

Thèse de Doctorat

Ameur JOUINI

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : Matière, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire

Discipline : Chimie théorique, physique, analytique

Spécialité : Radiochimie

Unité de recherche : SUBATECH

Soutenu le 19/09/2017

Méthodes et techniques de détection, identification et quantification des ultra-traces, application aux émetteurs alpha (Am et Pu)

JURY

Rapporteurs :	Bernard LAVIELLE , directeur de recherche, CENBG Bordeaux Hervé MICHEL , Maître de conférences, ICN Nice
Examineurs :	Thierry LEBEAU , Professeur des universités, LPG Université de Nantes Julie CHAMPION , Maître assistant, Subatech IMT Atlantique Alkiviadis GOURGIOTIS , Chercheur, IRSN Fontenay-aux-Roses
Invités :	Zouhair ASFARI , Ingénieur de recherche, IPHC Université de Strasbourg Karine DAVID , Ingénieur d'études, Subatech IMT Atlantique Bandombele Marcel MOKILI , Ingénieur de recherche, Subatech IMT Atlantique
Directeur de Thèse :	Gilles MONTAVON , Directeur de recherche, Subatech IMT Atlantique

Introduction Générale

La présence d'isotopes de plutonium (Pu) et d'américium (Am) dans l'environnement résulte principalement des retombées d'essais d'armes nucléaires dans l'atmosphère effectués entre 1945 et 1980, du retraitement du combustible nucléaire, ainsi que d'évènements uniques, tels que les accidents nucléaires, comme à Three Mile Island, aux États-Unis en 1979, Tchernobyl en 1986 et très récemment la catastrophe de Fukushima au Japon en mars 2011.

Ces radioéléments transuraniens ont une longue demi-vie et présentent une désintégration principalement par émission alpha ce qui entraîne une forte toxicité pour l'homme. En outre, ils ont souvent plusieurs états possibles d'oxydation pouvant exister. Généralement, les actinides réduits (III, IV) sont des espèces plus réactives et donc moins mobiles comparés aux actinides oxydés (V, VI). Par conséquent, ces éléments sont des contaminants à long terme dans l'environnement et leurs biodisponibilités peuvent changer au fil du temps, d'où l'intérêt d'une surveillance environnementale reposant sur des programmes de suivi radio-écologique ayant pour objectif la quantification de ces radionucléides à l'échelle de traces (voir ultra-traces) dans l'environnement.

Avec la problématique du démantèlement des centrales nucléaires, du suivi radio-écologique des installations nucléaires, de l'impact de situations accidentelles cité ci-dessus et de l'impact des rejets des installations nucléaires sur l'homme, la demande en mesure de la radioactivité s'amplifie avec la nécessité de répondre à des questions d'analyses toujours plus poussées que ce soit en terme de limite de détection ou de quantification.

Aujourd'hui, l'impact sanitaire de la radioactivité dans l'environnement est basé sur un seuil correspondant à un niveau avéré de risque à court terme. Si la mesure est inférieure à ce seuil, cela veut dire qu'il n'y a pas d'impact immédiat. Pour les actinides anthropiques, il n'existe aujourd'hui aucune cartographie en France, et le risque est donc considéré nul. Cela est lié à la lourdeur/sensibilité des techniques/méthodes utilisées aujourd'hui.

Dans cette thèse, je m'intéresse à développer et améliorer des méthodes et techniques de mesure (détection et quantification) de l'Am et Pu pour disposer de données suffisantes pour mieux appréhender les effets potentiels, et notamment ceux attendus à long terme. Il s'agit de la mise au point de nouveaux protocoles d'analyses plus performants et permettant d'abaisser

les limites de détection et donc de pouvoir mieux caractériser l'impact historique et actuel des rejets radioactifs dans l'environnement et c'est dans ce sens que s'inscrit mon projet de thèse et l'intérêt qui va en découler.

Pour atteindre de très faibles limites de détection (à l'échelle de traces ou ultra-traces) de l'Am et du Pu, on utilise actuellement la spectrométrie de masse à plasma induit par haute fréquence et haute résolution (ICP-MS-HR) qui est une technique innovante d'analyse élémentaire permettant d'atteindre des limites de détection et de quantification très basses en un temps relativement court par rapports aux techniques classiques d'analyse.

Ce moyen analytique a été utilisé dans ce travail de thèse pour analyser les actinides (éléments transuraniens Am et Pu) existants à l'échelle d'ultra-trace (mBq/kg) dans des échantillons solides de l'environnement (sols, sédiments, etc...).

Ce travail de thèse est divisé en deux parties :

La première partie concerne la mesure de l'américium 241 (^{241}Am), un isotope radioactif d'origine anthropique, dans les sols et sédiments ($\sim 0,1$ Bq/kg). Ce travail est lié à un programme de surveillance radio-écologique de l'environnement à l'échelle des ultra-traces en collaboration avec le Service de Mesure et d'Analyse de la Radioactivité et des éléments Traces (SMART) du laboratoire Subatech. Le protocole utilisé actuellement regroupe une phase de lixiviation des échantillons en milieu acide (mise en solution de l'Am), une séparation de l'Am des autres espèces dissoutes *via* l'utilisation de trois colonnes de chromatographie ionique et une phase d'électrodéposition pour permettre la mesure de l'activité/concentration en spectrométrie alpha. Le protocole de mesure actuel est compliqué, très long (~ 1 mois), le rendement de mesure est faible, il peut fortement être impacté par des phénomènes de matrices propres à certains échantillons environnementaux. Enfin, sa complexité de mise en œuvre limite la faisabilité de la détection et de la quantification de cet élément existant à l'échelle de l'ultra-trace dans les sols et sédiments.

Les objectifs de cette partie sont donc :

- i. de simplifier la méthode tout en augmentant le rendement de séparation de l'Am en utilisant une seule colonne de chromatographie d'extraction contenant la résine DGA (N, N, N', N'-tétra-n-octyldiglycolamide),
- ii. de comprendre les mauvais résultats obtenus sur certain type d'échantillons, c'est-à-dire de trouver les différents éléments (interférents) qui peuvent perturber l'analyse.

- iii. de développer une autre méthode d'analyse *via* la spectrométrie de masse à plasma induit par haute fréquence et haute résolution (ICP-MS-HR) présent au laboratoire pour gagner en sensibilité (élimination de l'étape d'électrodéposition qui présente un faible rendement) et en temps (la durée de comptage en spectrométrie alpha après séparation est de 2 à 3 semaines à elle seule).

Dans la deuxième partie de cette thèse, je vais m'intéresser à l'analyse du ^{239}Pu dans divers échantillons environnementaux de types sols et sédiments en abordant à la fois la question de sa séparation des autres éléments (interférents) par sa désorption de la résine DGA et de sa détection et quantification par analyse ICP-MS-HR.

Enfin, la méthodologie développée a servi pour faire un état des lieux du contenu en Am et en Pu dans l'estuaire de la Loire en France.

CHAPITRE I : Etat de l'art

Table des matières

Introduction Générale.....	1
CHAPITRE I : Etat de l'art.....	4
Table des matières	4
Liste des figures.....	6
Liste des Tableaux	7
1. L'américium et le plutonium dans l'environnement.....	8
1.1. Origine naturelle.....	9
1.2. Origine artificielle	9
1.2.1. Les essais nucléaires dans le monde.....	9
1.2.2. Les émissions accidentelles d'Am et de Pu.....	10
1.2.3. Rejets d'installations nucléaires	11
2. Propriétés radioactives et physico-chimique de l'américium.....	13
2.1. Propriétés radioactives	13
2.2. Propriétés physico-chimique de l'américium.....	14
2.2.1. Structure électronique.....	14
2.2.2. Réactivité.....	15
2.2.3. Degrés d'oxydation en solution/couples d'oxydo-réduction.....	16
2.2.4. Spéciation en solution aqueuse.....	16
2.2.5. Spéciation en solution dans des conditions environnementales	17
3. Propriétés radioactives et physico-chimique du plutonium	18
3.1. Propriétés radioactives	19
3.2. Propriétés physico-chimiques.....	20
3.2.1. Structure électronique.....	20
3.2.2. Degrés d'oxydation en solution.....	20
3.2.3. Réactivité.....	20
3.2.4. Spéciation en solution aqueuse.....	21
3.2.5. Spéciation en solution dans des conditions environnementales	22
4. Comportement de l'Am et du Pu dans les sols et sédiments.....	23
4.1. Définition du sol et du sédiment.....	23
4.2. Comportement de l'Am dans les sédiments et sols	23

