit de chargement précis et répétable. Cette boucle relie le port 2 au port 5 de la vanne V2. L'échantillon est alors chargé dans la boucle avec la pompe péristaltique et ensuite poussé vers les colonnes avec HNO_3 3 M provenant de la pompe à gradient quaternaire (port 4).

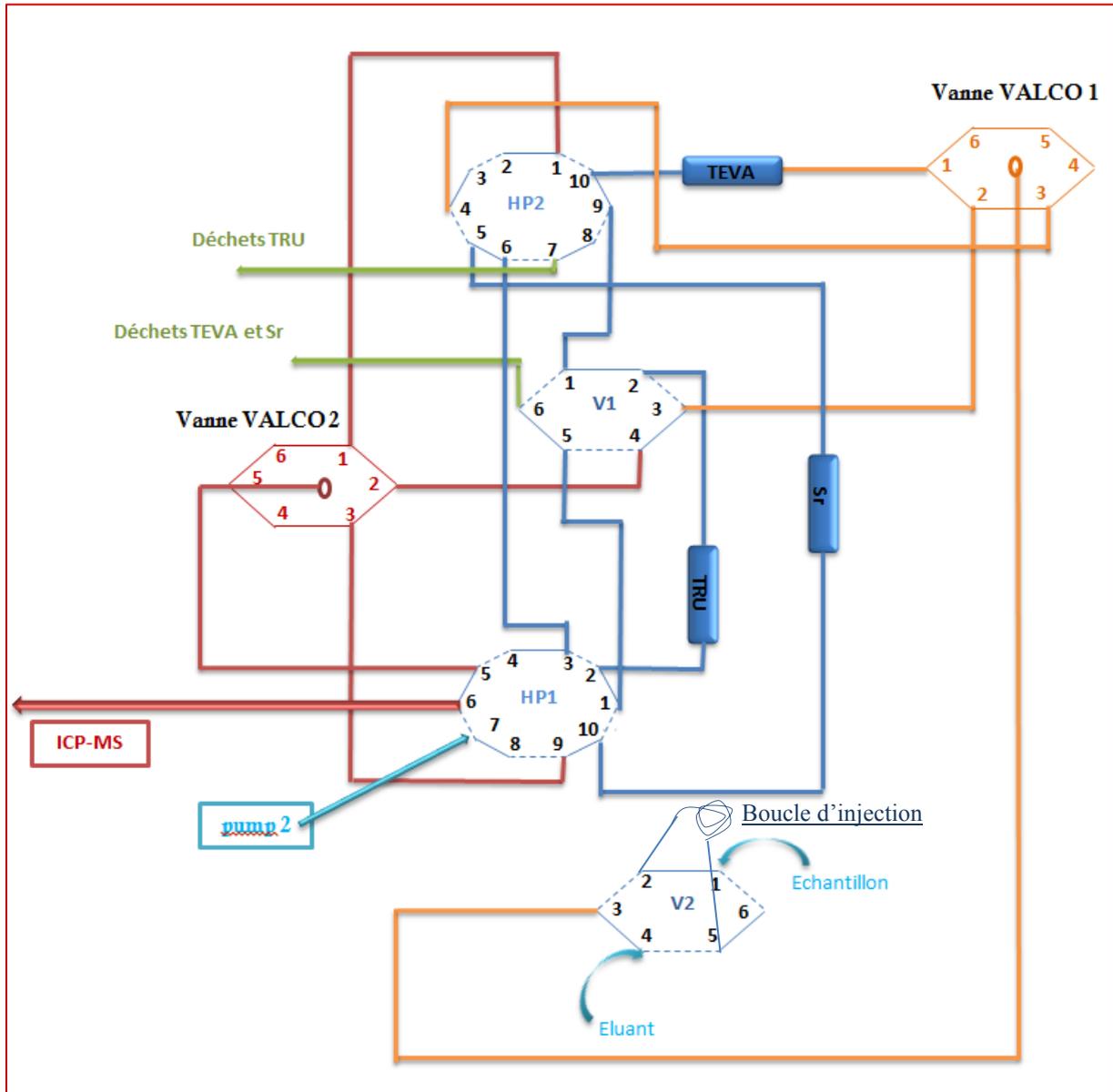


Figure VII-4 : Schéma des vannes du protocole final (chapitre VII-1.1)

Le tableau VII-16 présente les différentes étapes de la séparation automatisée. Le scénario détaillé de l'automatisation est présenté dans l'annexe 4.

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

Tableau VII-16 : Etapes du protocole final de séparation automatisée

	Conditionnement et rinçage de TEVA[®] + TRU + Sr	Remplissage de la boucle d'injection	Chargement de l'échantillon	Rinçage de la résine Sr	Rinçage de U de la TEVA[®] vers la TRU	Elution de TEVA[®] (Th, Np, Pu)	Elution de TRU (Am, U)	Elution de la résine Sr (Sr)
Départ	Pompe quaternaire	Passeur d'échantillons	Pompe quaternaire	Pompe quaternaire	Pompe quaternaire	Pompe quaternaire	Pompe quaternaire	Pompe quaternaire
V2	Injection	-	Chargement	Injection	Injection	Injection	Injection	Injection
Valco 1	1	-	1	3	1	1	2	3
HP2	B	-	B	A	B	A	-	A
V1	Injection	-	Injection	Injection	Injection	-	Chargement	Chargement
HP1	A	-	A	A	B	-	B	A
Valco 2	-	-	-	-	-	1	2	3
Arrivée	Déchet TEVA + Sr	-	Déchet TEVA + Sr	Déchet TEVA + Sr	Déchet TEVA + Sr	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
Commandes spéciales	-	- Démarrage du passeur d'échantillons - Démarrage de la pompe péristaltique	-	-	-	- Démarrage de la mesure	-	- Sinon V1 <i>Injection</i> pour collecter la fraction

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

Les chromatogrammes obtenus suite à la séparation finale automatisée sont présentés dans la figure VII-5. Cette séparation a été réalisée avec un échantillon synthétique.

Ces chromatogrammes sont représentés en coups.s⁻¹ en fonction du temps (ms).

L'ordre d'élution est Sr, Am, U et enfin Th, Np et Pu. Le débit de cette élution est de 2 mL.min⁻¹ ce qui permet une élution de **tous les éléments en moins de 20 min.**

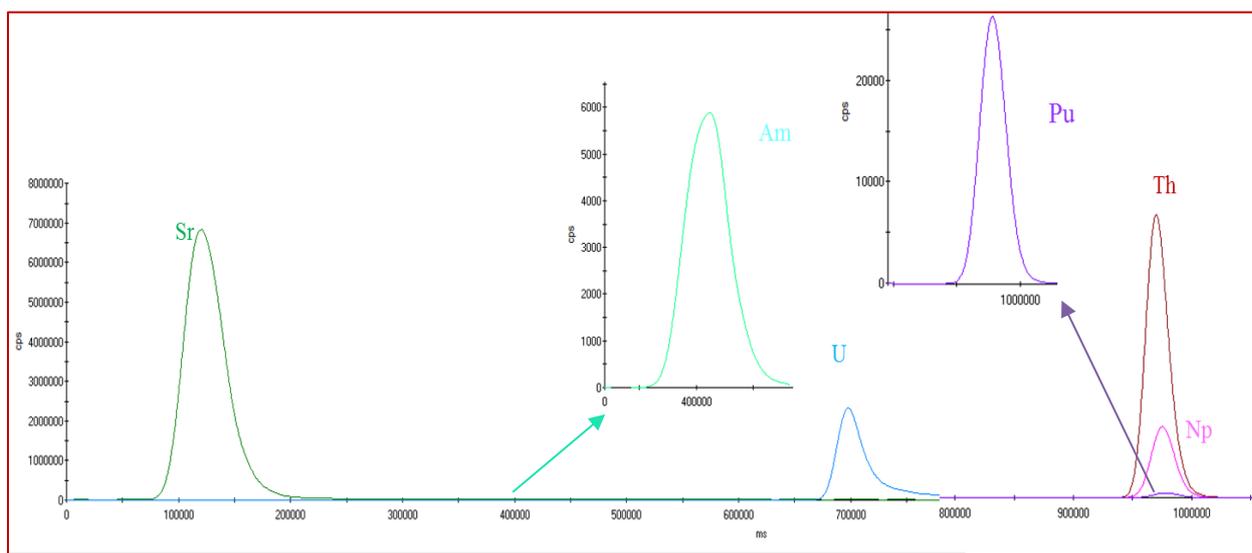


Figure VII-5 : Chromatogrammes obtenus avec le protocole de séparation final

3.2- Optimisation de la séparation automatisée

Afin d'optimiser ce protocole final, un plan d'expériences avec le logiciel de statistique Minitab[®] 17 a été réalisé. Ce plan d'expériences vise à optimiser les facteurs suivants :

- les débits de chargement de l'échantillon et de rinçage des résines (1 - 3 mL.min⁻¹)
- les débits d'élution (1 - 2 mL.min⁻¹)
- les longueurs des colonnes (50 ou 100 mm)
- la granulométrie de la résine (50 - 100 μm ou 100 - 150 μm)

Les différences entre ce plan d'expériences et celui réalisé dans le chapitre V, pour l'ancien protocole, sont :

1. le débit de conditionnement n'a pas été ajouté à la liste des facteurs à optimiser. En effet, sa variation n'a aucune incidence sur les performances du protocole. Sa valeur a été fixée à 2 mL.min⁻¹, quel que soit l'essai.

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

2. uniquement deux longueurs de colonnes ont été comparées (50 et 100 mm). Une longueur de 30 mm ne permet pas la fixation totale de Th, Np et Pu sur la résine TEVA[®] (résultat constaté suite au plan d'expériences présenté dans le chapitre V).

Ce plan d'expériences est également de résolution complète. Il est composé de 24 expériences dont 4 points centraux et 4 réplicas. Les conditions des 24 expériences sont présentées dans le tableau VII-17.

*Tableau VII-17 : Essais du plan d'expériences
dans le cadre de l'optimisation du protocole final*

Ordre des essais	Débit élution (mL.min⁻¹)	Débit de chargement (mL.min⁻¹)	Longueur colonnes (mm)	Granulométrie des résines (µm)
1	2	1	100	100 - 150
2	1	1	50	50 - 100
3	1	3	100	50 - 100
4	2	1	50	100 - 150
5	1	1	50	100 - 150
6	2	3	50	50 - 100
7	1	3	100	100 - 150
8	1	3	50	100 - 150
9	1	1	100	50 - 100
10	2	3	50	100 - 150
11	2	3	100	100 - 150
12	2	1	100	100 - 150
13	1,5	2	100	100 - 150
14	1,5	2	50	100 - 150
15	2	3	100	50 - 100
16	1,5	2	100	50 - 100
17	1	3	100	50 - 100
18	2	1	50	50 - 100
19	1	3	50	100 - 150
20	1	1	50	50 - 100
21	1	1	100	100 - 150
22	2	3	50	50 - 100
23	2	1	100	50 - 100
24	1,5	2	50	50 - 100

L'exploitation des résultats obtenus suite à ce plan a été réalisée suivant les étapes décrites dans le chapitre V. Les limites basses et hautes des paramètres à optimiser sont également les mêmes, sauf pour HEPT dont la limite basse imposée a été abaissée à 0,1 mm au lieu de 1 mm.

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

Par ailleurs, les conditions optimales de séparation de Th, Np et Pu de la résine TEVA[®] ayant été obtenues suite au premier plan d'expériences et présentées dans le chapitre V, elles n'ont pas été exploitées avec ce nouveau plan d'expériences.

Les diagrammes de Pareto obtenus suite à l'exploitation des largeurs à la base des pics et des gains en sensibilité pour U mettent en évidence qu'aucun effet n'est significatif sur ces deux paramètres.

Quels que soient les débits, la granulométrie de la résine TRU ou la longueur de la colonne, les variations des largeurs à la base des pics et des gains en sensibilité pour U ne sont pas significatives.

La granulométrie de la résine est par contre le seul effet significatif sur la variation du nombre de plateaux théoriques obtenus lors de l'élution de U.

La figure VII-6 présente la variation de la moyenne du nombre de plateaux théoriques (N), facteur détaillé dans le chapitre V, en fonction de chaque paramètre.

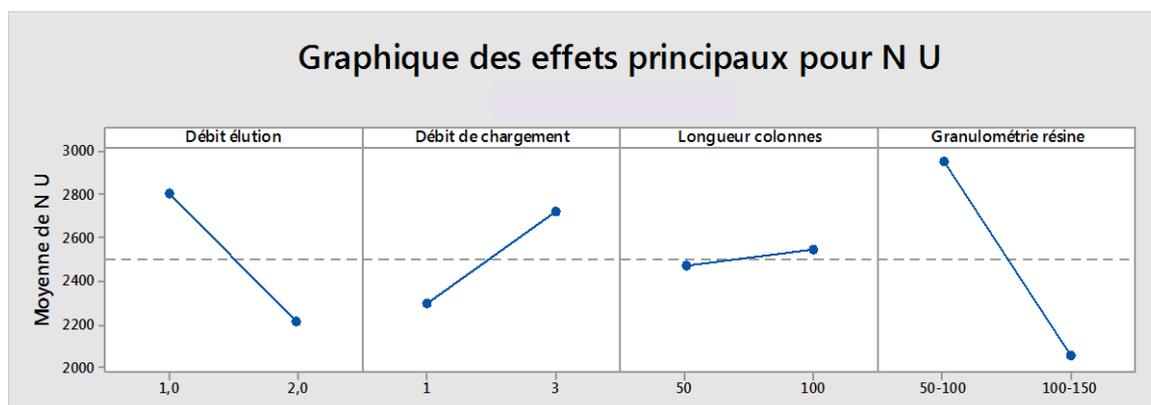


Figure VII-6 : Variation de la moyenne de N pour l'élution de U en fonction de chaque paramètre

D'après cette figure, même si la granulométrie de la résine TRU est un effet significatif, le nombre de plateaux théoriques est supérieur à 1000 (limite basse imposée) quelle que soit la granulométrie.

Le seul effet déterminé comme significatif sur les valeurs de la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) lors de l'élution de U est la longueur de la colonne contenant la résine TRU.

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

La figure VII-7 présente la variation de la moyenne de HEPT (mm) en fonction de chaque paramètre.

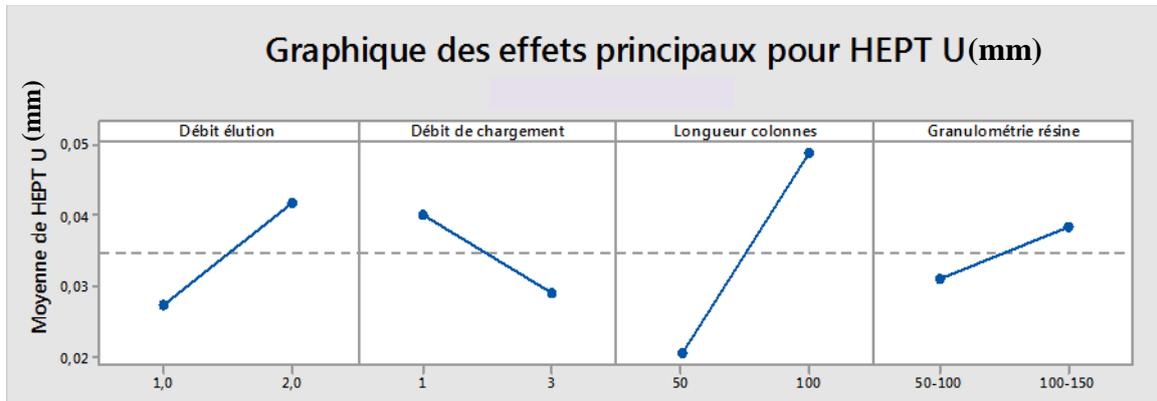


Figure VII-7 : Variation de la moyenne de HEPT (mm) pour l'élution de U en fonction de chaque paramètre

Les résultats mettent en évidence que, quelle que soit la longueur de la colonne contenant la résine TRU, HEPT reste inférieure à 0,1 (limite haute imposée). HEPT lors de l'élution de l'uranium est donc inférieure à 0,1 pour toutes les conditions de séparation.

L'exploitation des résultats obtenus a mis en évidence que le seul effet significatif sur le rendement de récupération est la longueur de la colonne.

La figure VII-8 présente la variation du rendement de récupération en U en fonction de chaque paramètre.

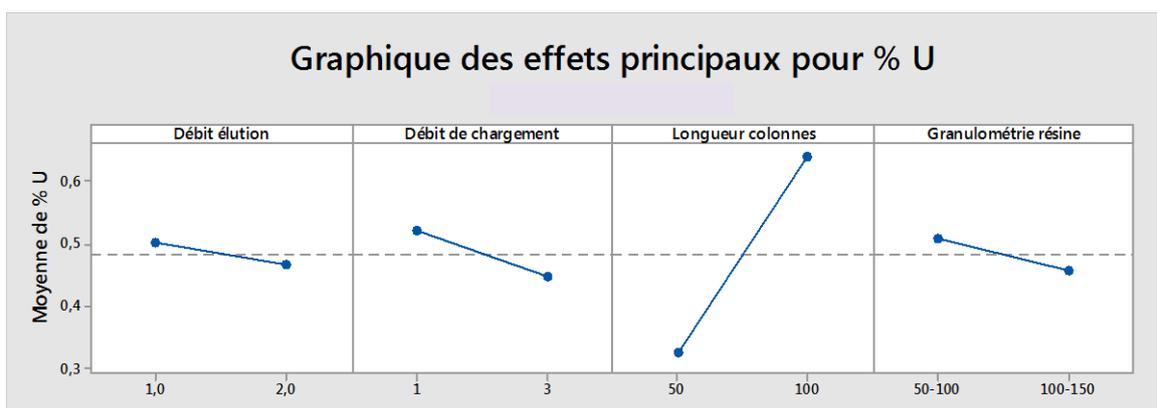


Figure VII-8 : Variation de la moyenne des rendements de récupération en U en fonction de chaque paramètre

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

Cette figure confirme que les débits de chargement et d'éluion et la granulométrie de la résine ne sont pas des effets significatifs sur la variation du rendement de récupération en U. Par ailleurs, pour une longueur de colonne de 50 mm, la moyenne des rendements de récupération obtenus est d'environ 30 %. Ces rendements atteignent environ 70 % lorsque la longueur de la colonne est égale à 100 mm. La longueur de la colonne est donc un paramètre très significatif. Pour avoir un rendement de récupération en U supérieur à la limite basse imposée de 80 %, la longueur retenue est 100 mm.

Les figures VII-9, VII-10 et VII-11 présentent les graphiques de contour de Sr et de Am respectivement pour :

- une longueur de colonne = 100 mm et une granulométrie de résine = 50 - 100 μm
- une longueur de colonne = 50 mm et une granulométrie de résine = 50 - 100 μm
- une longueur de colonne = 100 mm et une granulométrie de résine = 100 - 150 μm

La zone blanche sur les diagrammes de contour correspond à la zone « permise », zone permettant de répondre à toutes les limites imposées.