4.3.	Comportement du Pu dans les sédiments et sols	24
4.4.	Analyse de Pu et d'Am dans les matrices environnementales	25
4.4.1.	Types de matrices environnementales	25
4.4.2.	Méthode de Prélèvement	25
5.	Les principales méthodes de minéralisation des sols et sédiments	26
5.1.	Digestion par voie sec : Fusion alcaline	26
5.2.	Digestion par voie humide.....	28
5.2.1.	Minéralisation par micro-onde	28
5.2.2.	Lixiviation à reflux	29
6.	Séparation de l'Am et le Pu.....	30
6.1.	Méthode de co-précipitation.....	30
6.2.	Méthode d'échange anionique.....	31
6.3.	Séparation liquide/liquide.....	33
6.4.	Méthode d'extraction chromatographique.....	34
7.	Quantification de l'Am et du Pu	37
7.1.	Méthodes basées sur les propriétés de désintégration des radio-nucléides	37
7.1.1.	Spectrométrie alpha.....	37
7.1.2.	Scintillation liquide	38
7.2.	Méthodes basées sur les propriétés atomiques	39
7.2.1.	Les différents types de spectrométrie de masse.....	39
7.2.2.	Spectrométrie de masse par accélérateur (AMS)	40
7.2.3.	La spectrométrie de masse couplée à une source à thermo-ionisation (TIMS).....	40
7.2.4.	La spectrométrie de masse à ionisation résonnante (RIMS)	41
7.2.5.	La spectrométrie de masse couplée à une source à plasma (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : ICP-MS).....	42
7.2.6.	Avantages et inconvénients	50
8.	Conclusion.....	51
9.	Références bibliographiques	52
10.	Annexes	65
10.1.	Les méthodes d'étalonnage par ICP-MS	65

Liste des figures

FIGURE I. 1 : REACTIONS DE FORMATIONS DES ACTINIDES (DUFFA, 2001).	8
FIGURE I. 2 : COMPARAISON DES QUANTITES D'AM ET DE PU PRODUITES ANNUELLEMENT ET DU STOCK NATUREL MONDIAL (BEAUVY, 1996).....	9
FIGURE I. 3 : SCHEMATISATION DES DIFFERENTES ETAPES DU RETRAITEMENT DU COMBUSTIBLE IRRADIE (DUFFA, 2001 ; DUPON, 2010).	12
FIGURE I. 4 : EXTRAIT DU TABLEAU PERIODIQUE.....	13
FIGURE I. 5 : DIAGRAMME DE POURBAIX DE L'AMERICIUM A T = 25°C, P = 1 ATM DANS L'EAU PURE (VITORGE, 1999).....	17
FIGURE I. 6 : DIAGRAMME E-PH DE L'AMERICIUM A T = 25°C ET P = 1 ATM DANS L'EAU EN MILIEU NON COMPLEXANT (LE PARALLELOGRAMME REPRESENTE LE DOMAINE DES EAUX NATURELLES).....	18
FIGURE I. 7 : RAYONS IONIQUES DES ACTINIDES A DIFFERENTS DEGRES D'OXYDATION (NOCTON, 2010 ; MOISY <i>ET AL.</i> , 2008).....	21
FIGURE I. 8 : DIAGRAMME DE POURBAIX DU PLUTONIUM A T = 25°C, P = 1 ATM DANS L'EAU (VITORGE, 1999).....	22
FIGURE I. 9 : DIAGRAMME E-PH DU PLUTONIUM A T = 25°C ET P = 1 ATM DANS L'EAU EN MILIEU NON COMPLEXANT (LE PARALLELOGRAMME REPRESENTE LE DOMAINE DES EAUX NATURELLES).....	23
FIGURE I. 10 : EXEMPLE DE PRELEVEMENT D'UN ECHANTILLON DE SOL CULTIVE AVEC UNE TARIERE (VIOLETT ET AL, 2015).	25
FIGURE I. 11 : EXEMPLE DE PRELEVEMENT D'UN ECHANTILLON DE SEDIMENT AVEC UNE PELLE A MANCHE TELESCOPIQUE.....	26
FIGURE I. 12 : APPAREIL DE FUSION M 4 (CLAISSE, FICHE PRODUIT).	28
FIGURE I. 13 : MULTIWAVE 3000 (ANTON PAAR, FICHE PRODUIT).....	29
FIGURE I. 14 : FORMULE DU POLYMERE STYRENE-DIVINYLBENZENE.	32
FIGURE I. 15 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN ICP-MS QUADRIPOLAIRE DE TYPE X SERIES 2 (THERMO FISHER SCIENTIFIC).	43
FIGURE I. 16 : EXEMPLE D'UN SPECTRE CORRESPONDANT A L'ANALYSE DE DEUX FRACTIONS D'U PAR ICP-SF-MS (NYGREN, 2006).....	46
FIGURE I. 17 : ELEMENT XR DU LABORATOIRE SUBATECH.....	49
FIGURE I. 18 : LE SYSTEME D'INTRODUCTION APEX-Q COMBINE A UNE MEMBRANE DE DESOLVATATION (ACM).....	50
FIGURE I. 19 : DROITE D'ETALONNAGE EXTERNE.....	65
FIGURE I. 20 : DROITE D'ETALONNAGE PAR AJOUTS DOSES	66

Liste des Tableaux

TABLEAU I. 1 : PRODUCTION TOTALE DE PU PAR LES ESSAIS ATMOSPHERIQUES (UNSCEAR, 1982).	9
TABLEAU I. 2 : CARACTERISTIQUES RADIOACTIVES DES PRINCIPAUX ISOTOPES DE L'AMERICIUM (BE <i>ET AL.</i> , 2003).	14
TABLEAU I. 3 : CONFIGURATION ELECTRONIQUE DES ACTINIDES A L'ETAT FONDAMENTAL (M^0) ET M^{3+}	15
TABLEAU I. 4 : ÉTATS D'OXYDATION DES ACTINIDES (AM) EN SOLUTION AQUEUSE. LES CHIFFRES EN GRAS INDIQUENT LES ELEMENTS LES PLUS STABLES, ET LES CHIFFRES ENTRE PARENTHESES INDIQUENT LES ETATS MAL CARACTERISES.	16
TABLEAU I. 5 : ISOTOPES EMETTEURS ALPHA DU PLUTONIUM A PERIODE SUPERIEURE A 1 AN (IAEA).	19
TABLEAU I. 6 : COEFFICIENTS MOYENS DE DISTRIBUTION KD DU PU ET DE L'AM EN CONDITIONS OXYDANTES DANS LES MILIEUX AQUATIQUES. VALEURS PROPOSEES PAR L'AGENCE INTERNATIONALE DE L'ENERGIE ATOMIQUE (IAEA, 1994).	24
TABLEAU I. 7 : FONDANTS, CREUSETS ET ECHANTILLONS ADAPTES.	27
TABLEAU I. 8 : TABLEAU COMPARATIF DES DIFFERENTS TYPES SPECTROMETRIE DE MASSE (ANSOBORLO <i>ET AL.</i> , 2012).	51

Ce chapitre expose la problématique du sujet de thèse en explorant la plupart des travaux publiés dans le domaine. Il est composé de quatre parties. Dans la première, la présentation de l'américium et le plutonium sera exposée. Dans la seconde, leurs comportements dans les sols et sédiments seront décrits. Un troisième volet traitera les différentes méthodes de minéralisation des sols et sédiments. Enfin, les différentes techniques de quantification de l'américium et le plutonium seront détaillés.

1. L'américium et le plutonium dans l'environnement

L'américium (Am) et le plutonium (Pu) sont des radioéléments transuraniens appartenant à la famille des actinides. Les isotopes ^{239}Pu et ^{241}Am sur lesquels porte cette étude sont des émetteurs alpha à vie longue créés par fission nucléaire (Figure I.1).

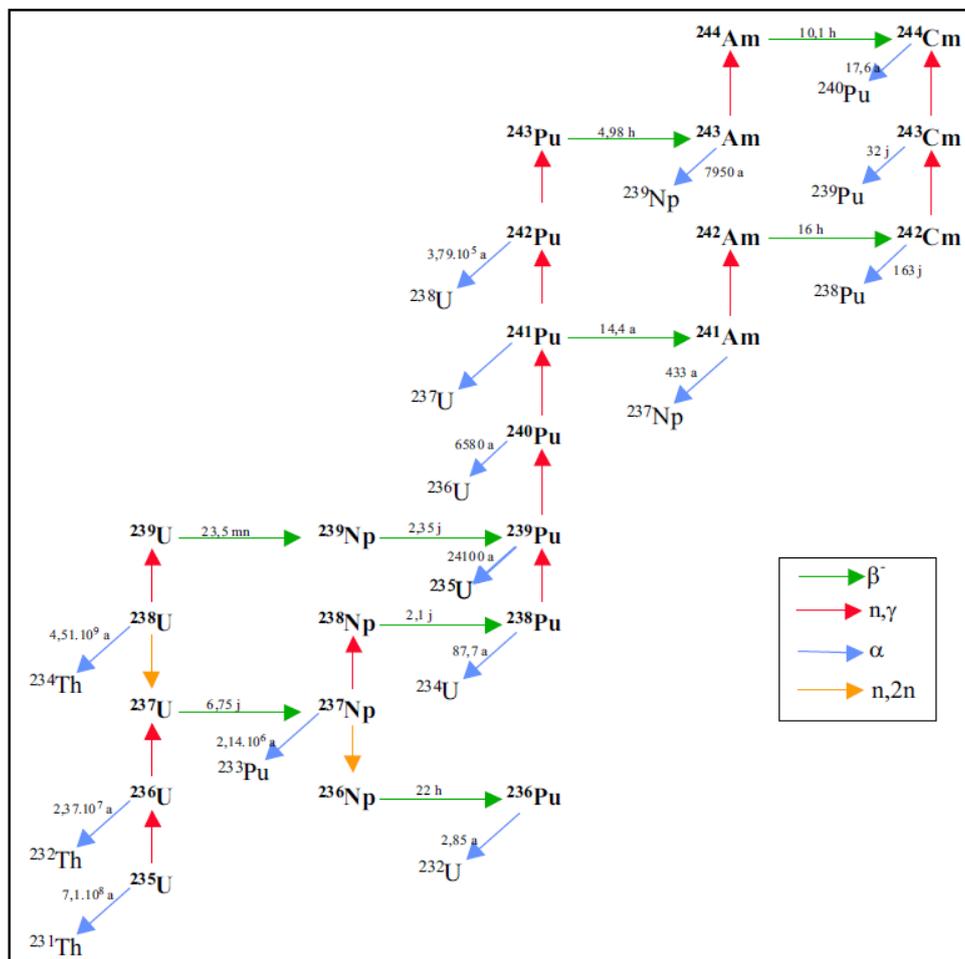


Figure I. 1 : Réactions de formations des actinides (Duffa, 2001).

1.1. Origine naturelle

L'Am et le Pu n'existent pratiquement pas à l'état naturel. Cependant, ils étaient produits artificiellement comme présenté ci-dessous. Les quantités de ^{239}Pu d'origine naturelle présentes dans l'écorce terrestre sont extrêmement faibles par rapport aux quantités produites artificiellement (figure I.2).

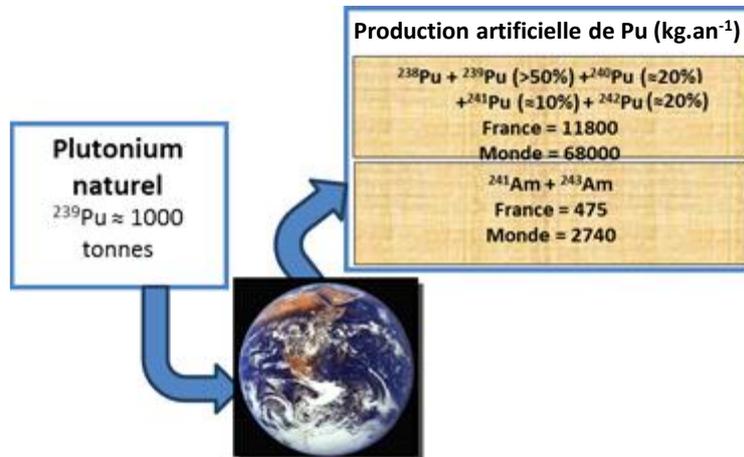


Figure I. 2 : Comparaison des quantités d'Am et de Pu produites annuellement et du stock naturel mondial (Beauvy, 1996).

1.2. Origine artificielle

1.2.1. Les essais nucléaires dans le monde

La source mondiale la plus importante de plutonium a été les essais nucléaires atmosphériques principalement par l'URSS, les Etats-Unis et dans une moindre mesure par la Grande-Bretagne, la France et la Chine dans les années 1950-1960 (UNSCEAR 2000).

Le total des activités libérées au cours des essais d'armes nucléaires a été estimé à $6,52 \times 10^{15}$ Bq de ^{239}Pu , $4,35 \times 10^{15}$ Bq de ^{240}Pu et $1,42 \times 10^{17}$ Bq de ^{241}Pu (UNSCEAR, 2000). Le Tableau I.1 indique les activités totales de Pu libérées dans l'atmosphère durant toute cette période.

Tableau I. 1 : Production totale de Pu par les essais atmosphériques (UNSCEAR, 1982).

Isotope	Production ($\times 10^{15}$ Bq)
^{238}Pu	0,33
^{239}Pu	7,8
^{240}Pu	5,2
^{241}Pu	170

Les essais nucléaires souterrains près de la surface du sol sont des sources de contamination importante en plutonium au niveau des sites d'essais nucléaires comme Semipalatinsk, Bikini et Enewetak. En 1964, un satellite avec une source d'alimentation radio-isotopique SNAP-9A a été détruit sur le Mozambique entraînant la propagation de $6,3 \times 10^{14}$ Bq de ^{238}Pu globalement dans l'atmosphère.

L' ^{241}Am , ($T_{1/2} = 432$ a), est entraîné dans l'environnement soit sous forme d'un rejet direct, ou, issu de la désintégration du ^{241}Pu ($T_{1/2} = 14,4$ années). Les essais d'armes nucléaires ont occasionné la production de $1,2 \times 10^{16}$ Bq d' ^{241}Am par la désintégration du ^{241}Pu original présent dans les essais nucléaires (Allard *et al.*, 1984), mais il y avait aussi une petite quantité de dépôt direct d' ^{241}Am .

1.2.2. Les émissions accidentelles d'Am et de Pu

L'accident du réacteur de Tchernobyl en 1986 est une source importante de contamination locale et globale en plutonium, libérant dans l'environnement $3,5 \times 10^{13}$ Bq de ^{238}Pu , 3×10^{13} Bq de ^{239}Pu , $4,2 \times 10^{13}$ Bq de ^{240}Pu et $\sim 6 \times 10^{15}$ Bq de ^{241}Pu (UNSCEAR, 2000).

L'accident du satellite de navigation américain équipé d'un générateur auxiliaire SNAP-9A (System for Nuclear Auxiliary Power Generator) en avril 1964 lors de sa rentrée dans l'atmosphère à 46 km au-dessus de l'océan indien, libérant ainsi 560 TBq de ^{238}Pu sous forme de particules submicrométriques d'oxyde, soit une activité en ^{238}Pu presque le double à celle due à l'ensemble des essais militaires (DeBertoli *et al.*, 1969).

Les accidents majeurs mettant en jeu du plutonium avant 1980, rappelés par Harley en 1980, sont des sources locales importantes en plutonium. Ces accidents, par ordre chronologiques, sont :

- En 1966, l'accident d'un avion bombardier américain transportant des charges nucléaires à Palomares en Espagne, contaminant 226 ha (Garcia-Olivares *et al.*, 1997 ; Iranzo *et al.* 1987).
- En 1968, l'accident de Thulé, où un autre avion américain s'est écrasé au Groenland (Dahlgaard *et al.*, 2001).
- En 1969, l'incendie ayant eu lieu au laboratoire national de Rocky Flats (USA).