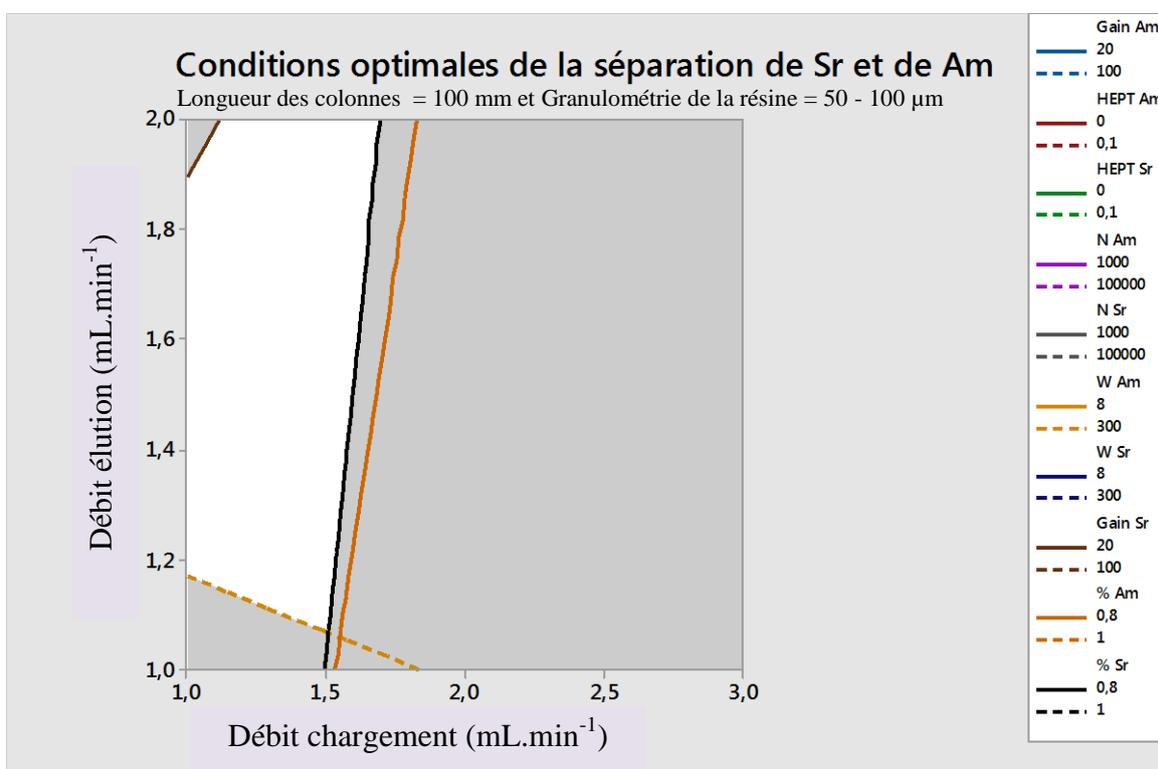


Figure VII-9 : Graphique de contour des conditions optimales pour Sr et Am (Longueur des colonnes = 100 mm et granulométrie de la résine = 50 - 100 μm)

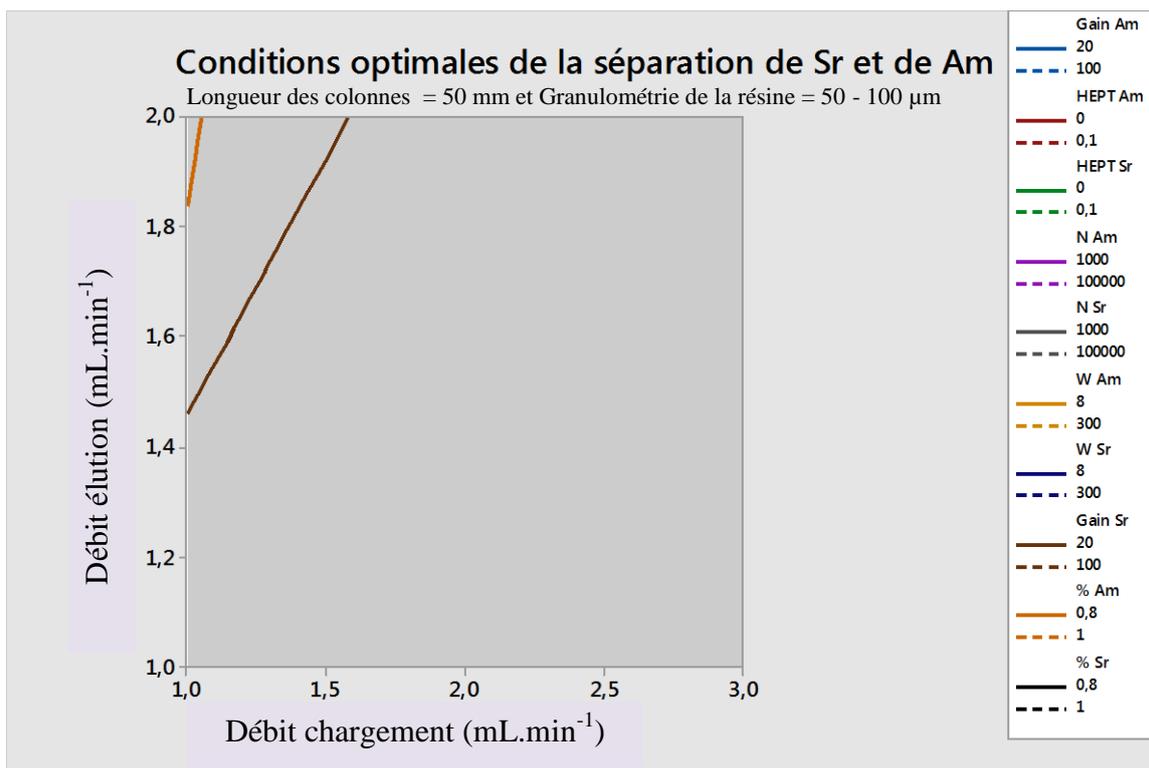


Figure VII-10 : Graphique de contour des conditions optimales pour Sr et Am
(Longueur des colonnes = 50 mm et granulométrie de la résine = 50 - 100 µm)

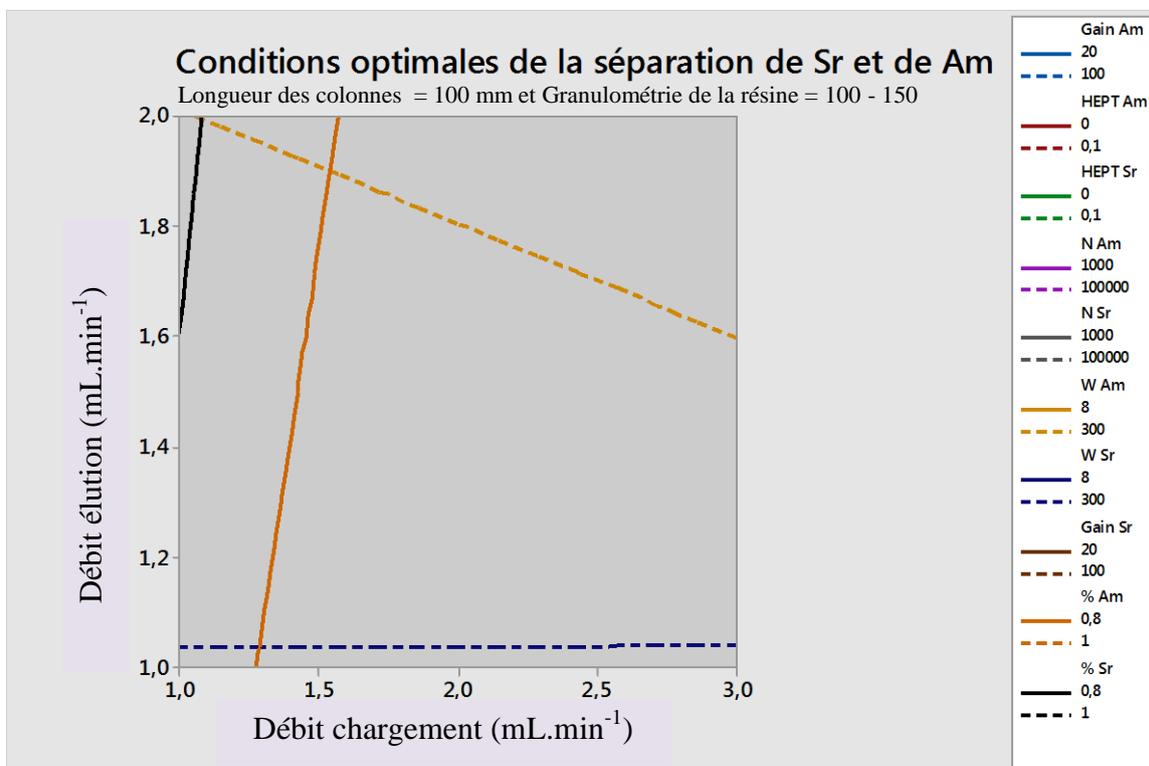


Figure VII-11 : Graphique de contour des conditions optimales pour Sr et Am
(Longueur des colonnes = 100 mm et granulométrie de la résine = 100 - 150 µm)

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

D'après les résultats présentés dans la figure VII-9, pour une longueur des colonnes de 100 mm et une granulométrie de 50 - 100 μm , un débit de chargement supérieur à environ $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ne permet pas d'atteindre la limite basse imposée de 80 % pour les rendements de récupération en Sr et en Am.

Pour des débits de chargement et d'élution inférieurs à $1,6$ et $1,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivement, la limite haute imposée de 300 s pour la largeur à la base du pic est dépassée pour Am.

Pour un débit de chargement inférieur à $1,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et un débit d'élution supérieur à $1,9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, la limite basse imposée de 20 pour le gain en sensibilité n'est pas atteinte pour Sr.

Par ailleurs, d'après les résultats présentés dans les figures VII-10 et VII-11, aucun couple de débits de chargement et d'élution ne permet de répondre à toutes les limites imposées lorsque la longueur des colonnes est de 50 mm ou lorsque la granulométrie de la résine est de 100 - 150 μm .

Les résultats obtenus pour U, Am et Sr ont donc permis de sélectionner les conditions optimales de la séparation (tableau VII-18).

Tableau VII-18 : Conditions optimisées de la séparation automatisée

Paramètre	Condition retenue
Débit de chargement	$1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
Débit d'élution	$2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
Longueur des colonnes	100 mm
Granulométrie de la résine	50 - 100 μm

Les limites imposées pour les différents paramètres de la séparation de Th, de Np et de Pu ne sont pas dépassées avec ces conditions (*plan d'expériences 1 détaillé dans le chapitre V*). Ces conditions permettent de répondre également à toutes les limites imposées des paramètres pour U, Am et Sr.

Suite à l'optimisation et en utilisant les conditions de séparation citées plus haut, la durée totale de toutes les étapes d'élution et de la mesure est d'environ de **20 min**. La durée de

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

l'étape de chargement dépend du volume de l'échantillon injecté sur les colonnes avec un débit de $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Lors de la séparation automatisée, l'ordre d'élution doit être le suivant :

- 1) Sr, lorsqu'il est quantifié par ICP-MS (HNO_3 0,05 M)
- 2) Am (HNO_3 0,05 M)
- 3) Th, Np et Pu (HEDPA 2,5 mM)
- 4) U (HEDPA 2,5 mM)

Lors de l'élution avec la solution HNO_3 0,05 M, si HEDPA (puissant complexant) est présent dans les capillaires de la chromatographie, il sera envoyé vers les colonnes et il perturbera l'élution. Les étapes d'élution avec HNO_3 0,05 M doivent donc être effectuées en premier, lorsque les capillaires ne contiennent pas encore HEDPA.

Pour conserver une limite de détection basse en ^{239}Pu , l'uranium doit être élué après Pu (en dernier) pour éviter la ligne de base élevée que la traînée du pic de U pourrait générer à m/z 239 ($^1\text{H}^{238}\text{U}$).

La figure VII-12 présente un chromatogramme obtenu suite à l'optimisation et en utilisant le protocole analytique mis en place, et résumé dans l'annexe 6, et en employant les conditions de séparation citées plus haut. Ce chromatogramme a été obtenu suite à l'analyse d'échantillons de sol reçus au laboratoire dans le cadre des mesures de routine de surveillance de l'environnement et ne présente que les signaux obtenus pour les traceurs.

Lors de cette analyse, Sr n'a pas été quantifié par ICP-MS. Pour des raisons de confidentialité, uniquement les pics des traceurs et des traces de ^{237}Np dans l'échantillon sont présentés.

Chapitre VII : Résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

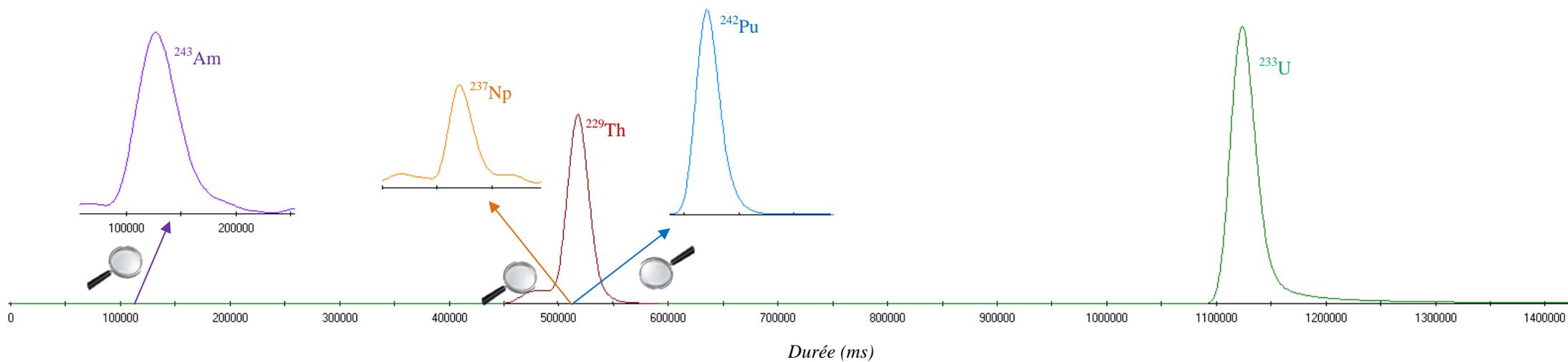


Figure VII-12 : Exemple de chromatogramme obtenu lors de l'analyse d'un échantillon de sol

3.3- Facteur de décontamination

Les interférences majeures pouvant être rencontrées avec le protocole de séparation mis en place (chapitre VII-1.1) sont spectrales.

Lors d'une mesure par ICP-MS, les isotopes impactés sont ^{90}Sr , ^{233}U , ^{239}Pu et ^{241}Pu . ^{233}U est le traceur utilisé dans le cadre de la quantification de l'uranium par dilution isotopique.

A m/z 90, l'interférence est due à ^{90}Zr ou $^{1}\text{H}^{89}\text{Y}$, naturellement présents dans l'environnement. A m/z 233 et m/z 239, les interférences sont dues à des recombinaisons des isotopes naturellement présents, en grande quantité, dans l'environnement ($^{232}\text{Th}^1\text{H}$ et $^{238}\text{U}^1\text{H}$). La dernière interférence à m/z 241 est due à ^{241}Am . Différencier les pics de Am et de Pu nécessiterait un spectromètre de masse ayant une résolution pas encore atteinte avec les appareils commercialisés.

Pour éviter ces interférences, U doit donc être séparé de Th et de Pu, Am doit être séparé de Pu et Sr doit être séparé de Y et de Zr.

Lors de la quantification du radiostrontium par compteur proportionnel à gaz, l'élimination de la totalité de ^{90}Y est primordiale pour pouvoir définir t_0 , temps du début de sa recroissance. Par ailleurs, le calcium, additionné en excès lors de la co-précipitation des éléments d'intérêt, constitue un interférent majeur lors de la détermination du rendement de précipitation de l'oxalate de strontium, l'élimination de Ca de la fraction Sr doit donc être quantitative.

Le tableau VII-19 présente les facteurs de décontamination (FD) expérimentaux obtenus avec le protocole mis en place.

Tableau VII-19 : Facteurs de décontamination expérimentaux (n = 8)

Fractions	Eléments interférents					
	Y	Zr	Ca	Th	U	Am
Sr	10000	10000	8400*	-	-	-
U	-	-	-	5000	-	-
Pu	-	-	-	-	8500	10000

**FD obtenu avec une quantité initiale de 100 mg en Ca (pour co-précipiter les éléments étudiés)*

Ces résultats mettent en évidence que le protocole mis en place permet une très bonne séparation des éléments interférents.

Grâce au rinçage supplémentaire de U de la résine TEVA[®] avec HNO_3 0,5 M, le facteur de décontamination en U de la fraction d'élution de Pu est égal à 8500. Ce FD est faible et signifie que pour 1×10^8 cps de ^{238}U , environ 1,2 cps sont détectés à m/z 239 (pour un taux de recombinaison de 0,01 %).

Chapitre VII : résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

Le facteur de décontamination de Th de la fraction U permet d'éviter l'interférence de l'hydrure $^1\text{H}^{232}\text{Th}$ à m/z 233. L'interférence isobarique à m/z 241 est également évitée grâce au FD de Am de la fraction contenant Pu.

Dans le cas de la fraction contenant Sr, les facteurs de décontamination de Ca, Y et Zr permettent d'éliminer toutes les interférences, que ^{90}Sr soit quantifié par ICP-MS ou (le radiostrontium) par compteur proportionnel.

3.4- Limites de détection

Le plan d'expériences présenté ci-dessus a permis de définir les conditions optimales pour obtenir, entre autres, le meilleur gain en sensibilité. Ce gain en sensibilité est due à la mesure en ligne des pics chromatographiques. Ce gain en sensibilité améliore les limites de détection. Le tableau VII-20 présente les limites de détection sans couplage, les gains en sensibilité optimisés pour chaque isotope et les limites de détection obtenues avec une séparation automatisée et la mesure en ligne par ICP-MS, pour 10 g de prise d'essai.

Ces limites de détection sont données à titre indicatif et ne sont valables que lorsque les rendements de récupération lors de la séparation automatisée sont égaux à ceux obtenus lors de la séparation non automatisée.