Les rapports isotopiques de Pu donnent des informations sur l'origine du plutonium, parce que chaque évènement nucléaire a une composition isotopique particulière (unique). Par conséquent, les rapports isotopiques peuvent agir comme des empreintes digitales dans la détection des sources de contamination de plutonium : $^{238}\text{Pu} / ^{239} + ^{240}\text{Pu}$ pour le plutonium de qualité militaire, les essais nucléaires (avant 1964 et accident SNAP-9A), les rejets de combustible nucléaire usines de retraitement et les retombées de Tchernobyl sont environ 0,014 ; 0,026 ; 0,25 et 0,47, respectivement (Holm *et al.*, 1992). Cependant, ces rapports isotopiques sont aujourd'hui tellement semblables, qu'il est difficile de reconnaître une source de plutonium en utilisant ce rapport d'activité, même si elle est encore une méthode utile pour distinguer les influences des essais d'armes nucléaires et les retombées de Tchernobyl. Le rapport isotopique massique $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ mesuré par ICP-MS/ICP-MS-HR est un meilleur outil pour identifier l'origine du plutonium des retombées mondiales ou de plutonium de qualité militaire, puisque ce rapport est clairement différent pour le plutonium des essais nucléaires (~0,18) et le Pu de qualité militaire (environ 0,05) (Warneke *et al.*, 2002).

Une quantité totale de $4,8 \times 10^{12}$ Bq d' ^{241}Am a été libéré dans l'accident de Tchernobyl (Kashparov *et al.*, 2003) et une quantité de 6×10^{15} Bq est libéré par la désintégration de ^{241}Pu issue de Tchernobyl (UNSCEAR, 2000).

En raison de la désintégration constante du ^{241}Pu en ^{241}Am , la teneur en ^{241}Am dans l'environnement ne cesse d'augmenter et cette teneur sera plus importante par rapport à celle du $^{239,240}\text{Pu}$ dans l'avenir.

1.2.3. Rejets d'installations nucléaires

L'industrie nucléaire est l'une des origines artificielles de la présence des éléments émetteurs alpha dans l'environnement.

En France, les centrales de production d'électricité d'EDF n'ont pas l'autorisation pour rejeter leurs déchets dans l'environnement. Toutefois, ces déchets font l'objet d'un retraitement par des installations dédiées à cet effet selon les procédés indiqués sur la figure I.3. Cette opération consiste à séparer l'uranium et le plutonium pour être recyclés ensuite. Les effluents gazeux et liquides générés de cette opération sont à leurs tours traités et une faible partie est rejetée dans l'environnement à des conditions et des limites règlementées. A titre d'exemple, les rejets de ^{241}Am dans les milieux marins étaient de $3,5 \times 10^9$ Bq en 1999 pour l'usine de

retraitement de la Hague et de 5×10^{10} Bq en 1997 pour l'usine de Sellafield. Les rejets gazeux sont très inférieurs (d'un facteur 10000 au moins) (Bruneau, 1999).

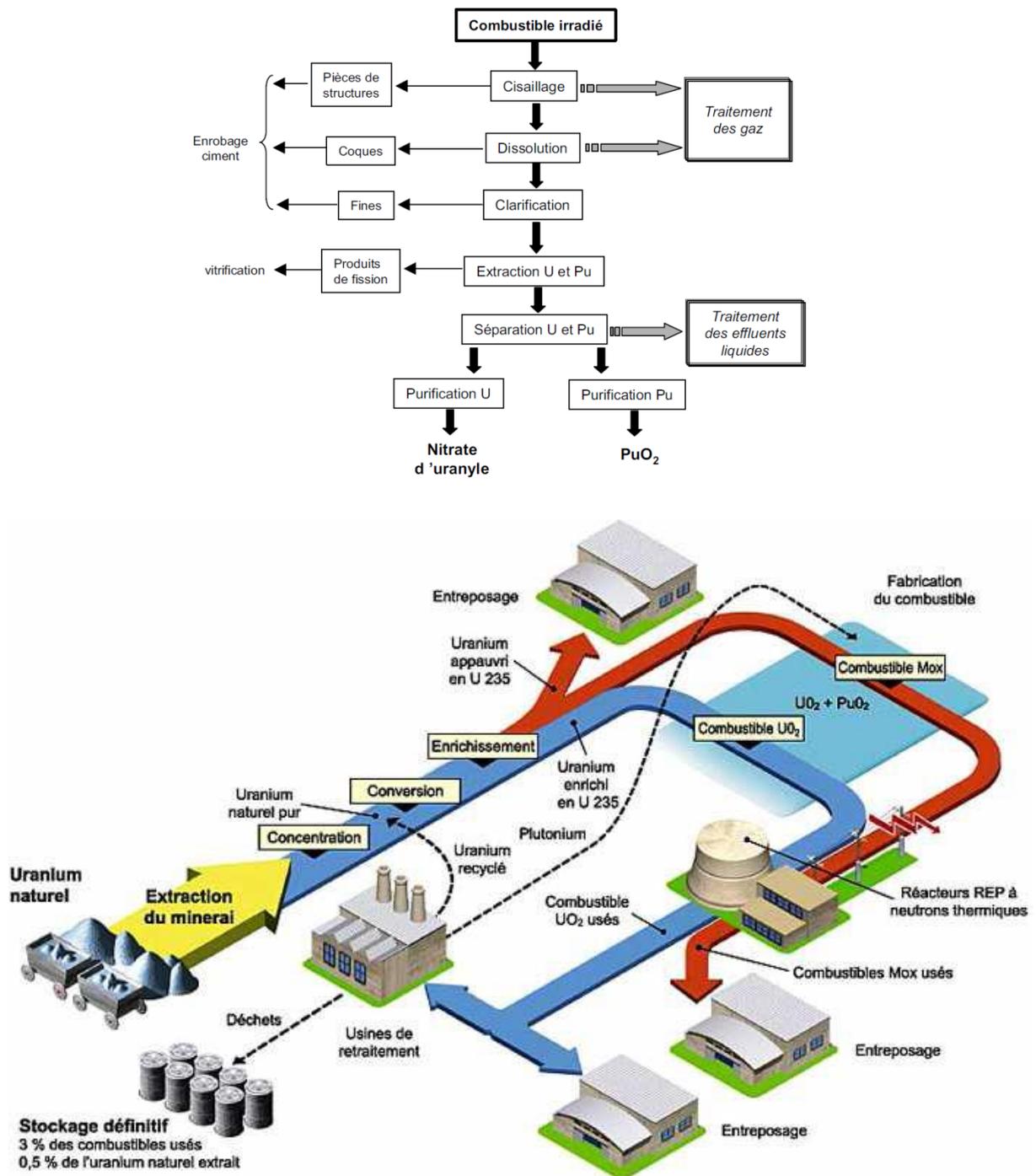


Figure I. 3 : Schématisation des différentes étapes du retraitement du combustible irradié (Duffa, 2001 ; Dupon, 2010).

2. Propriétés radioactives et physico-chimique de l'américium

Dans la classification périodique, le radioélément américium Am, de numéro atomique $Z=95$ et de masse atomique $241,06 \text{ g.mol}^{-1}$, se situe dans le groupe des actinides entre le plutonium (Pu) et le curium (Cm) (Figure I.4). Cet élément radioactif a été nommé en référence au continent américain, par analogie à l'euporium, élément de la famille des lanthanides dont il est l'homologue chimique. Tout comme les autres éléments plus lourds que l'uranium, il a été découvert relativement récemment. Le développement de la physique nucléaire expérimentale dans les années 1940 a permis de le synthétiser artificiellement par Glenn T. Seaborg à l'université de Berkeley en Californie (Katz *et al.*, 1986).

Lanthanides															
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
138.91	140.12	140.91	144.24	(145)	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97	
6	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	LANTHANE	CÉRIUM	PRASÉODYME	NÉODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPYUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTÉRIUM	LUTÉTIUM

Actinides															
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
(227)	232.04	231.04	238.03	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(262)	
7	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMÉRICIUM	CURIUM	BERKÉLIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDELÉVIUM	NOBÉLIUM	LAWRENCIUM

Figure I. 4 : Extrait du tableau périodique.

2.1. Propriétés radioactives

Dans la nature, l'Am possède plusieurs isotopes de masse 234 à 247 dont les plus prépondérants sont l' $^{242m}\text{Am}^{(*)}$, l' ^{241}Am , et l' ^{243}Am , ces derniers ont des demi-vies de 141, 432,6 et 7370 ans respectivement, contre moins d'un jour pour les autres isotopes (Katz *et al.*, 1986). Les caractéristiques radioactives des principaux isotopes de l'américium sont figurées dans le tableau I.2.

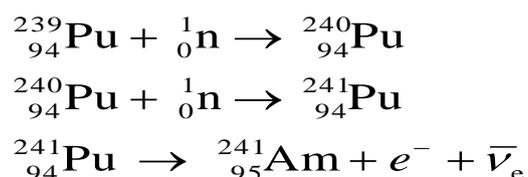
*.m pour métastable

Tableau I. 2 : Caractéristiques radioactives des principaux isotopes de l'américium (Bé *et al.*, 2003).

Isotope	Période radioactive	Emission	Radiations principales (MeV)
^{241}Am	$432,6 \pm 0,6$ ans	α	5,486 (84,0%)
			5,443 (13,1%)
			5,388 (1,6%)
^{242}Am	$16,02 \pm 0,02$ h	γ	0.059 (35,7%)
		β^-	0,667
		γ	0,042 faible
^{243}Am	7370 ± 20 ans	α	5,277 (88,0%)
			5,234 (10,6%)

Parmi les trois isotopes d'Am cités ci-dessus, seul l' ^{241}Am existe en quantité suffisante (relativement majoritaire) dans l'environnement pour être étudié ici (Lehto *et al.*, 2011).

L' ^{241}Am sur lequel porte cette étude est un émetteur alpha à vie relativement longue provient de la capture successive des neutrons par des isotopes du plutonium (Schulz *et al.*, 1986) lors des réactions de la fission nucléaire dans un réacteur nucléaire (Figure I.4) :



L' ^{241}Am est en augmentation constante. Ceci est dû au fait que la réaction par décroissance β^- du ^{241}Pu est plus rapide comparé à sa décroissance radioactive α en ^{237}Np (US DOE, 2000).

2.2. Propriétés physico-chimique de l'américium

2.2.1. Structure électronique

Le radioélément Am est le septième membre de la famille des actinides constituée d'éléments de transition interne correspondant au remplissage de la sous-couche $5f$ (Tableau I.3). Ces

éléments sont considérés comme une famille analogue à celle des lanthanides, éléments de transition interne correspondant au remplissage de la sous-couche $4f$.

Tableau I. 3 : Configuration électronique des actinides à l'état fondamental (M^0) et M^{3+} .

Z	Actinide	M^0	M^{3+}
89	Actinium	$6d^17s^2$	$6d^0$
90	Thorium	$5f^16d^17s^2$	$4f^1$
91	Protactinium	$5f^37s^2$	$4f^2$
92	Uranium	$5f^47s^2$	$4f^3$
93	Neptunium	$5f^57s^2$	$4f^4$
94	Plutonium	$5f^67s^2$	$4f^5$
95	Américium	$5f^77s^2$	$4f^6$
96	Curium	$5f^76d^17s^2$	$4f^7$
97	Berkélium	$5f^97s^2$	$4f^8$
98	Californium	$5f^{10}7s^2$	$4f^9$
99	Ensteinium	$5f^{11}7s^2$	$4f^{10}$
100	Fermium	$5f^{12}7s^2$	$4f^{11}$
101	Mendélévium	$5f^{13}7s^2$	$4f^{12}$
102	Nobélium	$5f^{14}7s^2$	$4f^{13}$
103	Lawerencium	$5f^{14}6d^17s^2$	$4f^{14}$
		$5f^{14}7s^27p^1$	$4f^{14}$

2.2.2. Réactivité

2.2.2.1. Nombre de coordination

Les nombres de coordination pour les ions d'actinides y compris l'américium sont généralement entre 3 et 12 selon le degré d'oxydation. La chimie de coordination des degrés d'oxydation +III et +IV fait apparaître des polyèdres de coordination autour de 9, pouvant bien souvent s'apparenter à des prismes capés, antiprismes ou encore dodécaèdre trigonaux. Les nombres de coordination pour les ions d'actinyles (degré d'oxydation +V et +VI) sont souvent compris entre 5+2 et 6+2, c'est-à-dire sous la forme d'une bipyramide penta ou hexagonale.

2.2.2.2. Rayon ionique

Le rayon d'un ion est un paramètre fondamental influant sur les différentes propriétés et dépend de l'état de cet ion (degré d'oxydation, nombre de coordination, etc...). Les valeurs des rayons ioniques sont déterminées selon David pour la série des actinides y compris l'américium (Moseley, 1975).

Le rayon ionique de l'américium varie entre 0,8 Å et 1,2 Å selon le degré d'oxydation sur lequel se trouve l'américium (figure I.7) (Nocton, 2010).

2.2.3. Degrés d'oxydation en solution/couples d'oxydo-réduction

L'Am possède une plus grande diversité d'états d'oxydation qui s'échelonnent de +II à +VII. Ce phénomène peut être attribué aux énergies proches des niveaux électroniques $5f$, $6d$ et $7s$, qui rendent possible une interpénétration entre ces niveaux énergétiques et une plus grande aptitude à l'ionisation. En effet, une compétition entre les configurations électroniques $5f^{n-1}7s^2$ et $5f^n 6d^1 7s^2$ 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. Pour l'américium, les électrons $5f$ sont plus localisés et le degré d'oxydation +III est le plus stable (Tableau I.4).

Tableau I. 4 : États d'oxydation des actinides (Am) en solution aqueuse. Les chiffres en gras indiquent les éléments les plus stables, et les chiffres entre parenthèses indiquent les états mal caractérisés.

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
						(2)			(2)	(2)	2	2	2	
3	(3)	(3)	3	3	3	3	3	3						
	4	4	4	4	4	4	4	4	(4)					
		5	5	5	5	5								
			6	6	6	6								
				7	7	(7)								

Le potentiel d'oxydo-réduction du couple Am(IV)/Am(III) est très élevé (de l'ordre de 2,34 V/ENH), ce qui rend l'américium très instable au degré d'oxydation +IV. Cette instabilité conduit par dismutation à la formation de l'Am(III) et Am(V). L'américium au degré d'oxydation +V étant également instable, il se dismute pour former Am(VI) et Am(IV). Dans le cas particulier de l'américium, il faut préciser que l'auto-absorption des radiations alpha, suite à la décroissance radioactive, conduit à la réduction des hauts degrés d'oxydation (+VI et +V) au bénéfice de l'Am(III). Compte tenu de la grande instabilité des ions AmO_2^+ (V) et AmO_2^{2+} (VI), seul l'ion Am^{3+} (III) est donc retenu (Silva *et al.*, 1995). Il constitue l'état d'oxydation de l'espèce de base de l'américium présent dans la base de données.

2.2.4. Spéciation en solution aqueuse

La spéciation chimique d'un élément correspond aux formes chimiques dans lesquelles il se trouve suivant son environnement. Elle dépend des caractéristiques intrinsèques de l'élément (état d'oxydation, constantes de complexation) mais également de celles du milieu (pH, présence d'autres ions, etc..).

L'américium est un élément transurannique. Sa forme la plus stable est Am (III). Il est stable en solution sous forme Am^{3+} et se comporte chimiquement comme un cation Am^{3+} ressemblant ainsi aux lanthanides trivalents (Cotton, 1991).

Cependant, l'américium présente d'autres valences qui peuvent être utilisées pour effectuer les séparations. Les états d'oxydation de l'américium sont 3, 4, 5 et 6 (Tableau I.4). Parmi ces dernières, les états d'oxydation 3, 5 et 6 sont présents dans la phase aqueuse accompagnés de la formation des ions de l'américium suivants : Am^{3+} , AmO^{2+} , AmO_2^{2+} comme le montre le diagramme de Pourbaix (Figure I.5) (Vitorge, 1999).

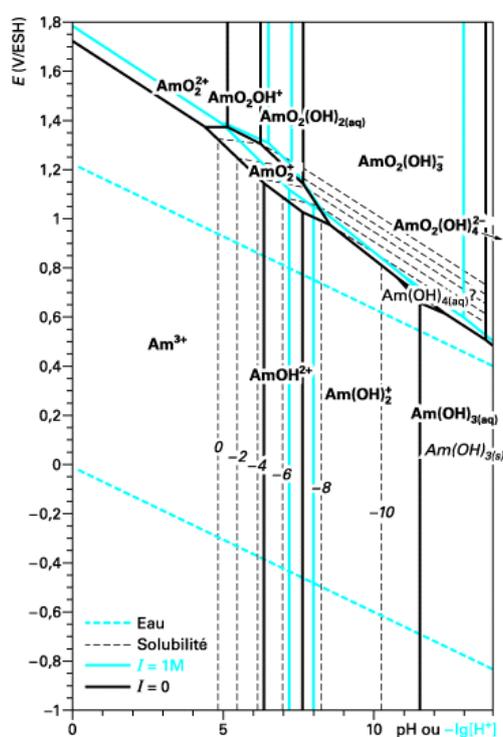


Figure I. 5 : Diagramme de Pourbaix de l'américium à T = 25°C, P = 1 atm dans l'eau pure (Vitorge, 1999).