Tableau VII-20 : Limites de détection lors de mesures par ICP-MS hors ligne et en ligne

Isotope	Limite de détection <i>Mesure hors ligne</i> (Bq.kg ⁻¹)	Gain en sensibilité	Limite de détection <i>Mesure en ligne</i> (Bq.kg ⁻¹)
^{90}Sr	$9,50 \times 10^3$	20	475
^{229}Th	35,3	30	1,18
^{230}Th	3,40	30	$1,13 \times 10^{-1}$
^{232}Th	$2,90 \times 10^{-3}$	30	$2,90 \times 10^{-3}$
^{233}U	$1,20 \times 10^{-2}$	20	$6,00 \times 10^{-4}$
^{234}U	$7,20 \times 10^{-3}$	20	$3,60 \times 10^{-4}$
^{235}U	$9,50 \times 10^{-6}$	20	$9,50 \times 10^{-6}$
^{236}U	$7,80 \times 10^{-5}$	20	$3,90 \times 10^{-6}$
^{237}Np	$17,0 \times 10^{-3}$	28	$6,07 \times 10^{-4}$
^{238}U	$1,80 \times 10^{-4}$	20	$1,80 \times 10^{-4}$
^{239}Pu	$6,30 \times 10^{-2}$	24	$2,63 \times 10^{-3}$
^{240}Pu	$23,0 \times 10^{-2}$	24	$9,58 \times 10^{-3}$
^{241}Am	4,7	22	0,2
^{242}Pu	$4,00 \times 10^{-3}$	24	$1,67 \times 10^{-4}$
^{243}Am	0,3	22	$1,23 \times 10^{-2}$

Chapitre VII : résultats obtenus pour des échantillons d'eau de grand volume, de sol et de filtre d'aérosols

Ces résultats mettent en évidence la diminution de la limite de détection générée grâce au couplage de la séparation automatisée à la mesure par ICP-MS. Les limites de détection obtenues sans ce couplage en ligne ont été présentées dans le chapitre V-1.3.4.

Par ailleurs, la limite de détection des isotopes naturels (^{235}U , ^{238}U et ^{232}Th) reste inchangée malgré le gain en sensibilité. En effet, lors de l'analyse en ligne de ces isotopes, le signal stable obtenu pour le blanc est transformé en signal transitoire dont le sommet du pic correspond au gain en sensibilité x signal stable.

Les essais réalisés ont permis de mettre en évidence les performances du protocole de séparation obtenues avec les différents types de matrice. Ces performances ont permis de confirmer la rapidité et l'adéquation de ce protocole avec l'analyse des échantillons de l'environnement en situation de crise.

La méthode mise en place dans le cadre de la quantification du radiostrontium par compteur proportionnel à gaz a permis d'obtenir une très bonne compatibilité entre les activités attendues et celle déterminées pour un large domaine de rapport d'activités $A_{89\text{Sr}}/A_{90\text{Sr}}$.

L'automatisation du protocole de séparation et son couplage à l'ICP-MS a permis de réduire la durée d'analyse et les manipulations et d'abaisser les limites de détection.

Chapitre VIII

Conclusion

L'objectif de ce travail de thèse était de mettre en place un protocole **rapide** et **innovant** pour l'identification et la quantification de radionucléides émetteurs alpha et bêta, en situation post-accidentelle, dans différents types d'échantillons de l'environnement.

La possibilité d'adapter ce protocole aux mesures de routine de surveillance de l'environnement était un atout supplémentaire. Cette adaptation a donc été étudiée.

Une étude bibliographique élargie a permis, dans un premier temps, d'étudier le contexte post-accidentel et de dresser la liste des radio-isotopes d'intérêt. Les radionucléides retenus ont été les radio-isotopes de **Th, Np, U, Pu, Am** et ^{90}Sr . Les méthodes généralement utilisées, en particulier à l'IRSN, pour la quantification de ces radio-isotopes dans le cadre des mesures de routine de surveillance de l'environnement sont maîtrisées, très performantes et permettent de quantifier des niveaux d'activité très bas. Toutes ces méthodes comportent un traitement chimique préalable à la mesure. Cependant, leur mise en œuvre peut nécessiter plusieurs semaines, délai de réponse non compatible avec une situation post-accidentelle.

Dans un second temps, pour réduire le délai total de réponse tout en gardant des performances satisfaisantes, chaque étape de l'analyse des radio-isotopes d'intérêt a été considérée. Pour cela, les avantages et les contraintes des différentes techniques disponibles de mise en solution, de purification et/ou de séparation et de mesure ont été étudiés. L'étude a conduit à retenir la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS) pour tous les éléments d'intérêt, sauf pour ^{90}Sr lorsque l'activité de ce dernier est trop faible. Dans ce cas, son activité a été déterminée par compteur proportionnel à gaz.

Le travail effectué lors de cette étude a conduit à un protocole analytique qui comprend les étapes suivantes : mise en solution, co-précipitation, fixation du degré d'oxydation de Np et de celui de Pu, séparation chromatographique, automatisation de la séparation et son couplage en ligne à l'ICP-MS et hors ligne au compteur proportionnel à gaz.

Dans le cadre de cette étude, les échantillons liquides n'ont pas été minéralisés. La première étape étudiée a donc été la minéralisation des échantillons solides de l'environnement. Un protocole de minéralisation par four à micro-ondes d'une durée de 1 j a été comparé à un protocole classique de minéralisation acide sur plaque chauffante, d'une durée de 3 j. Ces deux protocoles emploient un mélange de HNO_3 , HCl et HF . Après la minéralisation d'une

durée de 90 min, par four à micro-ondes, le minéralisat est évaporé puis repris dans 15 mL de HNO_3 3M/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1 M et enfin un deuxième cycle d'une durée de 70 min est effectué pour parfaire la minéralisation des oxydes réfractaires et détruire les complexes actinide-fluorure dont la formation est due à l'utilisation de HF.

Cette comparaison a mis en évidence les avantages en termes de performance de la mise en solution par four à micro-ondes. La durée a été réduite de 3 j à 1 j et la quantité d'insolubles est moindre.

Le protocole long de minéralisation par four à micro-ondes a ensuite été comparé à un protocole de mise en solution par fusion alcaline. Une étude approfondie de la mise en solution d'échantillons certifiés de sols contenant des oxydes d'uranium réfractaires, notamment AIEA 326 et AIEA 327, a démontré l'efficacité de dissolution et la rapidité de la fusion alcaline par rapport à la minéralisation par micro-ondes.

Le protocole de mise en solution par fusion alcaline d'une durée de 20 min a donc été retenu.

La deuxième étape étudiée a été une étape de co-précipitation avec le phosphate de calcium pour entraîner sélectivement et simultanément les éléments d'intérêt. Quand la technique de fusion alcaline est utilisée, le silicium mis en solution a été éliminé en le flocculant avec du polyéthylène glycol. Ces étapes ont permis d'éliminer les polluants majoritaires (métaux, anions) constituants de la matrice et de concentrer les éléments d'intérêt dans le cas d'échantillons de grand volume.

La troisième étape étudiée du protocole analytique a été la fixation à IV du degré d'oxydation de Pu et de Np, présents à différents degrés d'oxydation dans l'environnement. Le protocole développé consiste en l'ajout, dans un premier temps, de chlorure de fer (III), d'acide ascorbique et d'acide sulfamique. L'acide ascorbique réduit Fe (III) en Fe (II) et une partie de Pu (IV) et de Pu (V) en Pu (III). Fe (II) ainsi formé est un puissant réducteur. Il est stabilisé par formation du complexe $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ avec les ions sulfamate avant de réduire Np (V) et Np (VI) en Np (IV) et Pu (IV) et Pu (V) en Pu (III). Dans un second temps, du nitrite de sodium est ajouté à la solution pour oxyder Pu (III) en Pu (IV). Le degré d'oxydation est ainsi fixé à +IV pour Pu et pour Np.

Dans le cadre de l'analyse d'échantillons de l'environnement contenant déjà du fer, en quantités significatives, comme les sols et des volumes importants d'eau de mer, l'ajout de chlorure de fer (III) n'est pas nécessaire.

Les conditions retenues permettent de proposer un protocole rapide, quantitatif et adaptable à tous les types de matrices pour cette étape d'oxydo-réduction.

La quatrième étape étudiée a été la séparation chromatographique. L'objectif de cette étape a été, d'une part, d'éliminer les impuretés de la matrice qui n'ont pas été éliminées lors de l'étape de co-précipitation et de séparer les interférents spectraux entre eux et d'autre part, de récupérer quantitativement les actinides et le strontium, dans un milieu adapté à la mesure.

Le protocole analytique mis en place au terme de nombreux essais emploie 3 résines d'extraction, la résine TEVA[®] (ammonium quaternaire), la résine TRU (CMPO + TBP) et la résine Sr (éther 18-couronne-6). Les différentes étapes successives de ce protocole sont :

- le chargement de l'échantillon, dans un milieu HNO_3 3M/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1 M, sur les trois colonnes placées en série et contenant successivement les résines TEVA[®], TRU et Sr. Lors de cette étape, l'aluminium est ajouté pour former des complexes avec les anions présents dans l'échantillon, comme les ions phosphate, et ne laissant aux actinides et au strontium que la possibilité de s'associer aux ions nitrate pour leur fixation sur les résines. Dans ce milieu, la résine TEVA[®] retient Th, Np et Pu, la résine TRU retient U et Am et la résine Sr retient Sr ;
- le rinçage des colonnes, toujours placées en série, avec HNO_3 3M. Ce rinçage élimine les éléments non retenus sur les résines comme Fe, Ni, ... ;
- l'élution de Am de la résine TRU avec HNO_3 0,05 M ;
- le rinçage de la résine TEVA[®] avec une solution de HNO_3 0,5 M pour éliminer la fraction retenue de U. Cette solution est ensuite percolée sur la résine TRU sur laquelle U sera retenu ;
- un premier rinçage de la résine Sr avec une solution de HNO_3 3 M / acide oxalique 0,05 M et un second rinçage avec une solution de HNO_3 3 M. Le premier élimine la fraction fixée de Ca et le second élimine l'acide oxalique. Ces rinçages ne sont nécessaires que lorsque ^{90}Sr est quantifié par compteur proportionnel à gaz. En effet, dans ce cas, ^{90}Sr est mesuré sous forme de précipité d'oxalate de strontium. Le calcium non éliminé formerait également un oxalate, ce qui entraînerait un biais sur la détermination, par gravimétrie, du rendement chimique en strontium ;
- l'élution de Sr de la résine Sr avec une solution de HNO_3 0,05 M ;

- l'élution de Th, Np et Pu de la résine TEVA[®] avec une solution de HEDPA 2,5 mM. Ces trois éléments n'interférant pas les uns sur les autres lors de la mesure par ICP-MS, ils peuvent donc être élués ensemble ;
- l'élution de U de la résine TRU avec une solution de HEDPA 2,5 mM.

Par ailleurs, le comportement de divers éléments stables (comme Fe, Ca, Ni, Zr) a été étudié à chaque étape pour s'assurer de la sélectivité des résines sélectionnées et de l'adéquation des différents milieux.

Toutes les étapes du protocole ont été définies avec des échantillons synthétiques.

Le protocole de séparation a ensuite été appliqué avec succès à différents types d'échantillons de l'environnement (eau douce, eau de mer, sol, sédiment et filtres d'aérosols) pour différentes prises d'essai. Pour U et Th, la justesse de la méthode a été vérifiée avec des matériaux de référence certifiés de sols.

Afin de réduire la durée du protocole et de minimiser les manipulations, la séparation a été automatisée en la transposant sur un module de chromatographie liquide comprenant 2 pompes à gradient quaternaires et 6 vannes. Un scénario du schéma complexe, comprenant les 3 colonnes, toutes les alimentations en réactif et les différentes sorties, a été écrit avec le logiciel Chromeleon[®]. L'ordre des étapes décrites précédemment a été imposé par la mise en place de l'automatisation pour éviter le mélange de deux réactifs successifs.

La séparation automatisée a enfin été couplée en ligne à l'ICP-MS. La contrainte majeure rencontrée lors de ce couplage a été la compatibilité des milieux d'élution avec ceux de la mesure (concentrations en sel < 0,2 % (m/m) et en acide < 10 % (m/m)). Cette contrainte a donc particulièrement été prise en compte lors de la mise en place du protocole de séparation.

Par ailleurs, dans l'ordre retenu des étapes, l'élution de U est réalisée après celle de Pu pour éviter l'interférence massique de la traînée du pic de ²³⁸U recombinaisonnée avec ¹H sur le signal de ²³⁹Pu.

Un avantage majeur de ce couplage en ligne a été le gain en sensibilité d'un facteur d'environ 20 pour les isotopes artificiels. Ce gain compense, en partie, la baisse des limites de détection due à l'utilisation de la fusion alcaline à la place de la minéralisation classique en milieu acide, de par les faibles prises d'essai autorisées.

Le protocole final de la séparation automatisée et couplée en ligne à l'ICP-MS a été optimisé avec un plan d'expériences de résolution complète (24 expériences). Le plan d'expériences a été réalisé avec le logiciel Minitab[®], en faisant varier les 4 paramètres suivants :

- la longueur des colonnes (50 ou 100 mm) ;
- la granulométrie des résines (50 - 100 ou 100 - 150 μm) ;
- le débit de chargement (entre 1 et 3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) ;
- le débit des éluions (entre 1 et 2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

L'objectif de ce plan d'expériences était de rechercher le meilleur compromis entre la durée de la séparation (< 1 h), le gain en sensibilité (~ 20), les rendements de récupération (> 80 %) et l'efficacité de la séparation ($N > 1000$ et $\text{HEPT} < 0,1$). Les résultats obtenus ont permis de définir les conditions de séparation répondant aux contraintes imposées. Ces conditions sont :

- **une longueur de colonnes de 100 mm ;**
- **une granulométrie des résines de 50 - 100 μm ;**
- **un débit de chargement de 1,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;**
- **un débit des éluions de 2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.**

Ces performances ont été confirmées lors de l'analyse d'échantillons de sol.

Le protocole automatisé a été conçu pour que la récupération de la fraction d'éluion de Am et de celle de Sr soient possibles.

Si le résultat de la mesure par ICP-MS des isotopes de Am est inférieur ou égal à la limite de détection, ils peuvent être quantifiés par spectrométrie alpha. De plus, la quantification de ^{244}Cm , dont la période est trop courte pour permettre une quantification par ICP-MS, devient également possible puisqu'il est élué dans la même fraction que Am.

De même, si le résultat de la mesure par ICP-MS de ^{90}Sr est inférieur ou égal à la limite de détection, une nouvelle stratégie de quantification rapide du radiostrontium par compteur proportionnel à gaz a été développée. Sr présent dans la fraction d'éluion est précipité sous forme d'oxalate. Ensuite, un comptage d'environ 8 heures avec des cycles de 30 min est réalisé. Une durée de 30 min pour les cycles a été choisie car elle représente le meilleur compromis entre la durée et une statistique de comptage suffisante.

Ce protocole a été appliqué à différents échantillons de 500 mL d'eau de rivière pour la quantification de ^{90}Sr et par conséquent pour celle de ^{89}Sr également, dont la période radioactive est trop courte pour permettre une mesure par ICP-MS. Différents essais avec des rapports d'activités $A_{89\text{Sr}}/A_{90\text{Sr}}$ variables ont permis de déterminer les limites d'applicabilité de cette méthode. Les rapports limites pour lesquels les deux isotopes sont déterminés quantitativement sont de 0,25 et de 95.

Le protocole développé simplifie l'analyse des actinides et du radiostrontium, en réduisant le nombre d'étapes, en automatisant l'étape de séparation et en couplant en ligne cette séparation à l'ICP-MS et hors ligne au compteur proportionnel à gaz.

En situation post-accidentelle, si les niveaux d'activité permettent la mesure par ICP-MS de tous les isotopes étudiés, l'analyse d'un échantillon pourra être réalisée en moins de deux heures. Dans le cas où le niveau d'activité en ^{90}Sr exigerait sa mesure par compteur proportionnel à gaz, 8 heures (ou l'équivalent d'une nuit) supplémentaires pour le comptage seraient nécessaires.

Cette durée d'analyse est beaucoup plus courte que celle des analyses par les méthodes couramment utilisées, tout en atteignant des performances très satisfaisantes en termes de limite de détection, de répétabilité et de justesse.

La suite de ce travail de thèse est de parfaire la validation du protocole pour tout type de matrice environnementale.

Les **perspectives** sont principalement liées à l'adaptation de cette nouvelle méthode aux analyses de routine dans le cadre de la surveillance de l'environnement. Afin de quantifier de bas niveaux d'activité, cette adaptation devra passer par l'augmentation de la prise d'essai des échantillons solides jusqu'à plusieurs dizaines de grammes. Dans ce cas, pour pouvoir mettre en œuvre la séparation automatisée, il faudra envisager des co-précipitations supplémentaires et des colonnes contenant des quantités plus importantes de résines pour éviter la saturation due aux impuretés.

Ce protocole pourrait enfin être adapté à d'autres types de matrice comme les matrices biologiques dans le cadre de la surveillance des travailleurs de l'industrie nucléaire et des populations. Cette adaptation pourrait se faire en deux étapes, comme dans ce travail de thèse,

Chapitre VIII : Conclusion

dans un premier temps en situation accidentelle et dans un second temps en conditions normales de fonctionnement d'une installation.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Aharmim, B., Cleveland, B.T., Dai, X., Doucas, G., Farine, J., Fergani, H., Ford, R., Hahn, R.L., Hallman, E.D., Jelley, N.A., Lange, R., Majerus, S., Mifflin, C., Noble, A.J., O'Keeffe, H.M., Rodriguez-Jimenez, R., Sinclair, D., Yeh, M., 2009. High sensitivity measurement of ^{224}Ra and ^{226}Ra in water with an improved hydrous titanium oxide technique at the Sudbury Neutrino Observatory. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 604, 531–535.
- AIEA, 2011. IAEA Action Plan on Nuclear Safety. <https://www.iaea.org/sites/default/files/actionplannns.pdf>
- Alvarez, A., Navarro, N., 1996. Method for Actinides and Sr-90 Determination in Urine Samples. *Appl. Radiat. Isot.* 47, 869–873.
- Anton Paar, fiche produit. Multiwave 3000. Préparation d'échantillons par micro-ondes Système de plate-forme.
- ASN, 2013. Les échelles de classement des incidents et accidents nucléaires et des événements en radioprotection. http://www.asn.fr/annual_report/2010fr/fichiers/Echelle_INES_2010.pdf
- Ayranov, M., Krahenbuhl, U., Sahli, H., Rollin, S., Burger, M., 2005. Radiochemical separation of actinides from environmental samples for determination with DF-ICP-MS and alpha spectrometry. *Radiochim. Acta* 93, 249–257.
- Bacce, E.D., Pires, A.M., Davalos, M.R., Jafelicci Jr, M., 2001. Thermal decomposition and rehydration of strontium oxalate: morphological evolution. *International Journal of Inorganic Materials* 3, 443–452.
- Bancroft, G.M., Reichert, C., Westmore, J.B., 1968. Mass spectral studies of metal chelates. II. Mass spectra and appearance potentials of acetylacetonates of trivalent metals of the first transition series. *Inorg. Chem.* 7, 870–874.
- Baranov, A.A., Erin, E.A., Nagaitseva, L.V., Chistyakov, V.M., 2014. Kinetics of neptunium (V) reduction with iron (II) sulfamate in nitric acid solutions. *Radiochemistry* 56, 6–10.
- Bojanowski, R., Knapinska-Skiba, D., 1990. Determination of low-level ^{90}Sr in environmental materials: a novel approach to the classical method. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 138, 207–218.
- Bouvier-Capely, C., Ritt, J., Baglan, N., Cossonnet, C., 2004. Potentialities of mass spectrometry (ICP-MS) for actinides determination in urine. *Appl. Radiat. Isot.* 60, 629–633.
- Brun, S., Bessac, S., Uridat, D., Boursier, B., 2002. Rapid method for the determination of radiostrontium in milk. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 253, 191–197.
- Brun, S., Kergadallan, Y., Boursier, B., Fremy, J.-M., Janin, F., 2003. Methodology for determination of radiostrontium in milk: a review. *Le Lait* 83, 1–15.