2.2.5. Spéciation en solution dans des conditions environnementales

L' ^{241}Am est un actinide dont le comportement chimique comme cation M^{3+} se rapproche à celui des lanthanides (Cotton, 1991). Les états de valence III à VI existent mais la chimie de l'américium en milieu naturel est simple relativement au plutonium puisqu'il n'y est présent que sous une seule forme trivalente Am(III) (Figure I. 6). En général, l'américium se trouve mélangé avec l'uranium (U), le thorium (Th), le Strontium (Sr) et d'autres radioéléments transuranniens tels que : le plutonium (Pu), le curium (Cm), le neptunium (Np) et certains minéraux le magnésium (Mg), l'aluminium (Al), le fer (Fe) et le calcium (Ca). Les principaux

ligands naturels sont les hydroxydes et les carbonates, ainsi que les substances humiques (Moulin *et al.*, 1988 ; Choppin and Stout, 1989 ; Caceci, 1990).

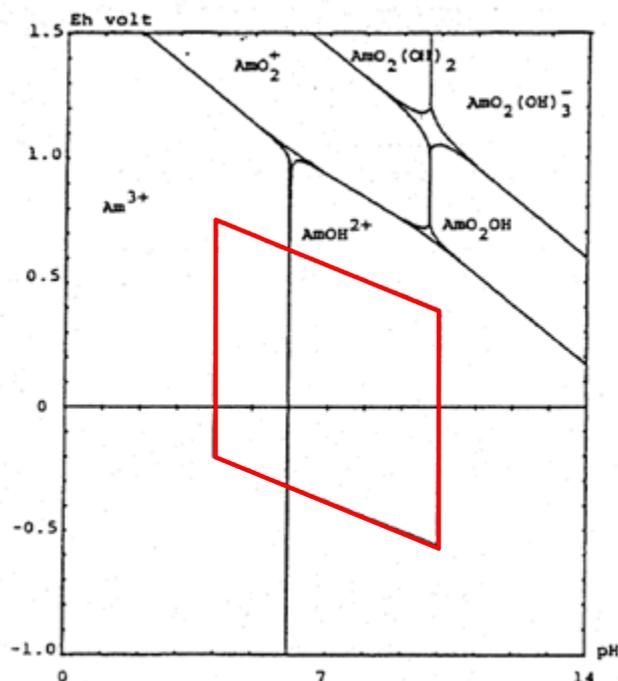
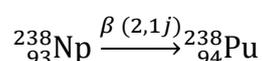


Figure I. 6 : Diagramme E-pH de l'américium à T = 25°C et P = 1 atm dans l'eau en milieu non complexant (Le parallélogramme représente le domaine des eaux naturelles).

3. Propriétés radioactives et physico-chimique du plutonium

Le plutonium (Pu) de numéro atomique $Z = 94$ est un radioélément transuranien dont 20 isotopes ($A = 228$ à 247) ont été identifiés. Le plutonium a été découvert aux États-Unis en 1940, par Glenn Seaborg, Edwin McMillan, Joseph William Kennedy et Arthur Wahl. Ces derniers en travaillant sur le projet Manhattan le découvrirent en bombardant des atomes d'uranium (^{238}U) à l'aide de deutéron (Weigel *et al.*, 1986) :



Le ^{239}Pu , fut découvert en 1941 (Madic, 1995). Dès lors, les recherches dans les domaines de la physique et de la chimie du plutonium ont été intenses afin de pouvoir contrôler au mieux ses potentialités pour l'énergie nucléaire. Il fut le constituant de la bombe qui détruisit Nagasaki en 1945, il est considéré comme un élément proliférant par l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) et son utilisation est particulièrement surveillée.

Le plutonium existe dans l'environnement à l'échelle de trace ou ultra-traces (5 à 2000 mBq.Kg⁻¹) tout dépend les endroits. Sa présence dans l'environnement est dûe essentiellement à des essais nucléaires ou des accidents comme il a été mentionné dans les pages précédentes de ce chapitre. Il est utilisé aussi dans le combustible Mox des centrales nucléaires sous forme d'un mélange avec l'uranium (U-Pu).

3.1. Propriétés radioactives

Le plutonium est un métal très radioactif (selon la composition isotopique, les isotopes 238 et 241 étant de très loin beaucoup plus radioactifs que l'isotope 239). Il y a 15 isotopes connus. Les sept (7) isotopes à vie les plus longues, c'est-à-dire avec des demi-vies supérieures à l'année sont montrés dans le tableau I.6. Ces isotopes sont principalement des émetteurs alpha et seul le ²⁴¹Pu (T_{1/2} = 14,4 ans) est majoritairement un émetteur bêta et ne sera pas donc mentionné.

Parmi les émetteurs alpha à vie longue mentionnés dans le tableau I.5, les isotopes 238, 239 et 240 ont été les plus largement répandus dans l'environnement et ils figurent parmi les radioéléments les plus radiotoxiques (Duffa, 2001). Les isotopes 236, 242 et 244 peuvent être utilisés comme traceurs chimiques pour la quantification de Pu, mais parmi ces trois le plus utilisé est le ²⁴²Pu du faite de sa facilité relative de mise en œuvre (Lehto *et al.*, 2011).

Le ²³⁹Pu est le plus abondant et il est, généralement, associé au ²⁴⁰Pu, car leur mesure par spectrométrie alpha ne permet pas de différencier leurs spectres d'émission (5,16 Mev et 5,17 Mev respectivement). Néanmoins, ils peuvent être quantifiés séparément grâce à l'utilisation des techniques qui reposent sur les propriétés atomiques (Lehto *et al.*, 2011).

Tableau I. 5 : Isotopes émetteurs alpha du plutonium à période supérieure à 1 an (IAEA).

Isotope	Masse atomique (uma)	Période (années)	Activité spécifique (Bq.g ⁻¹)	Décroissance (%)	Emissions principales/ Intensité relative	Emissions secondaires/ Intensité relative
²³⁶ Pu	236,046058109	2,858	1,96.10 ¹³	α : 100 %	α : 5767,53 keV/69,1 % α : 5720,80 keV/30,8 %	X : 13,60 keV/11,2 % e ⁻ : 25,813 keV/22,2 % e ⁻ : 9,890 keV/11,2 %
²³⁸ Pu	238,049560111	87,7	6,33.10 ¹¹	α : 100 %	α : 5499,03 keV/70,91 % α : 5456,3 keV/28,98 %	X : 13,60 keV /10,2 % e ⁻ : 21,7406 keV/20,4 % e ⁻ : 9,890 keV/10,2 %
²³⁹ Pu	239,052163591	24110	2,29.10 ⁹	α : 100 %	α : 5156,59 keV/70,77 % α : 5144,3 keV/17,11 %	X : 13,60 keV/3,18 % e ⁻ : 29,8666 keV/6,27 %
²⁴⁰ Pu	240,0053813750	6561	8,38.10 ⁹	α : 100 %	α : 5168,17 keV/72,80 % α : 5123,68 keV/27,10 %	X : 13,60 keV/9,6 % e ⁻ : 23,4866 keV/19,2 %
²⁴² Pu	242,058742809	3,75.10 ⁵	1,46.10 ⁸	α : 100 %	α : 4902,2 keV/76,49 % α : 4858,1 keV/23,48 %	X : 13,60 keV/8,5 % e ⁻ : 23,158 keV/16,9 %
²⁴⁴ Pu	244,064205260	8,00.10 ⁷	6,65.10 ⁵	α : 99,879(4) % Fission spontanée : 0,124(4) %	α : 4546 keV/80,5 % α : 4546 keV/19,4 %	γ : 44 keV/0,029 % e ⁻ : 22,2 keV/11,4 %

3.2. Propriétés physico-chimiques

3.2.1. Structure électronique

Le radioélément plutonium, Pu est le 94^{ème} élément de la classification périodique des éléments, sixième membre de la famille des actinides constituée d'éléments correspondant au remplissage de la sous-couche 5f (Tableau I.3).

3.2.2. Degrés d'oxydation en solution

Comme l'américium et tous les autres actinides, le plutonium peut exister sous plusieurs degrés d'oxydation, il peut exister sous cinq états d'oxydation : Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI), Pu(VII) (tableau I.4). L'état d'oxydation (IV) est généralement le plus stable. En revanche, l'état d'oxydation (VII) n'existe qu'en solution alcaline car il est peu stable en solution et nécessite un milieu très fortement basique et oxydant. Le Pu(V) n'est stable qu'en solution acide de $\text{pH} \geq 2$. A plus faible pH, il se dismute rapidement en donnant les états (IV) et (VI). La répartition des états de valence du plutonium n'est à priori pas stable en solution (Billon, 1980) à cause des effets cumulés de la dismutation de Pu (IV) et Pu (V), de l'autoréduction qui dépend de la composition isotopique et de systèmes oxydoréducteurs agissant sur Pu(III) ou sur Pu(VI).

En pratique, l'état de valence doit être fixé au moyen d'un réactif oxydant et/ou réducteur ou par une réaction électrochimique.

3.2.3. Réactivité

3.2.3.1. Nombre de coordination

Les nombres de coordination (coordinence) des ions plutonium observés dans les composés solides varient entre 3 et 12, selon le degré d'oxydation et les ligands impliqués (Moseley, 1975).

Les structures 8 et 9 coordonnées sont les plus courantes pour les complexes en solution aqueuse et semblent l'être également dans les solvants non aqueux.

3.2.3.2. Rayon ionique

Le rayon ionique est un paramètre fondamental influant sur ses propriétés et dépendant de l'état de cet ion (degré d'oxydation, nombre de coordination, etc...). Les valeurs des rayons ioniques ont été déterminées par Moseley (Moseley, 1975). Le rayon ionique du plutonium varie entre 0,8 Å et 1,2 Å selon le degré d'oxydation dans lequel se trouve le plutonium (figure I.7) (Nocton, 2010). La figure I.7 démontre que les actinides ayant le même degré

d'oxydation possèdent des rayons ioniques très proches et sont donc analogues chimiquement (sauf Pa (V)). Cette analogie risque de créer des interférences et des compétitions entre les différents éléments lors de séparation chimique notamment pour Pu(III) et Am(III) (Moisy *et al.*, 2008).

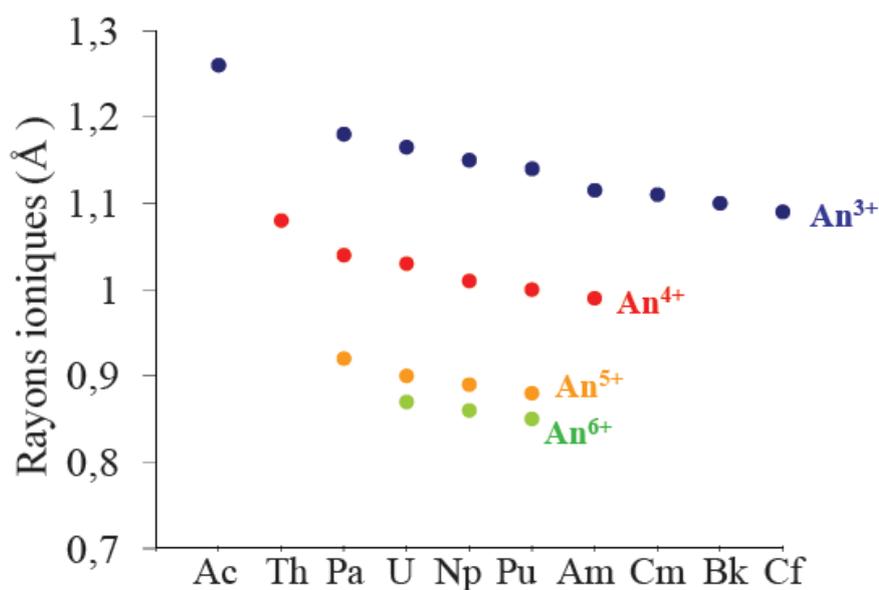


Figure I. 7 : Rayons ioniques des actinides à différents degrés d'oxydation (Nocton, 2010 ; Moisy *et al.*, 2008).

3.2.4. Spéciation en solution aqueuse

Le diagramme potentiel-pH (Figure I.8) montre les différentes espèces stables de plutonium en solution aqueuse. On peut noter que le Pu(III) (zone B) et (Pu(VI) (zone A) sont les espèces les plus stables à $\text{pH} < 1$. A $I = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ (diagramme noir), Pu^{4+} est absent mais apparaît et est stable dans un petit domaine lorsque la force ionique augmente ($I = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} \approx 0$). A l'inverse de l'américium, la force ionique a un impact important sur le comportement redox du plutonium.

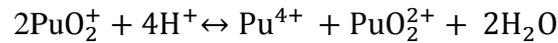
A $1 < \text{pH} < 4$, on observe que le Pu(III), Pu(V) et le Pu(VI) sont les espèces les plus stables.

A $4 < \text{pH} < 5$, on observe que le Pu(III), Pu(IV), Pu(V) et le Pu(VI) sont les espèces les plus stables.

A $\text{pH} > 5$, on constate que la dismutation et l'hydrolyse du Pu(IV) est favorisée.

Dans notre cas, Les sédiments et sols sont minéralisés dans des milieux acides concentrés et ont une forte charge saline, la force ionique dans ce type de situation est élevée. En milieu très acide ($\text{pH} < 1$) et en fonction du potentiel de la solution, les espèces suivantes peuvent

exister : Pu(III), Pu(IV) et Pu(VI) (Figure I.8). Selon Lehto *et al.* (2011), la dismutation du Pu(V) en Pu(IV) et Pu(VI) est favorisée selon la réaction suivante :



En effet, lors de l'étape de préparation, l'échantillon (sédiment ou sol) est minéralisé en milieu acide concentré, permettant les conditions favorables à la présence de Pu(IV) (Rousselle, 2004 ; Moisy *et al.*, 2008).

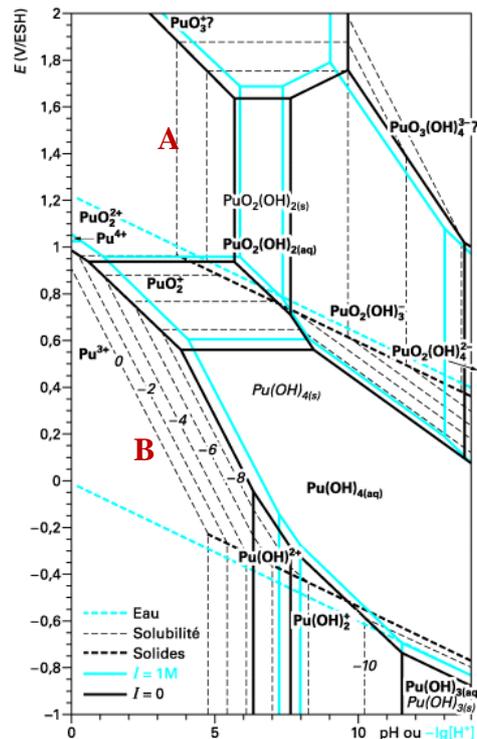


Figure I. 8 : Diagramme de Pourbaix du plutonium à T = 25°C, P = 1 atm dans l'eau (Vitorge, 1999).

3.2.5. Spéciation en solution dans des conditions environnementales

La spéciation du plutonium n'est pas étudiée que depuis peu de temps. La multitude d'états d'oxydation connus pour cet élément (III à VII) lui confère une chimie en solution particulièrement difficile à caractériser (Figure I.9).

Le parallélogramme dans la figure I.9 sert à délimiter les conditions d'oxydo-réduction et de pH que l'on peut retrouver dans les milieux naturels. On observe que dans ces milieux l'état d'oxydation (IV) est prédominant, même s'il est montré dans la littérature que les états d'oxydation (III, V et VI) sont présents (Guillaumont *et al.*, 1992). En raison de sa position d'interface dans l'environnement, il forme un rôle déterminant dans le devenir des polluants, notamment en ce qui concerne la qualité des eaux (Hlavackova, 2005).