Références bibliographiques

- Bunzl, K., Kracke, W., 1990. Simultaneous determination of ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Pu , ^{241}Am , ^{242}Cm , ^{244}Cm , ^{89}Sr , and ^{90}Sr in vegetation samples, and application to Chernobyl-fallout contaminated grass. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 138, 83–91.
- Capdevila, H., 1992. Redox thermodynamic data of plutonium in acidic and carbonate media. Pu (V) stability. Université Paris XI, Orsay. Thèse de doctorat.
- Carmon, B., 1979. The use of Cerenkov radiation for the assay of radiostrontium in aqueous solutions. *Int. J. App. Radiat. Is.* 30, 97–100.
- Caroli, S., Forte, M., Nuccetelli, C., Rusconi, R., Risica, S., 2013. A short review on radioactivity in drinking water as assessed by radiometric and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry techniques. *Microchem. J.* 107, 95–100.
- CCE, 2013. DIRECTIVE 2013/51/EURATOM DU CONSEIL. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:296:0012:0021:FR:PDF>
- CCE, 1989. Règlement EURATOM N° 2218/89. http://www.criirad.org/aliments-nma-accidentnucleaire/Reglemt_CEE_2218-89-futur_final_ok.pdf
- CEA, 2011. Incontournable chimie. <http://portail.cea.fr/multimedia/Documents/publications/clefs-cea/Clefs-60-incontournable-chimie.pdf>
- Chenourd, J., Lucas, M., 1966. Dosage du plutonium par dilution isotopique (No. Euratom N° 037-13-60 RDF). CEA.
- Chobola, R., Chobola, R., Mell, P., Mell, P., Daróczy, L., Daróczy, L., Vincze, A., Vincze, A., 2006. Rapid determination of radiostrontium isotopes in samples of NPP origin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 267, 297–304.
- CIPR, 1992. Principles for intervention for protection of the public in a radiological emergency. ICRP Publication 63. *Ann. ICRP* 22 (4).
- CLAISSE, fiche produit. The new standard in sample preparation by fusion. <http://www.gammadata.se/assets/Uploads/claisse-m4-gas-fluxer-fusion-xrf-glass-disks-solutions-instrument-102.pdf>.
- CLAISSE, F., Blanchette, J.S., 2004. Physics and chemistry of borate fusion: theory and application. Fernand CLAISSSE Inc., Québec.
- Clark, S.B., 1995. Separation and determination of radiostrontium in calcium carbonate matrices of biological origin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 194, 297–302.
- Collins, A.J., Perkins, P.G., 1977. Acidity constants and salt formation by 1-Hydroxyethyl-1,1-diphosphonic acid (HEDPA). *J. appl. chem. biotechnol* 27, 651–661.
- Crabbe, A., Capote, A., Gharibyan, N., Happel, S., Maddigan, G., Sudowe, R., Bombard, A., 2010. Absorption study of Am and Cm to TEVA, TRU and DGA resins. AIEA-INIS 41,31.

Références bibliographiques

- Croudace, I., Warwick, P., Taylor, R., Dee, S., 1998. Rapid procedure for plutonium and uranium determination in soils using a borate fusion followed by ion-exchange and extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta* 371, 217–225.
- Dai, X., 2011. Isotopic uranium analysis in urine samples by alpha spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 289, 595–600.
- Dai, X., Kramer-Tremblay, S., 2011. An emergency bioassay method for actinides in urine. *Health Phys.* 101, 144–147.
- Dietz, M.L., Horwitz, E.P., Nelson, D.M., Wahlgren, M., 1991. An improved method for determining ^{89}Sr and ^{90}Sr in urine. *Health Phys.* 61, 891–877.
- DiPrete, D.P., DiPrete, C.C., Kyser, E.A., Malek, M.A., 2009. Rapid measurements of neptunium oxidation states using chromatographic resins. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 282, 581–584.
- Dukes, K., Richard, M.W., 1964. Stability of ferrous sulfamate in nitric acid solutions. (No. DP-871). Savannah River Laboratory.
- Dulanská, S., Antalík, I., Labaška, M., Remenec, B., Mátel, A., 2013. Rapid determination of $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Am and ^{90}Sr in high contaminated samples waste using combined SPE sorbents AnaLig[®] Pu-02, AnaLig[®] Sr-01 and DGA[®] Resin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 295, 1635–1639.
- EDF. Effluents et Déchets. <http://www.edf.com/html/epr/rps/chap11/chap11.pdf>.
- Egorov, O.B., O'Hara, M.J., Faemer III, O.T., Grate, J.W., 2001. Extraction chromatographic separations and analysis of actinides using sequential injection techniques with on-line inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) detection. *Analyst* 126, 1594–1601.
- Eikenberg, J., Beer, H., Rüthi, M., Zumsteg, I., Vetter, A., 2005. Precise determination of ^{89}Sr and $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ in various matrices: The LSC 3-window approach. *LSC2005 Adv. Liq. Scintill. Spectrom. Radiocarb. Ariz. USA* 237–249.
- Epov, V.N., Benkhedda, K., Cornett, R.J., Evans, R.D., 2005a. Rapid determination of plutonium in urine using flow injection on-line preconcentration and inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 20, 424.
- Epov, V.N., Benkhedda, K., Evans, R.D., 2005b. Determination of Pu isotopes in vegetation using a new on-line FI-ICP-DRC-MS protocol after microwave digestion. *J. Anal. At. Spectrom.* 20, 990.
- Epov, V.N., Douglas Evans, R., Zheng, J., Donard, O.F.X., Yamada, M., 2007. Rapid fingerprinting of ^{239}Pu and ^{240}Pu in environmental samples with high U levels using on-line ion chromatography coupled with high-sensitivity quadrupole ICP-MS detection. *J. Anal. At. Spectrom.* 22, 1131.
- Escure, H., 1974. Studies of Np (V) disproportionation in acid solutions. AIEA-INIS. 06, 09.

Références bibliographiques

- Evans, P., Elahi, S., Lee, K., Fairman, B., 2003. A rapid and accurate method for the determination of plutonium in food using magnetic sector ICP-MS with an ultra-sonic nebuliser and ion chromatography[©] Copyright LGC Limited 2003. *J. Environ. Monit.* 5, 175–179.
- Fajardo, Y., Avivar, J., Ferrer, L., Gómez, E., Cerdà, V., Casas, M., 2010. Automation of radiochemical analysis by applying flow techniques to environmental samples. *TrAC Trends. Anal. Chem.* 29, 1399–1408.
- Favre, G., Brennetot, R., Chartier, F., Vitorge, P., 2007. Understanding reactions with O₂ for ⁹⁰Sr measurements by ICP-MS with collision-reaction cell. *Int. J. Mass Spectrom.* 265, 15–22.
- Feuerstein, J., Boulyga, S.F., Galler, P., Stinger, G., Prohaska, T., 2008. Determination of ⁹⁰Sr in soil samples using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with dynamic reaction cell (ICP-DRC-MS). *J. Environ. Radioact.* 99, 1764–1769.
- Gagné, A., 2014. Métrologie des actinides basée sur l'analyse des matières fécales pour des applications dosimétriques. Université Laval, Québec. Mémoire de maîtrise.
- Gagné, A., Surette, J., Kramer-Tremblay, S., Dai, X., Didychuk, C., Larivière, D., 2013. A bioassay method for americium and curium in feces. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 295, 477–482.
- Galindo, C., Mougin, L., Nourredine, A., 2007. An improved radiochemical separation of uranium and thorium in environmental samples involving peroxide fusion. *Appl. Radiat. Isot.* 65, 9–16.
- Gauvin, C., 2010. Radionucléides d'intérêt en phase Post-Accidentelle (No. DEI/SESUC/2010-96). IRSN.
- Grinberg, P., Willie, S., Sturgeon, R.E., 2007. Determination of natural Sr and ⁹⁰Sr in environmental samples by ETV-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 22, 1409.
- Guérin, N., 2012. Séparation automatisée des actinides par chromatographie d'extraction. Université Laval, Québec. Thèse de doctorat.
- Guérin, N., Calmette, R., Johnson, T., Larivière, D., 2011a. Multi-dimensional extraction chromatography of actinides for alpha and mass spectrometry. *Anal. Methods* 3, 1560–1567.
- Guérin, N., Calmette, R., Johnson, T., Larivière, D., 2011b. Multi-dimensional extraction chromatography of actinides for alpha and mass spectrometry. *Anal. Methods* 3, 1560–1567.
- Guérin, N., Langevin, M.-A., Nadeau, K., Labrecque, C., Gagné, A., Larivière, D., 2010. Determination of neptunium in environmental samples by extraction chromatography after valence adjustment. *Appl. Radiat. Isot.* 68, 2132–2139.

Références bibliographiques

- Guérin, N., Nadeau, K., Potvin, S., Hardy, J.-M., Larivière, D., 2013. Automated pressurized injection system for the separation of actinides by extraction chromatography. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 295, 1803–1811.
- Habibi, A., 2012. Analyse rapide de U et de Th dans des échantillons environnementaux par un couplage chromatographie liquide/ICP-MS. IRSN/Orsay.
- Hang, W., Zhu, L., Zhong, W., Mahan, C., 2004a. Separation of actinides at ultra-trace level from urine matrix using extraction chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 966.
- Hang, W., Zhu, L., Zhong, W., Mahan, C., 2004b. Separation of actinides at ultra-trace level from urine matrix using extraction chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 966–972.
- Harrison, J.J., Zawadzki, A., Chisari, R., Wong, H.K.Y., 2011. Separation and measurement of thorium, plutonium, americium, uranium and strontium in environmental matrices. *J. Environ. Radioact.* 102, 896–900.
- Helal, A.I., Zahran, N.F., Amr, M.A., Abd El-Lateef, A.M., Bashter, I.I., Mohsen, H.T., Abbas, Y., 2004. Ultratrace and isotope ratios analyses of some radionuclides by ICP-MS. *Radiochim. Acta* 92, 369–374.
- Henry, R., Koller, D., Liezers, M., Farmer III, O.T., Barinaga, C., Koppelaar, D.W., Wacker, J., 2001. New advances in inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS) for routine measurements in the nuclear industry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 249, 103–108.
- Hilonga, A., Kim, J.-K., Sarawade, P.B., Kim, H.T., 2010. Mesoporous titania–silica composite from sodium silicate and titanium oxychloride. Part II: one-pot co-condensation method. *J. Mater. Sci.* 45, 1264–1271.
- Hines, M.A., Sullivan, J.C., Nash, K.L., 1993. Kinetics of the complexation of dioxouranium (VI) with selected diphosphonic acids in acidic solutions. *Inorg. Chem.* 32, 1820–1823.
- Horwitz, E.P., Chiarizia, R., Dietz, M.L., 1997. DIPEX: A new extraction chromatographic material for the separation and preconcentration of actinides from aqueous solution. *React. Funct. Polym.* 33, 25–36.
- Horwitz, E.P., Chiarizia, R., Dietz, M.L., 1992. A Novel Strontium-Selective Extraction Chromatographic Resin. *Solvent Extr. Ion Exch.* 10, 313–336.

Références bibliographiques

- Horwitz, E.P., Diamond, H., Gatrone, R.C., Nash, K.L., Rickert, P.G., 1990a. TUCS: A new class of aqueous complexing agents for use in solvent extraction processes. Argonne National Lab., IL (USA).
- Horwitz, E.P., Dietz, M.L., 1990. Concentration and separation of actinides from urine using a supported bifunctional organophosphorus extractant. *Anal. Chim. Acta.* 238, 263–271.
- Horwitz, E.P., Dietz, M.L., Chiarizia, R., Diamond, H., Maxwell III, S.L., Nelson, M.R., 1995. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger : application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. *Anal. Chim. Acta.* 310, 63–78.
- Horwitz, E.P., Dietz, M.L., Fisher, D.E., 1991. SREX: A new process for the extraction and recovery of strontium from acidic nuclear waste streams. *Solvent extraction and ion exchange* 9, 1–25.
- Horwitz, E.P., Dietz, M.L., Fisher, D.E., 1990b. Extraction of strontium from nitric acid solution using dicyclohexano-18-crown-6 and its derivatives. *Solvent. Extr. Ion. Exc.* 8, 557–572.
- IAEA, 2009. A Procedure for the Rapid Determination of Pu Isotopes and Am-241 in Soil and Sediment Samples by Alpha Spectrometry (Technique No. IAEA/AQ/11). Vienna.
- IAEA, 2003. Categorization of radioactive sources (No. IAEA-TECDOC-1344). Vienna.
- IAEA, 2002. Preparedness and response for a nuclear or radiological emergency: safety requirements, IAEA safety standards series GS-R. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- IAEA, 1997. Normes fondamentales internationales de protection contre les rayonnements ionisants et de sûreté des sources de rayonnements. Agence international de l'énergie atomique, Vienne.
- IAEA, FAO, 1994. Guidelines for agricultural countermeasures following an accidental release of radionuclides: a joint undertaking by the IAEA and FAO, Technical reports series. IAEA, Vienna.
- Indigenous Action Media, 2010. L'extraction d'uranium commence près du Grand Canyon sur le territoire des Nations Havasupai et Hualapai. <http://www.gitpa.org/web/gitpa300-16-8etatsunisACTURANDCANYON.pdf>.

Références bibliographiques

- International Chernobyl Project, International Atomic Energy Agency (Eds.), 1991. The International Chernobyl Project: technical report: assessment of radiological consequences and evaluation of protective measures. IAEA, Vienna.
- IRSN, 2011. Contrat d'objectifs 2010-2013. Paris.
- Jacopin, C., Sawicki, M., Plancque, G., Doizi, D., Taran, F., Ansoborlo, E., Amekraz, B., Moulin, C., 2003. Investigation of the Interaction between 1-Hydroxyethane-1,1'-diphosphonic Acid (HEDP) and Uranium(VI). *Inorg. Chem.* 42, 5015–5022.
- KATANAX, fiche produit, K 2 Prime.
http://www.spexsampleprep.com/uploads/files/brochures/Katanax_K2_brochure_2013.pdf.
- Kappenstein Gregoire, A.-C., 2001. Caractérisation physico-chimique des solutions aqueuses de nitrate de neptunium aux degrés d'oxydation (IV) et (V). Université Paris VI, Pierre et Marie Curie. Thèse de doctorat.
- Kihara, S., Yoshida, Z., Aoyagi, H., Maeda, K., Shirai, O., Kitatsuji, Y., Yoshida, Y., 1999. A critical evaluation of the redox properties of uranium, neptunium and plutonium ions in acidic aqueous solutions. *Pure Appl. Chem.* 71, 1771–1807.
- Kim, C.K., Al-Hamwi, A., Törvényi, A., Kis-Benedek, G., Sansone, U., 2009. Validation of rapid methods for the determination of radiostrontium in milk. *Appl. Radiat. Isot.* 67, 786–793.
- Kim, C.S., Kim, C.K., Lee, K.J., 2004. Simultaneous analysis of ^{237}Np and Pu isotopes in environmental samples by ICP-SF-MS coupled with automated sequential injection system. *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 743.
- Kim, C.-S., Kim, C.-K., Martin, P., Sansone, U., 2007. Determination of Pu isotope concentrations and isotope ratio by inductively coupled plasma mass spectrometry : a review of analytical methodology. *J. Anal. At. Spectrom.* 22, 827.
- Kim, G., Burnett, W.C., Horwitz, E.P., 2000a. Efficient Preconcentration and Separation of Actinide Elements from Large Soil and Sediment Samples. *Anal. Chem.* 72, 4882–4887.
- Kim, G., Burnett, W.C., Horwitz, E.P., 2000b. Efficient Preconcentration and Separation of Actinide Elements from Large Soil and Sediment Samples. *Anal. Chem.* 72, 4882–4887.
- Knaepen, E., Mullens, J., Yperman, J., Van Poucke L.C., 1996. Preparation and thermal decomposition of various forms of strontium oxalate. *Thermochim. Acta.* 284, 213–227.

Références bibliographiques

- Larivière, D., Benkhedda, K., Kiser, S., Johnson, S., Cornett, R.J., 2010. Rapid and automated sequential determination of ultra-trace long-lived actinides in air filters by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Methods* 2, 259–267.
- Larivière, D., Cumming, T.A., Kiser, S., Li, C., Cornett, R.J., 2008. Automated flow injection system using extraction chromatography for the determination of plutonium in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal Spectrom* 23, 352–360.
- La Rosa, J., Gastaud, J., Lagan, L., Lee, S.-H., Levy-Palomo, I., Povinec, P.P., Wyse, E., 2005. Recent developments in the analysis of transuranics (Np, Pu, Am) in seawater. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 263, 427–436.
- La Rosa, J.J., Burnett, W., Lee, S.-H., Levy, I., Gastaud, J., Povinec, P.P., 2001. Separation of actinides, cesium and strontium from marine samples using extraction chromatography and sorbents. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 248, 765–770.
- Lee, J.H., Yang, Y.S., 2005. Estimation of reaction conditions for synthesis of nanosized brookite-type titanium dioxide from aqueous TiOCl₂ solution. *J. Mater. Sci.* 40, 2843–2847.
- Lee, M.H., Chung, K.H., Choi, G., Lee, C.W., 2002. Measurement of ⁹⁰Sr in aqueous samples using liquid scintillation counting with full spectrum DPM method. *Applied Radiation and Isotopes* 57, 257–263.
- Liu, R., Xue, T., Song, J., Wang, Y., Qi, T., Qu, J., Du, A., 2014. Removal of silicon in acid leaching and flocculation processes during zirconium oxychloride octahydrate production. *Ceram. Int.* 40, 8801–8808.
- Malleuvre, A., L’histoire de l’énergie nucléaire en France de 1895 à nos jours. <http://arcea-dif.fr/bulletins/133/energie.pdf>.
- Mantero, J., Lehritane, M., Hurtado, S., García-Tenorio, R., 2010. Radioanalytical determination of actinoids in refractory matrices by alkali fusion. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 286, 557–563.
- Maxwell III, S.L., 2006. Rapid column extraction method for actinides and ^{89/90}Sr in water samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 267, 537–543.
- Maxwell III, S.L., Jones, V.D., 2009. Rapid determination of actinides in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry and alpha spectrometry: A hybrid approach. *Talanta* 80, 143–150.
- Maxwell, S.L., Culligan, B.K., 2009. Rapid separation method for emergency water and urine samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 279, 901–907.

Références bibliographiques

- Maxwell, S.L., Culligan, B.K., Hutchison, J.B., Spencer, R.B., 2013a. Rapid fusion method for determination of actinides in fecal samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 298, 1533–1542.
- Maxwell, S.L., Culligan, B.K., Hutchison, J.B., Utsey, R.C., McAlister, D.R., 2014. Rapid determination of actinides in seawater samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 300, 1175–1189.
- Maxwell, S.L., Culligan, B.K., Kelsey-Wall, A., Shaw, P.J., 2012a. Rapid determination of actinides in emergency food samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 292, 339–347.
- Maxwell, S.L., Culligan, B.K., Noyes, G.W., 2010. Rapid separation of actinides and radiostrontium in vegetation samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 286, 273–282.
- Maxwell, S.L., Culligan, B.K., Shaw, P.J., 2012b. Rapid determination of radiostrontium in large soil samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 295, 965–971.
- Maxwell, S.L., Culligan, B.K., Utsey, R.C., 2013b. Rapid determination of radiostrontium in seawater samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 298, 867–875.
- Maxwell, S.L., Faison, D.M., 2008. Rapid column extraction method for actinides and strontium in fish and other animal tissue samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 275, 605–612.
- McKibben, J.M., Chostner, D.F., Orebaugh, E.G., 1983. Plutonium-uranium separation in the Purex process using mixtures of hydroxylamine nitrate and ferrous sulfamate (No. DP-1656). Savannah River Laboratory.
- Mellado, J., Llaurodo, M., Rauret, G., 2002. Determination of actinides and strontium in fish samples by extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta* 458, 367–374.
- Mellado, J., Llaurodo, M., Rauret, G., 2001. Determination of Pu, Am, U, Th and Sr in marine sediment by extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta* 443, 81–90.
- Meunier, R., Baillon, P., Tcherenkov effect.
<http://www.phy.ntnu.edu.tw/oldjava/articles/R172071.htm>.
- Milliard, A., 2011. Méthodologie combinant la fusion automatisée à la chromatographie d'extraction pour la dissolution de l'uranium dans des échantillons environnementaux pour la détermination par spectrométrie de masse. Université Laval, Québec. Mémoire de maîtrise.

Références bibliographiques

- Milliard, A., Durand-Jézéquel, M., Larivière, D., 2011. Sequential automated fusion/extraction chromatography methodology for the dissolution of uranium in environmental samples for mass spectrometric determination. *Anal. Chim. Acta* 684, 40–46.
- Mochizuki, S., Ishigure, N., Ogata, Y., Kobayashi, T., 2013. Analysis of induced radionuclides in replacement parts and liquid wastes in a medical cyclotron solely used for production of ^{18}F for (^{18}F)FDG. *Appl. Radiat. Isot.* 74, 137–143.
- Moisy, P., Den Auwer, C., 2008. Les actinides : une découverte du XXe siècle, in: *Le Traitement-Recyclage Du Combustible Nucléaire Usé - La Séparation Des Actinides, Application À La Gestion Des Déchets*. Le Moniteur Editions.
- Nash, K.L., 1997. f-Element complexation by diphosphonate ligands. *J. Alloys. Compd.* 249, 33–40.
- Neeb, K.-H., 1997. *The Radiochemistry of nuclear power plants with light water reactors*. Edition Walter de Gruyter.
- NF ISO 18589-5, 2009. Mesurage de la radioactivité dans l'environnement. Partie 5 : Mesurage du strontium 90.
- NF X 06-050, 1995. Application de la statistique Étude de la normalité d'une distribution.
- Nilsson, K., Carlsen, L., 1989. *The migration chemistry of neptunium*. Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark.
- Nocton, G., 2010. *Chimie de coordination et reactivite redox de l'uranium*. CEA. Université Joseph Fourier, Grenoble. Thèse de doctorat.
- Nygren, U., Rodushkin, I., Nilsson, C., Baxter, D.C., 2003. Separation of plutonium from soil and sediment prior to determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 1426.
- Paatero, J., Saxén, R., Buyukay, M., Outola, I., 2010. Overview of strontium-89,90 deposition measurements in Finland 1963–2005. *J. Environ. Radioact.* 101, 309–316.
- Perna, L., Betti, M., Moreno, J.M.B., Fuoco, R., 2001. Investigation on the use of UTEVA as a stationary phase for chromatographic separation of actinides on-line to inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 16, 26–31.

Références bibliographiques

- Perna, L., Bocci, F., Aldave de las Heras, L., De Pablo, J., Betti, M., 2002. Studies on simultaneous separation and determination of lanthanides and actinides by ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry combined with isotope dilution mass spectrometry. Presented at the 2002 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Scottsdale, AZ, USA, January 12, 2002. *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 1166–1171.
- Perna, L., Jernström, J., Aldave de las Heras, L., de Pablo, J., Betti, M., 2003. Sample cleanup by on-line chromatography for the determination of Am in sediments and soils by α -Spectrometry. *Anal. Chem.* 75, 2292–2298.
- Perrotin, A., 2014. Analyse de l'uranium et du thorium dans les échantillons environnementaux. IRSN. Rapport de stage.
- Piccolo, J.L., Demongeot, S., Girard, V., 2011. Guide de bonnes pratiques des laboratoires de mesure de radioactivité en situation post-accidentelle (No. IRSN DEI/STEME n°2011-02).
- Pin, C., Briot, D., Bassin, C., Poitrasson, F., 1994. Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta.* 298, 209–217.
- Popov, L., Hou, X., Nielsen, S.P., Yu, Y., 2006. Determination of radiostrontium in environmental samples using sodium hydroxide for separation of strontium from calcium. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 269, 161–173.
- Price, D.J., Powell, A.K., Wood, P.T., 1999. Hydrothermal crystallisation and X-ray structure of anhydrous strontium oxalate. *Polyhedron* 18, 2499–2503.
- Qiao, J., Hou, X., Roos, P., 2013. Method for Determination of Neptunium in Large-Sized Urine Samples Using Manganese Dioxide Coprecipitation and ^{242}Pu as Yield Tracer. *Anal. Chem.* 85, 1889–1895.
- Qiao, J., Hou, X., Roos, P., Miró, M., 2010a. Rapid and simultaneous determination of neptunium and plutonium isotopes in environmental samples by extraction chromatography using sequential injection analysis and ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 25, 1769.
- Qiao, J., Hou, X., Roos, P., Miró, M., 2010b. Rapid and simultaneous determination of neptunium and plutonium isotopes in environmental samples by extraction chromatography using sequential injection analysis and ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 25, 1769.
- Reboul, S., Borai, E., Fjeld, R., 2002. Sequential separation of actinides by ion chromatography coupled with on-line scintillation detection. *Anal. Bioanal. Chem.* 374, 1096–1100.

Références bibliographiques

- Rivier, C., Breivik, H., Tovedal, A., Lagerkvist, P., 2013. Background paper of radio nuclear threat agents and sample matrices. WP 3 “Radio Nuclear Analysis”. Présentation.
- Roane, J.E., DeVol, T.A., Leyba, J.D., Fjeld, R.A., 2003. The use of extraction chromatography resins to concentrate actinides and strontium from soil for radiochromatographic analyses. *J. Environ. Radioact.* 66, 227–245.
- Robertson, D.E., Cataldo, D.A., Napier, B.A., Krupka, K.M., Sasser, L.B., 2003. Literature Review and Assessment of Plant and Animal Transfer Factors Used in Performance Assessment Modeling (No. PNNL-14 321). Pacific Northwest National Laboratory, Richland.
- Rousselle, J., 2004. Etude de la formation du phosphate diphosphate de thorium (PDT) en milieu nitrique en vue d’une décontamination d’effluents de haute activité contenant des actinides. Université Paris XI, Orsay. Thèse de doctorat.
- Sakama, M., Nagano, Y., Saze, T., Higaki, S., Kitade, T., Izawa, N., Shikino, O., Nakayama, S., 2013. Application of ICP-DRC-MS to screening test of strontium and plutonium in environmental samples at Fukushima. *Appl. Radiat. Isot.* 81, 201–207.
- Santé Canada, 2000. Lignes directrices canadiennes sur les restrictions concernant les aliments et l’eau contaminés par la radioactivité à la suite d’une urgence nucléaire : lignes directrices et justification. Santé Canada, [Ottawa].
- Santé Canada, 1999. Recommandations sur les coefficients de dose à utiliser pour évaluer les doses provenant de rejets accidentels de radionucléides dans l’environnement. Santé Canada, [Ottawa].
- Smith, L.L., Crain, J.S., Yaeger, J.S., Horwitz, E.P., Diamond, H., Chiarizia, R., 1995. Improved separation method for determining actinides in soil samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 194, 151–156.
- Solatie, D., Carbol, P., Betti, M., Bocci, F., Hiernaut, T., Rondinella, V.V., Cobos, J., 2000. Ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) and radiometric techniques for the determination of actinides in aqueous leachate solutions from uranium oxide. *Fresenius J. Anal. Chem.* 368, 88–94.
- Solatie, D., Carbol, P., Hrneck, E., Jaakkola, T., Betti, M., 2002. Sample preparation methods for the determination of plutonium and strontium in environmental samples by low level liquid scintillation counting and α -spectrometry. *Radiochim. Acta* 90, 447–454.
- Spry, N., Parry, S., Jerome, S., 2000. The development of a sequential method for the determination of actinides and ^{90}Sr in power station effluent using extraction chromatography. *Appl. Radiat. Isot.* 53, 163–171.

Références bibliographiques

- St-Amant, N., Whyte, J.C., Rousseau, M.-E., Lariviere, D., Kurt Ungar, R., Johnson, S., 2011. Radiostrontium and radium analysis in low-level environmental samples following a multi-stage semi-automated chromatographic sequential separation. *Appl. Radiat. Isot.* 69, 8–17.
- Steinhauser, G., Brandl, A., Johnson, T.E., 2014. Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents : A review of the environmental impacts. *Sci. Total. Environ.* 470-471, 800–817.
- Taylor, V.F., Evans, R.D., Cornett, R.J., 2006. Determination of ^{90}Sr in contaminated environmental samples by tuneable bandpass dynamic reaction cell ICP–MS. *Anal. Bioanal. Chem.* 387, 343–350.
- Triskem int., fiche technique. Technical information extraction chromatographic resins. http://www.triskem-international.com/full_technical%20information%20resins.asp.
- Triskem, fiche résine DGA.
http://www.triskem-international.com/fr/iso_album/ft_resine_dga_fr_1.pdf.
- Triskem, fiche résine Sr.
http://www.triskem-international.com/fr/iso_album/ft_resine_sr_fr_1.pdf.
- Triskem, fiche résine TEVA.
http://www.triskem-international.com/fr/iso_album/ft_resine_teva_fr_141018.pdf
- Triskem, fiche résine TRU.
http://www.triskem-international.com/fr/iso_album/ft_resine_tr_fr_1.pdf
- Truscott, J.B., Jones, P., Fairman, B.E., Evans, E.H., 2001. Determination of actinide elements at femtogram per gram levels in environmental samples by on-line solid phase extraction and sector-field-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 433, 245–253.
- UNSCEAR, 2008. Sources and effects of ionizing radiation. New York. http://www.unscear.org/docs/reports/2008/09-86753_Report_2008_Annex_B.pdf.
- UNSCEAR, 2000. Sources and effects of ionizing radiation. Annex A. <http://www.unscear.org/docs/reports/annexa.pdf>.
- Vajda, N., Kim, C.-K., 2010. Determination of radiostrontium isotopes: A review of analytical methodology. *Appl. Radiat. Isot.* 68, 2306–2326.
- Varga, Z., Surányi, G., Vajda, N., Stefánka, Z., 2007a. Rapid sequential determination of americium and plutonium in sediment and soil samples by ICP-SFMS and alpha-spectrometry. *Radiochim. Acta* 95, 81-87.

Références bibliographiques

- Varga, Z., Surányi, G., Vajda, N., Stefánka, Z., 2007b. Determination of plutonium and americium in environmental samples by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry and alpha spectrometry. *Microchem. J.* 85, 39–45.
- Vonderheide, A.P., Zoriy, M.V., Izmer, A.V., Pickhardt, C., Caruso, J.A., Ostapczuk, P., Hille, R., Becker, J.S., 2004. Determination of ^{90}Sr at ultratrace levels in urine by ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 675.
- Wacker, J., 2001. New advances in inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP-MS) for routine measurements in the nuclear industry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 249, 103–108.
- Wai, C.M., Du, H.S., 1990. Separation of Yttrium-90 and Strontium-90 on papers impregnated with ionisable Crown Ethers. *Analytical Chemistry* 62, 2412–2414.
- Yi, X., Shi, Y., Xu, J., He, X., Zhang, H., Lin, J., 2013. Rapid determination of ^{237}Np in soil samples by multi-collector inductively-coupled plasma mass spectrometry and gamma spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 298, 1757–1761.
- Yokoyama, T., Makishima, A., Nakamura, E., 1999. Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion. *Chem. Geol.* 157, 175–187.

Annexes

Annexe 1

Diagrammes de Pourbaix de Pu, Np, U, Am et Sr

(Vitorge, 1998)

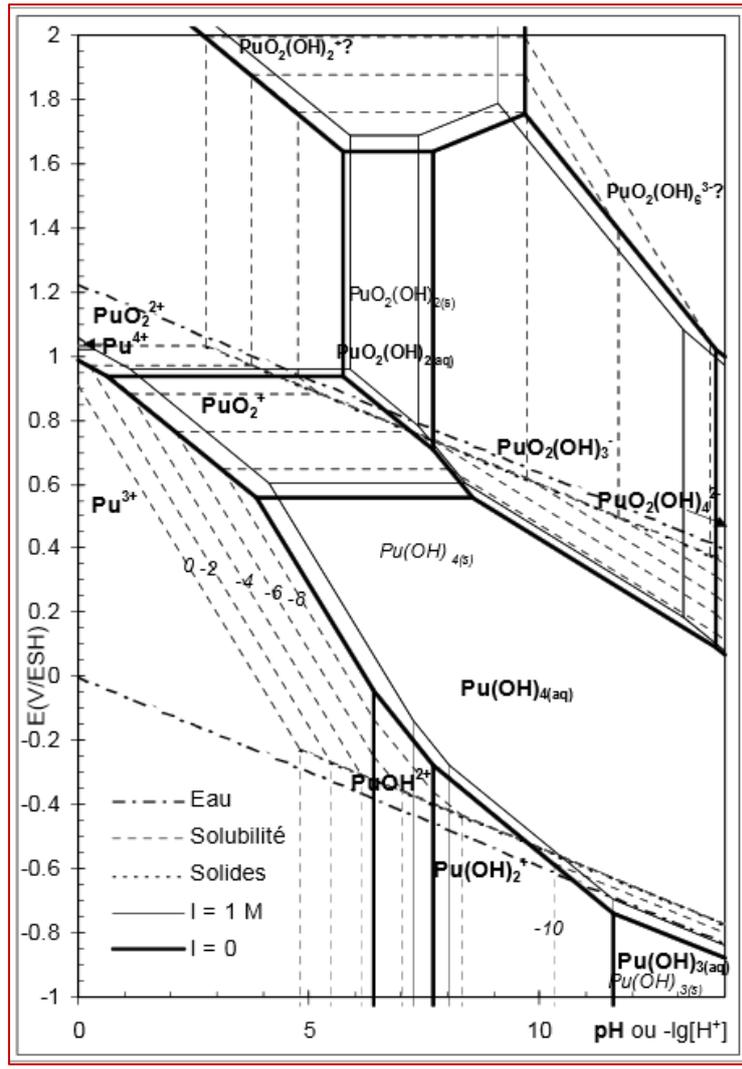


Figure A1-1 : Diagramme de Pourbaix de Pu

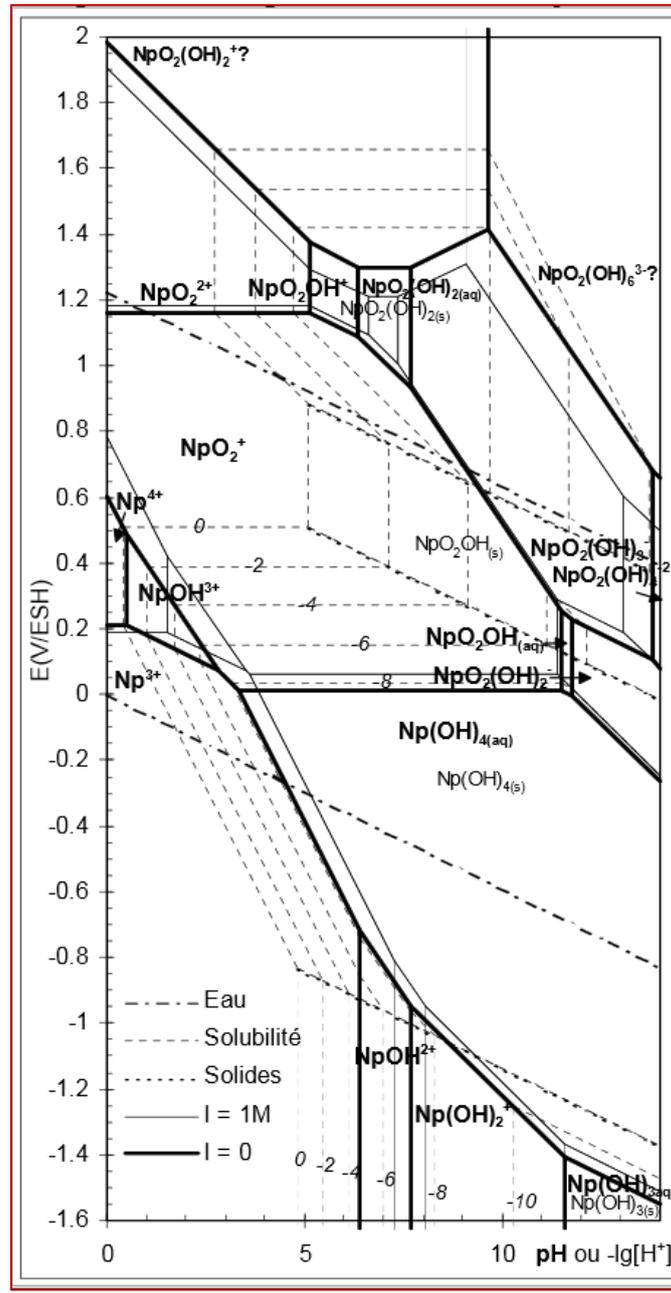


Figure A1-2 : Diagramme de Pourbaix de Np

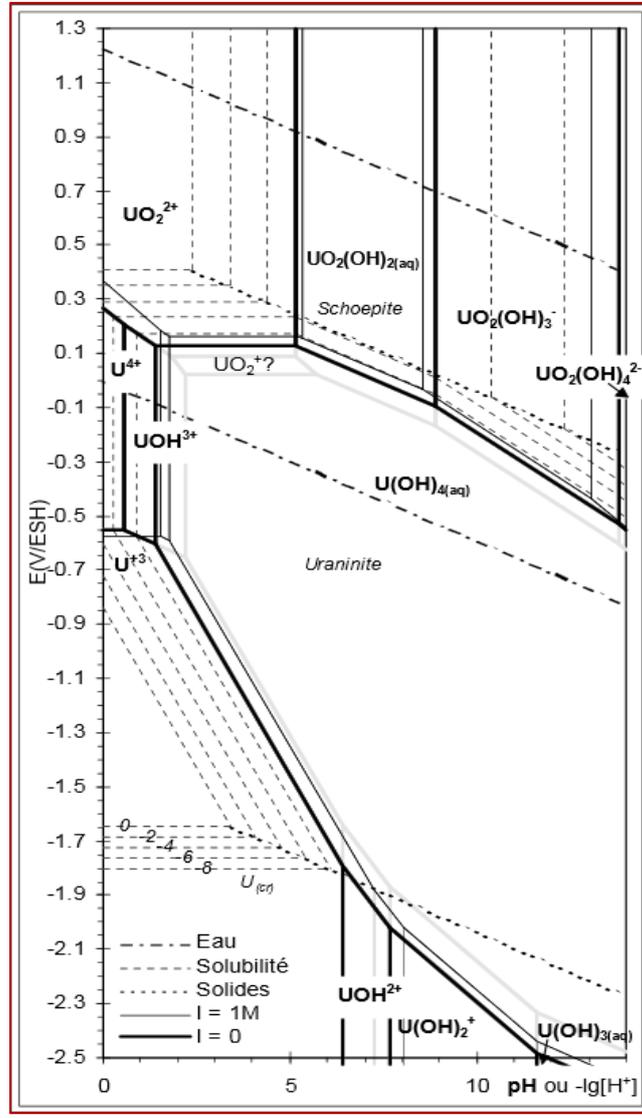


Figure A1-3 : Diagramme de Pourbaix de U

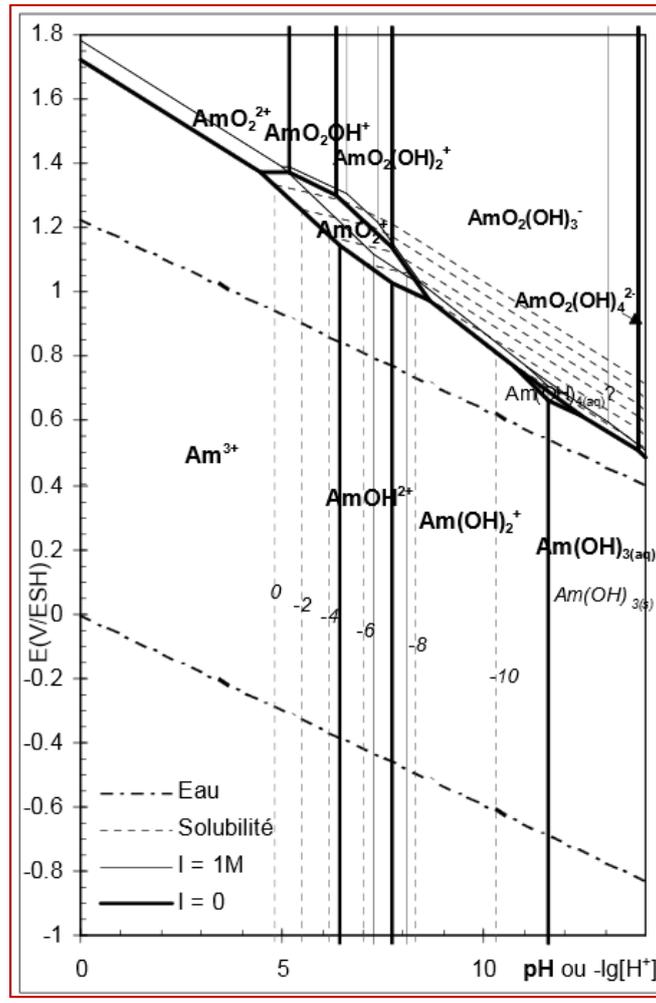


Figure A1-4 : Diagramme de Pourbaix de Am

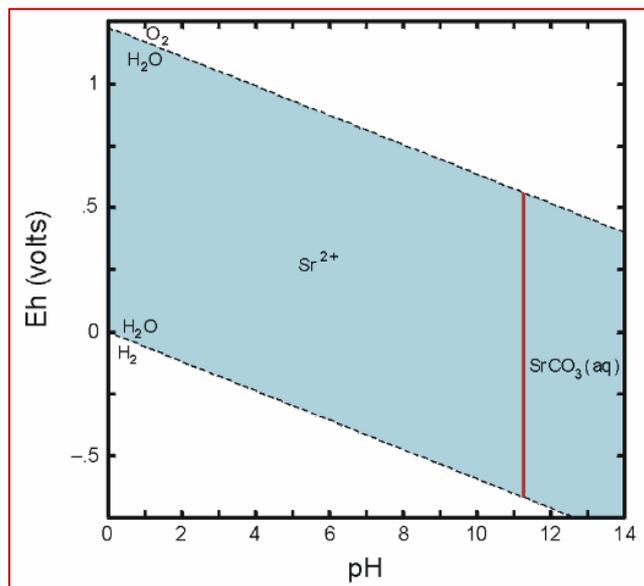


Figure A1-5 : Diagramme de Pourbaix de Sr (Robertson et al., 2003)

Annexe 2

Principe de la quantification par dilution isotopique

La quantification par dilution isotopique consiste en l'ajout à l'échantillon d'une quantité connue d'une solution avec une composition isotopique de l'élément d'intérêt différente de celle dans l'échantillon. La solution ajoutée est souvent enrichie en un seul isotope non présent dans l'échantillon (**traceur**). La pureté de cette solution est, toutefois, aléatoire, sa composition exacte doit donc être connue.

La figure A2-1 présente le principe de la quantification par dilution isotopique.

Cette méthode est rapide et robuste. En effet, la quantification par dilution isotopique permet de s'affranchir des effets de matrice pouvant intervenir lors d'une quantification avec la méthode des ajouts dosés ou avec la méthode du standard externe. Par ailleurs, contrairement aux autres méthodes de quantification basées sur l'intensité du signal, la dilution isotopique est basée sur le rapport des intensités des signaux du traceur et de l'élément à doser.

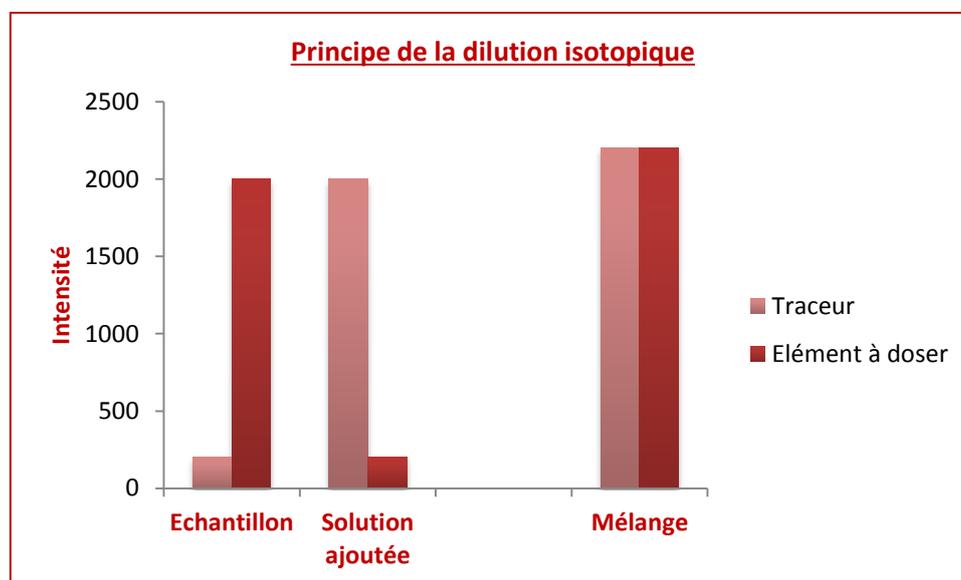


Figure A2-1 : Principe de la quantification par dilution isotopique

L'équation suivante permet alors de déterminer la quantité de l'isotope à doser initialement présente dans l'échantillon $(n_X)_E$.

$$(n_X)_E = \frac{(A_Y)_S \times (n_X)_M - (n_Y)_M}{(A_Y)_S - (A_Y)_E}$$

Avec :

$(n_X)_M$: quantité de l'élément à doser dans le mélange (échantillon + solution ajoutée à l'échantillon)

$(n_Y)_M$: quantité du traceur dans le mélange (échantillon + solution ajoutée à l'échantillon)

$(A_Y)_E$: $\frac{n_{\text{traceur}}}{n_{\text{élément à doser}}}$ dans l'échantillon

$(A_Y)_S$: $\frac{n_{\text{traceur}}}{n_{\text{élément à doser}}}$ dans la solution ajoutée à l'échantillon

Certaines corrections doivent néanmoins être préalablement appliquées au signal mesuré. Ces corrections permettent d'augmenter la justesse de la méthode. En effet, ces corrections incluent la soustraction des signaux dues aux bruits de fond (BdF) ainsi qu'aux recombinaisons avec des atomes d'hydrogène. Une correction du biais en masse (BM) est également effectuée, en mesurant une solution d'uranium enrichi avec des rapports isotopiques connus et certifiés.

Le nombre de coups dus aux recombinaisons avec 1 H à m/z de X ($N_{X(\text{Recombinaison})}$) est estimé avec l'équation suivante :

$$N_{X(\text{Recombinaison})} = \left(\frac{N_{238U1H}}{N_{238U}} \right) \times N_{X-1}$$

Avec :

N_{X-1} : nombre de coups à m/z X-1

$\left(\frac{N_{238U1H}}{N_{238U}} \right)$: rapport du nombre de coups de $^{238}\text{U}^1\text{H}$ par le nombre de coups de ^{238}U , lors de la mesure d'une solution ne contenant que U

Si
$$\frac{N_X - N_{X(\text{Recombinaison})}}{N_X} \times 100 \geq 2 \%,$$

alors le nombre de coups dus aux recombinaisons est soustrait du nombre de coups à m/z de X.

Afin de soustraire le BdF, celui-ci est quantifié à m/z 220 (m/z ne correspondant à aucun élément).

Si
$$\frac{N_{BdF}}{N_X} \times 100 \geq 1 \%,$$

alors le nombre de coups à m/z 220 est soustrait du nombre de coups de X.

Avec :

N_{BdF} : nombre de coups à m/z 220

Enfin, le biais en masse est déterminé par :

$$BM = \left(\frac{({}^{235}\text{U}/{}^{238}\text{U})_{\text{certificat}}}{({}^{235}\text{U}/{}^{238}\text{U})_{\text{mesuré}}} - 1 \right) \times \frac{1}{(A_{238\text{U}} - A_{235\text{U}})}$$

Avec :

${}^{235}\text{U}/{}^{238}\text{U}$: rapport isotopique

$A_{238\text{U}}$: nombre de nucléons de l'isotope ${}^{238}\text{U}$

$A_{235\text{U}}$: nombre de nucléons de l'isotope ${}^{235}\text{U}$

Ce BM est ensuite utilisé pour corriger les différents rapports isotopiques $(X/{}^{238}\text{U})_{\text{mesuré}}$:

$$\left(\frac{X}{238\text{U}}\right)_{\text{corrigé}} = \left(\frac{X}{238\text{U}}\right)_{\text{mesuré}} \times [1 + BM \times (A_{238\text{U}} - A_X)]$$

Annexe 3Exploitation du plan d'expériences TEVA[®] + DGA N

Après l'exploitation des résultats obtenus suite au plan d'expériences pour l'automatisation de la séparation employant les résines TEVA[®] + DGA N, les droites de Henry et les diagrammes de Pareto ont été tracés pour chaque paramètre. Ces diagrammes de Pareto ont permis de déterminer les effets ayant une influence significative sur chaque paramètre.

Les graphiques de contour établis permettent de représenter les zones correspondant aux **conditions permises (zone blanche)** ainsi qu'aux **conditions rejetées (zone grise)**. En effet, pour tous les paramètres et chaque élément, des bornes supérieures (traits pointillés) et inférieures (traits pleins) ont été imposés. Au-delà de ces bornes, les conditions de la séparation sont rejetées.

Ces graphiques de contours ont été représentés en faisant varier uniquement les effets significatifs.

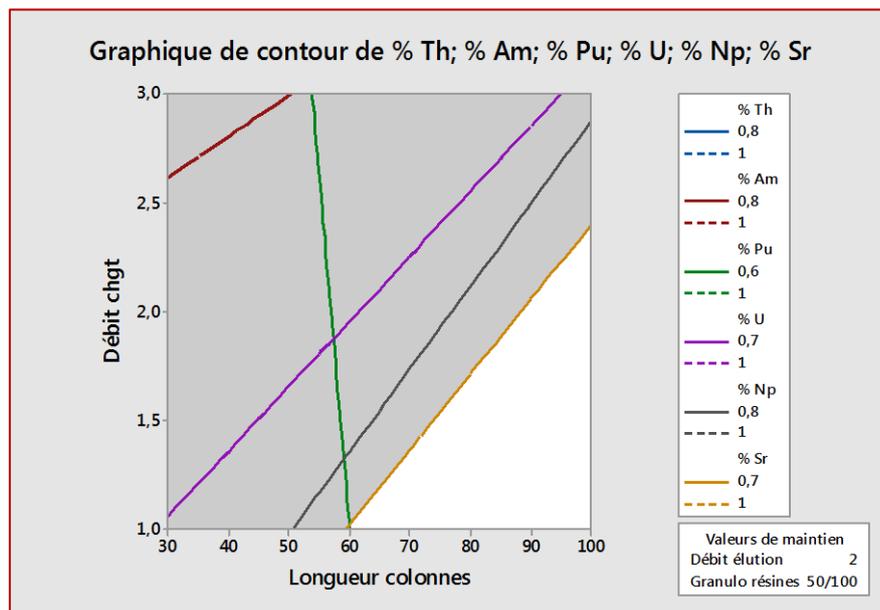


Figure A4-1 : Rendements de récupération en éléments d'intérêt en fonction de la longueur des colonnes et du débit de chargement (Débit d'élution = 2 mL.min⁻¹ et granulométrie des résines = 50 - 100 µm)

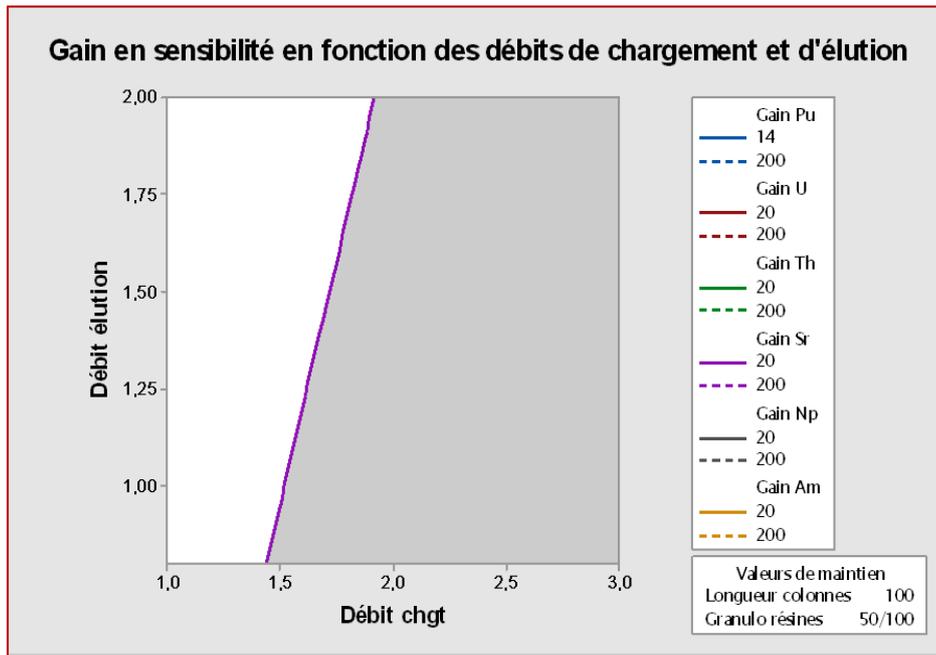


Figure A4-2 : Gain en sensibilité en fonction des débits de chargement et d'élution
(Longueur des colonnes = 100 mm et granulométrie des résines = 50 - 100 μm)

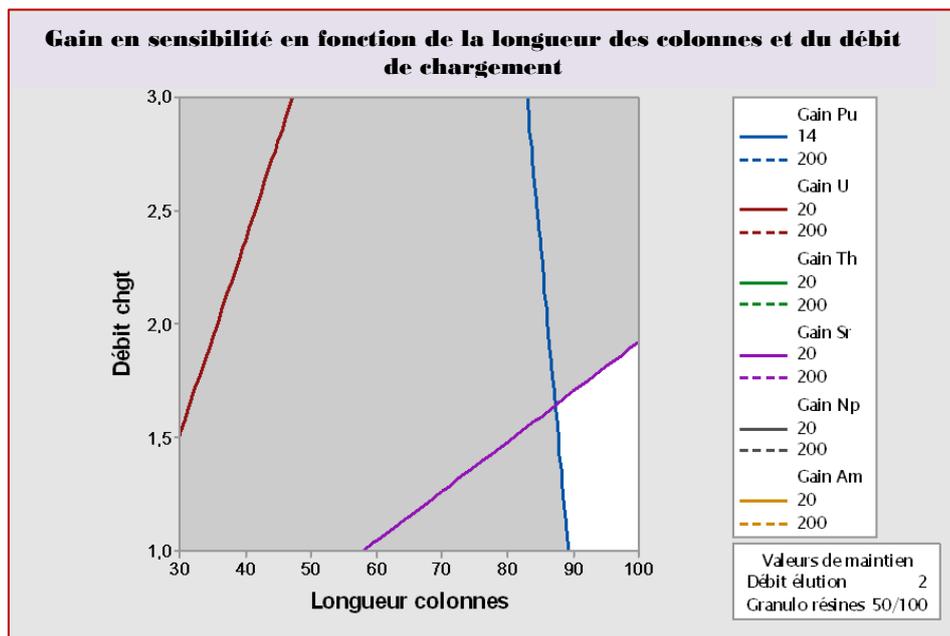


Figure A4-3 : Gain en sensibilité en fonction de la longueur des colonnes et du débit de chargement
(Débit d'élution = 2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et granulométrie des résines = 50 - 100 μm)

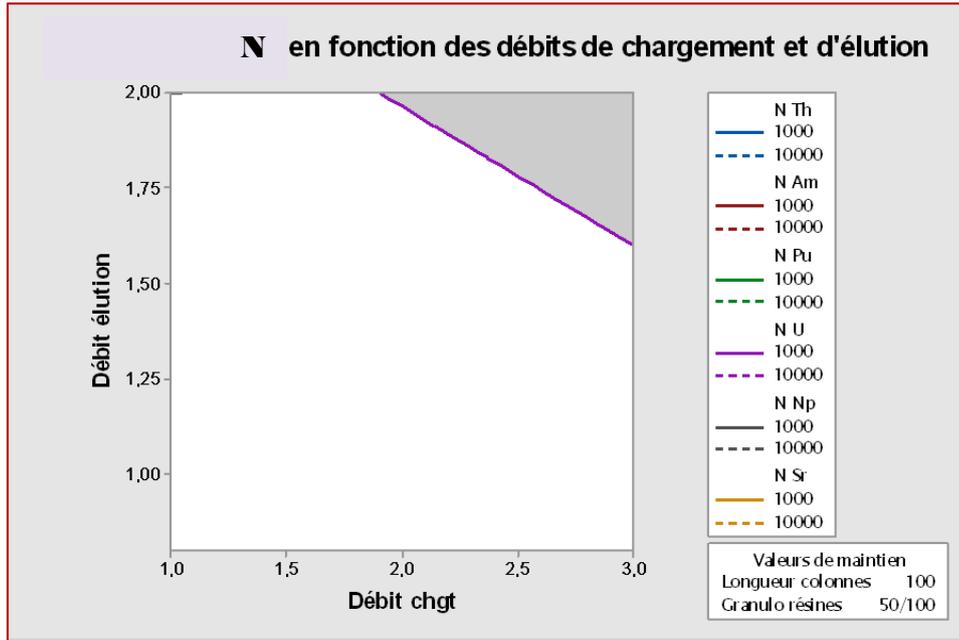


Figure A4-4 : Nombre de plateaux théoriques (N) en fonction des débits de chargement et d'élution

(Longueur des colonnes = 100 mm et granulométrie des résines = 50 - 100 μm)

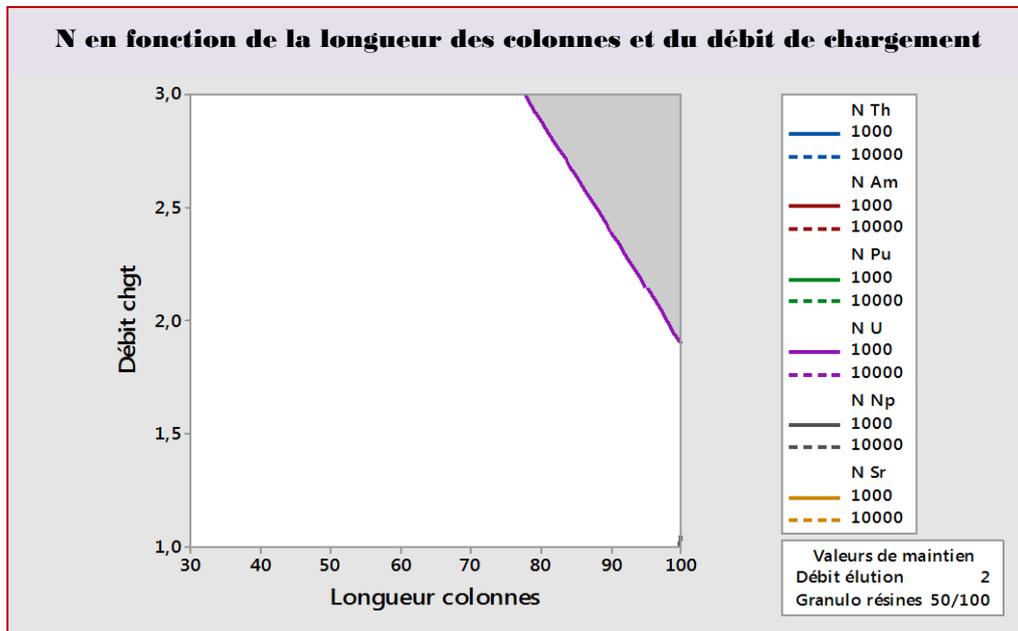


Figure A4-5 : Nombre de plateaux théoriques (N)

en fonction de la longueur des colonnes et du débit de chargement

(Débit d'élution = 2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et granulométrie des résines = 50 - 100 μm)

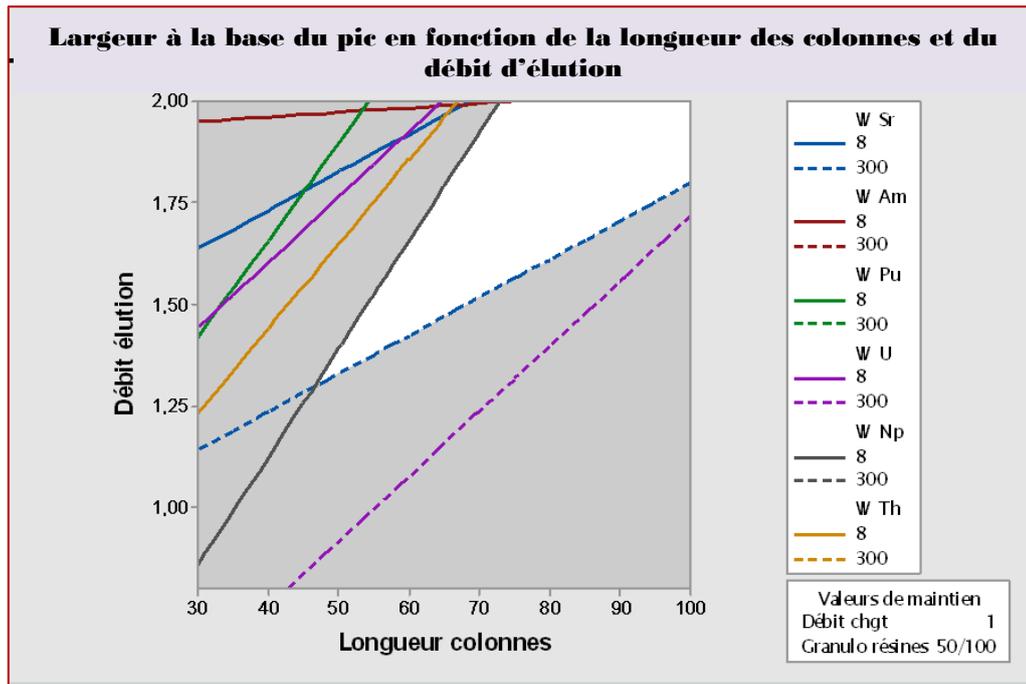


Figure A4-6 : Largeur à la base du pic (w)
 en fonction de la longueur des colonnes et du débit d'élution
 (Débit de chargement = $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et granulométrie des résines = $50 - 100 \mu\text{m}$)

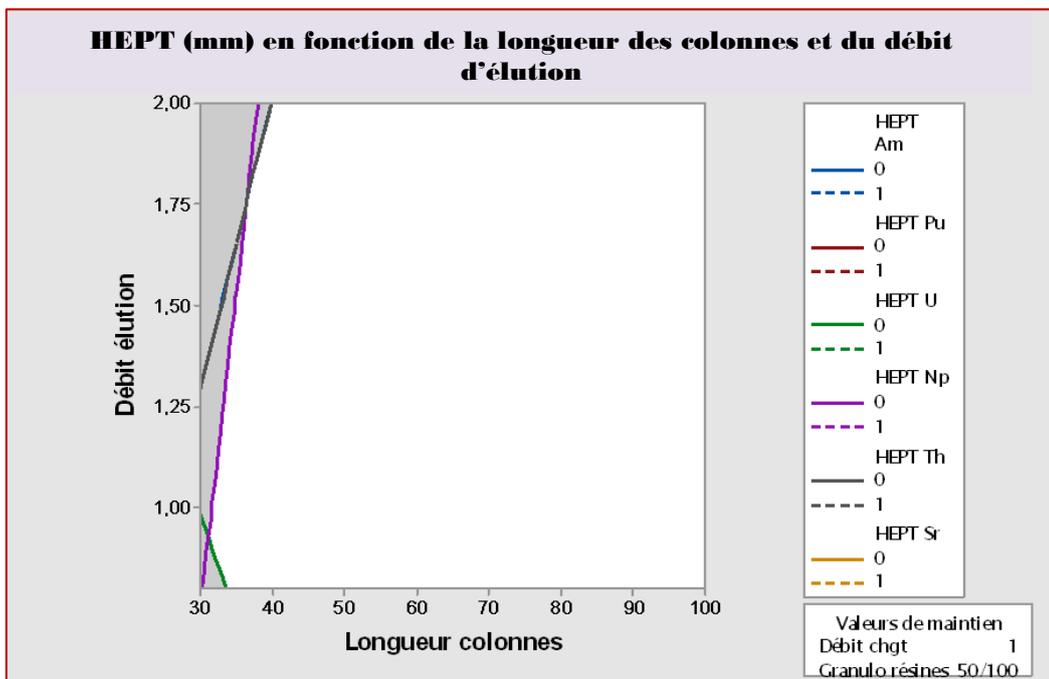


Figure A4-7 : Hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT)
 en fonction de la longueur des colonnes et du débit d'élution
 (Débit de chargement = $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et granulométrie des résines = $50 - 100 \mu\text{m}$)

Annexe 4

Scénario final de la séparation automatisée couplée en ligne à l'ICP-MS

; Remarque : les phrases commençant par « ; » ne sont pas prises en compte par le logiciel.

```

Column_TC.AcquireExclusiveAccess
Compartiment_TC.AcquireExclusiveAccess

Pump_1.Pressure.LowerLimit =      0 [psi]
Pump_1.Pressure.UpperLimit =     3000 [psi]
Pump_1.MaximumFlowRamp =         6.00 [ml/min²]
Pump_1.%A.Equate =                "HNO3 3M"
Pump_1.%B.Equate =                "HEDPA 2,5mM"
Pump_1.%C.Equate =                "H2O"
Pump_1.%D.Equate =                "Acide          oxalique
0,05M"

Pump_2.Pressure.LowerLimit =      0 [psi]
Pump_2.Pressure.UpperLimit =     3000 [psi]
Pump_2.MaximumFlowRamp =         6.00 [ml/min²]
Pump_2.%A.Equate =                "HNO3rinçage ICP-QMS"
Pump_2.%B.Equate =                ""
Pump_2.%C.Equate =                ""
Pump_2.%D.Equate =                ""

Column_TC.Mode =                  Off
Compartiment_TC.Mode =            Off
    
```

; Informations sur le passeur d'échantillons

```

NeedleHeight =                    6 [mm]
RinseVolume =                      0.10 [ml]
Sampler.Flow =                     2.40 [ml/min]
    
```

; Positions des vannes lors du conditionnement des colonnes

```

InjectValve_2.State                InjectPosition
Valve.Position =                    1
AM_HP2.State                        B
InjectValve_1.State                InjectPosition
AM_HP1.State                        A
    
```

; Relais 1 (déclenchement de la pompe péristaltique) - Relais 2 (déclenchement de l'ICP-MS)

```

Pump_Relay_1.State                 open
    
```

Pump_Relay_2.State open

; Etape 1 : conditionnement des 3 colonnes avec 10 mL de HNO₃ 3M

-5.3 Pump_1.Flow = 2.000 [ml/min]
Pump_1.%B = 0.0 [%]
Pump_1.%C = 0.0 [%]
Pump_1.%D = 0.0 [%]
Pump_1.Curve = 5

Pump_2.Flow = 2.000 [ml/min]
Pump_2.%B = 0.0 [%]
Pump_2.%C = 0.0 [%]
Pump_2.%D = 0.0 [%]
Pump_2.Curve = 5

-0.200 Pump_1.Flow = 2.000 [ml/min]
Pump_1.%B = 0.0 [%]
Pump_1.%C = 0.0 [%]
Pump_1.%D = 0.0 [%]
Pump_1.Curve = 5

; Arrêt de la pompe 1

-0.100 Pump_1.Flow = 0.000 [ml/min]
Pump_1.%B = 0.0 [%]
Pump_1.%C = 0.0 [%]
Pump_1.%D = 0.0 [%]
Pump_1.Curve = 5

; Etape 2 : chargement de l'échantillon dans la boucle d'injection

0.000 Relay_B.Open

; Pompe péristaltique en déclenchée

Pump_Relay_1.State closed

Inject
Relay_B.Closed
Sampler.Position = R0
GotoPosition

;------

; Etape 3 : rinçage du passeur avec 3 mL de HNO₃ 3M

```

0.05      Sampler.Position =                R0

          GotoPosition                    R2
          NeedleHeight =                  160 [mm]
          NeedleDown

0.43      Pump_Relay_1.State              open
0.45      Pump_Relay_1.State              closed
0.47      Pump_Relay_1.State              open

          Pump_1.Flow =                   0.000 [ml/min]
          Pump_1.%B =                     0.0 [%]
          Pump_1.%C =                     0.0 [%]
          Pump_1.%D =                     0.0 [%]
          Pump_1.Curve =                   5
    
```

;------

; Etape 4 : chargement de l'échantillon (7,5 mL) sur les colonnes

```

0.5       InjectValve_2.State             loadPosition
          Pump_1.Flow =                   1.500 [ml/min]
          Pump_1.%B =                     0.0 [%]
          Pump_1.%C =                     0.0 [%]
          Pump_1.%D =                     0.0 [%]
          Pump_1.Curve =                   5

5.5       Pump_1.Flow =                   1.500 [ml/min]
          Pump_1.%B =                     0.0 [%]
          Pump_1.%C =                     0.0 [%]
          Pump_1.%D =                     0.0 [%]
          Pump_1.Curve =                   5
    
```

;------

; Etape 5 : rinçage des 3 colonnes et de la boucle d'injection avec 10 mL de HNO₃ 3M

```

5.60     Pump_1.Flow =                   1.500 [ml/min]
          Pump_1.%B =                     0.0 [%]
          Pump_1.%C =                     0.0 [%]
          Pump_1.%D =                     0.0 [%]
          Pump_1.Curve =                   5

12.27    Pump_1.Flow =                   1.500 [ml/min]
          Pump_1.%B =                     0.0 [%]
          Pump_1.%C =                     0.0 [%]
    
```

Pump_1.%D = 0.0 [%]
Pump_1.Curve = 5

; Etape 6 : rinçage de U restant sur la résine TEVA vers la résine TRU avec 5 mL de HNO₃ 0,5M

12.30 Pump_1.Flow = 1.500 [ml/min]
Pump_1.%B = 0.0 [%]
Pump_1.%C = 83.3 [%]
Pump_1.%D = 0.0 [%]
Pump_1.Curve = 5

AM_HP1.State B

15.60 Pump_1.Flow = 1.500 [ml/min]
Pump_1.%B = 0.0 [%]
Pump_1.%C = 83.3 [%]
Pump_1.%D = 0.0 [%]
Pump_1.Curve = 5

; Etape 7 : Rinçage de la résine Sr avec 5 ml de HNO₃ 3M/acide oxalique 0,05M

15.70 Pump_1.Flow = 1.500 [ml/min]
Pump_1.%B = 0.0 [%]
Pump_1.%C = 83.3 [%]
Pump_1.%D = 0.0 [%]
Pump_1.Curve = 5

Valve.Position = 3
AM_HP2.State A
AM_HP1.State A

19.00 Pump_1.Flow = 1.500 [ml/min]
Pump_1.%B = 0.0 [%]
Pump_1.%C = 0.0 [%]
Pump_1.%D = 100.0 [%]
Pump_1.Curve = 5

; Etape 8 : Elimination des traces d'acide oxalique avec 5 ml de HNO₃ 3M

19.10 Pump_1.Flow = 1.500 [ml/min]

```

Pump_1.%B = 0.0 [%]
Pump_1.%C = 0.0 [%]
Pump_1.%D = 100.0 [%]
Pump_1.Curve = 5

22.40 Pump_1.Flow = 1.500 [ml/min]
Pump_1.%B = 0.0 [%]
Pump_1.%C = 0.0 [%]
Pump_1.%D = 0.0 [%]
Pump_1.Curve = 5

Pump_2.Flow = 2.000 [ml/min]
Pump_2.%B = 0.0 [%]
Pump_2.%C = 0.0 [%]
Pump_2.%D = 0.0 [%]
Pump_2.Curve = 5

```

; Etape 9 : Elution de Sr de la résine Sr avec 15 mL de HNO₃ 0,05M

```

22.50 Pump_2.Flow = 0.000 [ml/min]
Pump_2.%B = 0.0 [%]
Pump_2.%C = 0.0 [%]
Pump_2.%D = 0.0 [%]
Pump_2.Curve = 5
Pump_1.Flow = 2.000 [ml/min]
Pump_1.%B = 0.0 [%]
Pump_1.%C = 98.3 [%]
Pump_1.%D = 0.0 [%]
Pump_1.Curve = 5

AM_HP1.State B

```

Début de l'acquisition par ICP-MS

```

Pump_Relay_2.State closed

30.00 Pump_1.Flow = 2.000 [ml/min]
Pump_1.%B = 0.0 [%]
Pump_1.%C = 98.3 [%]
Pump_1.%D = 0.0 [%]
Pump_1.Curve = 5

```

;-

; Etape 10 : Elution de Am de la résine TRU avec 15 mL de HNO₃ 0,05 M

```
37.50      Valve.Position =                2
           InjectValve_1.State            LOADPosition
```

;-

; Etape 11 : Elution de U de la résine TEVA vers la résine TRU avec 15 mL de HEDPA 2,5 mM

```
38.00      Pump_1.Flow =                   2.000 [ml/min]
           Pump_1.%B =                    0.0 [%]
           Pump_1.%C =                    98.3 [%]
           Pump_1.%D =                    0.0 [%]
           Pump_1.Curve =                  5
```

```
38.10      Pump_1.Flow =                   2.000 [ml/min]
           Pump_1.%B =                    100.0 [%]
           Pump_1.%C =                    0.0 [%]
           Pump_1.%D =                    0.0 [%]
           Pump_1.Curve =                  5
```

```
45.60      Pump_1.Flow =                   2.000 [ml/min]
           Pump_1.%B =                    100.0 [%]
           Pump_1.%C =                    0.0 [%]
           Pump_1.%D =                    0.0 [%]
           Pump_1.Curve =                  5
```

;-

; Etape 12 : Elution de Th, Np, Pu de la résine TEVA avec 15 mL de HEDPA 2,5 mM

```
45.70      Valve.Position =                1

53.20      Pump_Relay_1.State              open
           Pump_Relay_2.State              open
           Pump_Relay_3.State              open
           Pump_Relay_4.State              open
           Pump_1.Flow =                   2.000 [ml/min]
           Pump_1.%B =                    100.0 [%]
           Pump_1.%C =                    0.0 [%]
           Pump_1.%D =                    0.0 [%]
           Pump_1.Curve =                  5
```

```
53.30 Pump_1.Flow = 0.000 [ml/min]
      Pump_1.%B = 100.0 [%]
      Pump_1.%C = 0.0 [%]
      Pump_1.%D = 0.0 [%]
      Pump_1.Curve = 5
```

```
53.40 Compartment_TC.ReleaseExclusiveAccess
      Column_TC.ReleaseExclusiveAccess
      End
```

Annexe 5

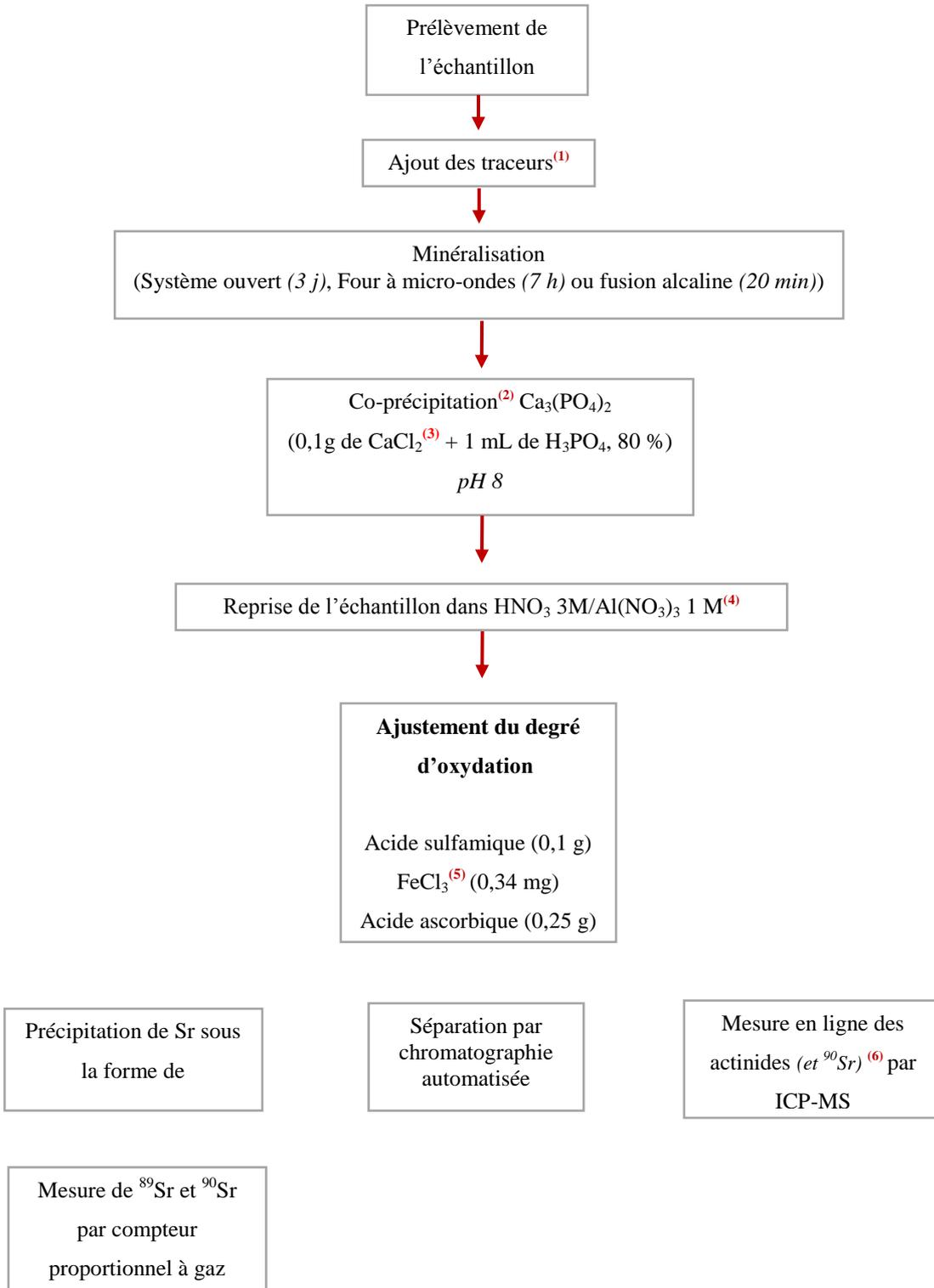
Tableau des valeurs du quantile de la loi de Student

α	25	20	15	10	5 %	2,5 %	1 %	0,5	0,25	0,1	0,05
k											
1	1,00	1,37	1,96	3,07	6,31	12,71	31,8	63,66	127,3	318,3	636,6
2	0,81	1,06	1,38	1,88	2,92	4,303	6,96	9,925	14,09	22,33	31,60
3	0,76	0,97	1,25	1,63	2,35	3,182	4,54	5,841	7,453	10,21	12,92
4	0,74	0,94	1,19	1,53	2,13	2,776	3,74	4,604	5,598	7,173	8,610
5	0,72	0,92	1,15	1,47	2,01	2,571	3,36	4,032	4,773	5,893	6,869
6	0,71	0,90	1,13	1,44	1,94	2,447	3,14	3,707	4,317	5,208	5,959
7	0,71	0,89	1,11	1,41	1,89	2,365	2,99	3,499	4,029	4,785	5,408
8	0,70	0,88	1,10	1,39	1,86	2,306	2,89	3,355	3,833	4,501	5,041
9	0,70	0,88	1,10	1,38	1,83	2,262	2,82	3,250	3,690	4,297	4,781
10	0,70	0,87	1,09	1,37	1,81	2,228	2,76	3,169	3,581	4,144	4,587
11	0,69	0,87	1,08	1,36	1,79	2,201	2,71	3,106	3,497	4,025	4,437
12	0,69	0,87	1,08	1,35	1,78	2,179	2,68	3,055	3,428	3,930	4,318
13	0,69	0,87	1,07	1,35	1,77	2,160	2,65	3,012	3,372	3,852	4,221
14	0,69	0,86	1,07	1,34	1,76	2,145	2,62	2,977	3,326	3,787	4,140
15	0,69	0,86	1,07	1,34	1,75	2,131	2,60	2,947	3,286	3,733	4,073
16	0,69	0,86	1,07	1,33	1,74	2,120⁽¹⁾	2,58	2,921	3,252	3,686	4,015
17	0,68	0,86	1,06	1,33	1,74	2,110	2,56	2,898	3,222	3,646	3,965
18	0,68	0,86	1,06	1,33	1,73	2,101	2,55	2,878	3,197	3,610	3,922
19	0,68	0,86	1,06	1,32	1,72	2,093⁽²⁾	2,53	2,861	3,174	3,579	3,883
20	0,68	0,86	1,06	1,32	1,72	2,086	2,52	2,845	3,153	3,552	3,850
21	0,68	0,85	1,06	1,32	1,72	2,080	2,51	2,831	3,135	3,527	3,819
22	0,68	0,85	1,06	1,32	1,71	2,074	2,50	2,819	3,119	3,505	3,792
23	0,68	0,85	1,06	1,31	1,71	2,069	2,50	2,807	3,104	3,485	3,767
24	0,68	0,85	1,05	1,31	1,71	2,064	2,49	2,797	3,091	3,467	3,745
25	0,68	0,85	1,05	1,31	1,70	2,060	2,48	2,787	3,078	3,450	3,725
26	0,68	0,85	1,05	1,31	1,70	2,056	2,47	2,779	3,067	3,435	3,707
27	0,68	0,85	1,05	1,31	1,70	2,052	2,47	2,771	3,057	3,421	3,690
28	0,68	0,85	1,05	1,31	1,70	2,048	2,46	2,763	3,047	3,408	3,674
29	0,68	0,85	1,05	1,31	1,69	2,045	2,46	2,756	3,038	3,396	3,659
30	0,68	0,85	1,05	1,31	1,69	2,042	2,45	2,750	3,030	3,385	3,646
40	0,68	0,85	1,05	1,30	1,68	2,021	2,42	2,704	2,971	3,307	3,551
50	0,67	0,84	1,04	1,29	1,67	2,009	2,40	2,678	2,937	3,261	3,496
60	0,67	0,84	1,04	1,29	1,67	2,000	2,39	2,660	2,915	3,232	3,460
80	0,67	0,84	1,04	1,29	1,66	1,990	2,37	2,639	2,887	3,195	3,416
100	0,67	0,84	1,04	1,29	1,66	1,984	2,36	2,626	2,871	3,174	3,390
120	0,67	0,84	1,04	1,28	1,65	1,980	2,35	2,617	2,860	3,160	3,373
∞	0,67	0,84	1,03	1,28	1,64	1,960	2,32	2,576	2,807	3,090	3,291

(1) Valeur du quantile lors de l'exploitation du plan d'expériences 1

(2) Valeur du quantile lors de l'exploitation du plan d'expériences

Annexe 6



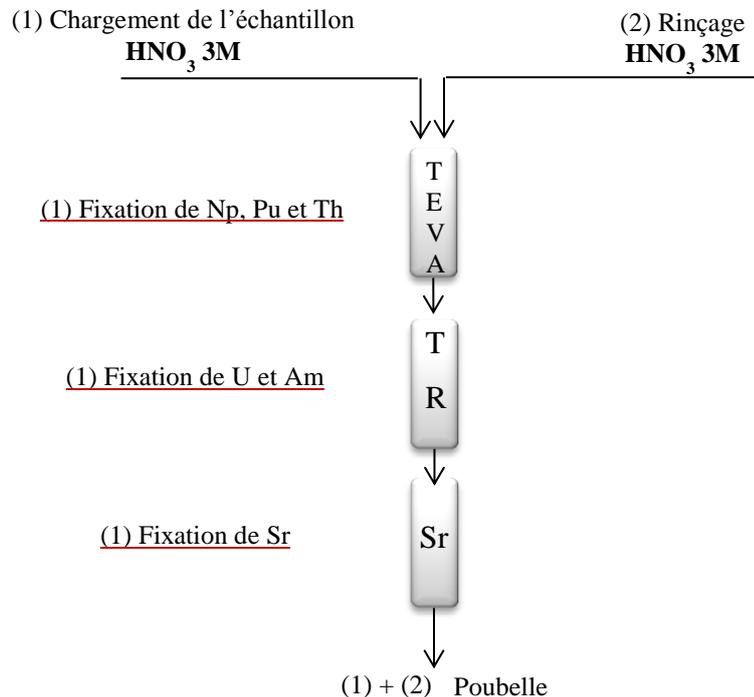
Mode opératoire du protocole final

(1) Si la minéralisation de l'échantillon est réalisée dans le four à micro-ondes, les traceurs sont ajoutés après cette étape.

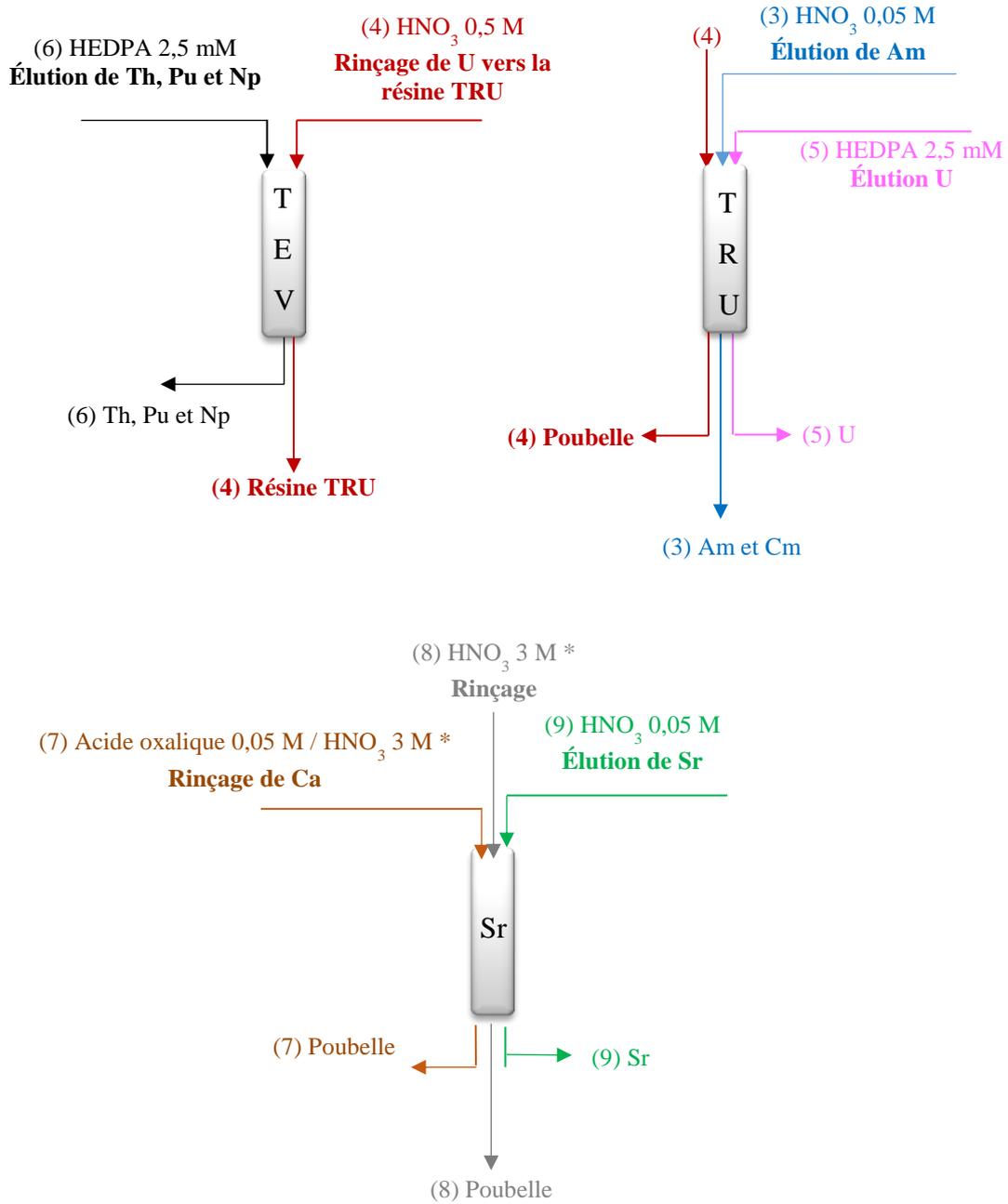
- (2) L'étape de co-précipitation n'est réalisée que pour l'analyse d'échantillons solides minéralisés par fusion alcaline ou d'échantillons liquides de grand volume.
- (3) Lors de l'analyse d'échantillons d'eau de mer, CaCl_2 n'est pas ajouté aux échantillons (déjà présent en grande quantité).
- (4) Si l'échantillon analysé est un sol/sédiment, la reprise est réalisée dans HNO_3 3M/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1,5 M.
- (5) FeCl_3 est ajouté aux échantillons pauvres en fer comme l'eau du robinet ou l'eau de rivière (en cas de doute, la présence de fer peut être détectée en ajoutant, à une goutte de l'échantillon liquide ou minéralisé, une goutte de NH_4SCN , la couleur rouge indique la présence de fer).
- (6) Si ^{89}Sr n'est pas quantifié et si la limite de détection en ^{90}Sr obtenue avec une mesure par ICP-MS est suffisante, la fraction d'élution de Sr peut être dirigée vers l'ICP-MS pour une mesure en ligne. Sinon la fraction est collectée et le radiostrontium est quantifié par comptage proportionnel à gaz.

Le protocole final de séparation

a) *Chargement*



b) Elution



* Les rinçages supplémentaires de la résine Sr avec la solution d'acide oxalique 0,05 M / HNO₃ 3 M (pour éliminer Ca) et la solution de HNO₃ 3 M (pour éliminer l'acide oxalique) ne sont nécessaires que lorsque le radiostrontium est quantifié par le compteur proportionnel à gaz.

Résumé

La présente étude s'inscrit dans le contexte post-Fukushima et avait pour objectif la mise en place d'une méthode d'analyse pour identifier et quantifier, rapidement, des radionucléides émetteurs alpha et bêta, en situation post-accidentelle, dans les échantillons de l'environnement.

La première étape de l'étude a permis de dresser la liste des radio-isotopes émetteurs alpha et bêta susceptibles d'être rejetés dans l'environnement suite à un accident nucléaire. Dans une deuxième étape, un protocole d'analyse rapide a été développé pour 17 radio-isotopes de U, Th, Pu, Am, Np et Sr. L'objectif était d'automatiser l'étape de séparation radiochimique et de la coupler à la mesure. La séparation est réalisée en employant des colonnes contenant les résines d'extraction, TEVA[®], TRU et Sr. La mesure est effectuée par ICP-MS (*spectrométrie de masse à plasma induit*) et dans certains cas par compteur proportionnel à gaz pour quantifier le radiostrontium (⁸⁹Sr et ⁹⁰Sr).

D'excellentes performances analytiques ont été obtenues, lors de la mesure hors-ligne, pour des échantillons d'eaux (robinet, rivière et mer) et solides (sols et filtres d'aérosols), après une minéralisation par four à micro-ondes ou par fusion alcaline suivie d'une co-précipitation avec Ca₃(PO₄)₂. Ces performances sont caractérisées par des rendements de récupération compris entre 70 % et 100 % et des écarts types entre 5 % et 10 %.

Le protocole de séparation a été ensuite automatisé et transposé en mode couplage en ligne avec l'ICP-MS. Les paramètres opératoires ont été optimisés avec un plan d'expériences, défini et exploité avec le logiciel Minitab[®].

Après optimisation du protocole, l'automatisation et le couplage de la séparation permettent de quantifier rapidement, en 1,5 h par échantillon, U, Th, Pu, Am, Np et Sr et de gagner un facteur 20 sur les limites de détection des radio-isotopes artificiels.

Abstract

The present study follows the Fukushima power plant accident and aimed to develop an analytical method to achieve, during an emergency situation, a rapid identification and quantification of alpha and beta emitters in environmental samples.

The first step of this study allowed us to list the alpha and beta emitters which can be released in the environment in case of a nuclear accident. The second step aimed towards the development of a rapid analysis method to quantify 17 radionuclides of U, Th, Pu, Am, Np and Sr. The main objective was the automation of the radiochemical separation step and its coupling for the measurement. The separation is performed using columns containing extraction resins, namely TEVA[®], TRU and Sr. The measurement is performed using an ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) and in some cases a gas proportional counter to quantify radiostrontium (⁸⁹Sr and ⁹⁰Sr).

Excellent figures of merit were obtained, off line, with water (tap, river and sea water) and solid matrices (soil and aerosol filters), after a micro-wave digestion or an alkaline fusion dissolution followed by a Ca₃(PO₄)₂ coprecipitation. The proposed analytical strategy showed yields between 70 % and 100 % and standard deviations between 5 % and 10 %.

The newly developed separation method was then automated and coupled on-line to ICP-MS. The operating parameters were optimized using a design of experiments and the results were processed with Minitab[®].

The optimized automated separation coupled on-line to the ICP-MS allows the rapid quantification, in 1.5 h per sample, of U, Th, Pu, Am, Np and Sr with detection limits gain as high as 20 times for artificial radionuclide.