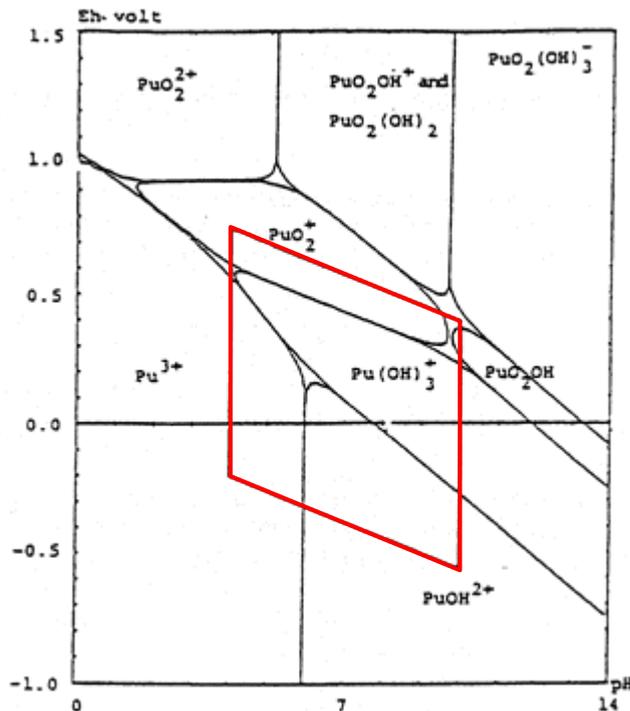


Figure I. 9 : Diagramme E-pH du plutonium à T = 25°C et P = 1 atm dans l'eau en milieu non complexant (Le parallélogramme représente le domaine des eaux naturelles).

4. Comportement de l'Am et du Pu dans les sols et sédiments

4.1. Définition du sol et du sédiment

Le sol est défini comme la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de molécules organiques, d'eau, d'air et d'organismes (NF ISO 15799, 2004).

Un sédiment est un dépôt meuble laissé par les eaux, le vent et les autres agents d'érosion, et qui, selon son origine, peut être fluvial, glaciaire, lacustre ou marin. Il se compose donc de particules qui ont été emportées par les agents d'érosion, et qui se déposent en strates successives par gravité. Il s'agit du processus de sédimentation, dont l'importance dépend de facteurs climatiques, écologiques, géomorphologiques et hydrologiques (Guillon *et al.*, 2010).

4.2. Comportement de l'Am dans les sédiments et sols

Dans les milieux naturels, l'Am est présent sous une forme trivalente Am(III) (figure I.5). Les principaux ligands naturels sont les hydroxydes et les carbonates, ainsi que les substances humiques (Moulin *et al.*, 1988 ; Choppin and Stout, 1989 ; Caceci, 1990). En présence de ces ligands et d'après les calculs thermodynamiques, les espèces majeures dans un système inorganique seraient $\text{Am}(\text{CO}_3)^+$, $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Am}(\text{OH})_2^+$. Cependant, la complexation de

l'américium avec les substances humiques devient prédominante dès que celles-ci atteignent une concentration de l'ordre de 0,1 mg.L⁻¹. Pour des gammes de concentration et de pH caractéristiques des eaux douces, la spéciation de l'américium n'est pas affectée par la présence d'ions compétiteurs tels que l'Al³⁺ et le Ca²⁺. Sa capacité de sorption sur les phases solides est forte mais reste inférieure à celle du plutonium (Watters *et al.*, 1980). Bien qu'il forme des complexes organiques et inorganiques en plus grande proportion que le plutonium (Grauby *et al.*, 1986), son Kd moyen dans les sols et les sédiments est légèrement inférieur à celui du plutonium (Tableau I.6).

Tableau I. 6 : Coefficients moyens de distribution Kd du Pu et de l'Am en conditions oxydantes dans les milieux aquatiques. Valeurs proposées par l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (IAEA, 1994).

Elément	Eaux douces (L.Kg ⁻¹)
Pu	10 ⁵
Am	5.10 ³

$$Kd = A_s / A_l$$

Avec A_s est l'activité dans la phase solide en Bq.Kg⁻¹ et A_l est l'activité dans la phase liquide en Bq.L⁻¹.

4.3. Comportement du Pu dans les sédiments et sols

Dans les milieux naturels l'état d'oxydation Pu(IV) est prédominant (figure I.9). L'ion Pu⁴⁺ est le plus susceptible donc de se complexer avec différents ligands notamment lors de la présence des acides organiques dans la nature (acides humiques, fulviques ou polygalacturoniques (racines)). En outre le Pu(IV) est connu pour sa capacité à être adsorbé, sous sa forme cationique, à la surface des différentes particules minérales (Bondietti, 1982). Le plutonium dissout dans les sols et sédiments est sous la forme Pu(V) et par conséquent il est minoritaire (Skipperud *et al.*, 2000) et la migration du plutonium dans les sols et sédiments est très réduite (Watters *et al.*, 1980).

Il est à noter que dans les eaux naturelles, le plutonium est majoritairement associé à la phase solide en comparaison avec l'américium, comme en montrent les valeurs moyennes des coefficients de distribution Kd entre la phase liquide et la phase solide (Tableau I.6).

4.4. Analyse de Pu et d'Am dans les matrices environnementales

4.4.1. Types de matrices environnementales

Il existe plusieurs types de matrices environnementales dans lesquelles sont qualifiées l'Am et le Pu pour des suivis radioécologiques : matrices bio-indicateurs (lait, urine, végétaux, poissons), matrices sols et matrices sédiments. Néanmoins, au cours de ma thèse je me suis focalisé seulement sur les deux types de matrices (sols et sédiments) ainsi que sur les méthodes de prélèvements utilisées pour chacune des deux.

4.4.2. Méthode de Prélèvement

Le prélèvement des sols et sédiments peut être effectué à l'aide d'un carottier à main, d'une tarière à piston, d'une benne (type Ekman, Van Veen, etc...) ou d'une pelle sur une profondeur déterminée. Pour les sols, le prélèvement est généralement réalisé de préférence à l'aide d'une tarière de 5 cm x 20 cm (figure I.10) (Viollet *et al*, 2015). Pour les sédiments, le prélèvement peut être effectué à l'aide d'une drague manuelle (écope), d'une benne type Eckman, un carottier ou une pelle (figure I.11) (Image sur internet). Le prélèvement doit être effectué dans des conditions climatiques de prélèvement optimales pour obtenir ensuite un conditionnement meilleur de l'échantillon au préalable de leur traitement. Ces conditions correspondent à un prélèvement dans un sol ni trop sec ni trop humide. Un prélèvement dans des périodes de pluies ou de trop forte dessiccation doit être évité.



Figure I. 10 : Exemple de prélèvement d'un échantillon de sol cultivé avec une tarière (Viollet et al, 2015).



Figure I. 11 : Exemple de prélèvement d'un échantillon de sédiment avec une pelle à manche télescopique.

5. Les principales méthodes de minéralisation des sols et sédiments

L'étape d'analyse des échantillons type sol ou sédiment de l'environnement débute généralement par une mise en solution. Cette étape permet de transformer les échantillons (sol ou sédiment) initialement sous forme déshydratée ou calcinée, chauffée à une très haute température pour détruire la matière organique, en échantillon sous forme liquide, en détruisant complètement ou partiellement la matrice. La mise en solutions des sols ou sédiments de l'environnement peut être réalisée par minéralisation acide (voie humide), par fusion alcaline (voie sec) tout dépend des objectifs de la mesure dans les sédiments.

5.1. Digestion par voie sec : Fusion alcaline

La fusion alcaline est une méthode extrêmement efficace pour la digestion d'échantillons solides (roches, sols, sédiments, ciments, céramiques, etc...) pour leur analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA), spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP), etc.... Elle est la plus efficace pour la mise en solution des oxydes réfractaires. L'échantillon solide (sous forme de poudre) est mélangé à un sel fondant en très large excès (rapport minimum échantillon/fondant de 1/5), généralement avec du tétraborate de lithium ou un mélange de tétra et méta-borate de lithium. L'échantillon est ensuite placé dans un creuset généralement en platine, et chauffé jusqu'à la température de fusion du sel fondant 800-1100°C. Une masse claire et homogène, appelée « perle » est obtenue et l'échantillon est dissout dedans. Cette perle peut être soit analysée directement par spectrométrie de

fluorescence des rayons X (XRF) soit être dissoute dans de l'acide nitrique ou chlorhydrique dilué et agité vigoureusement pour une analyse en solution.

La nature de creuset utilisé est étroitement liée à la nature du sel fondant. Le tableau I.7 montre la liste des différents sels fondants utilisés, la nature du creuset adapté ainsi que la nature de la phase particulière à dissoudre (Milliard, 2011).

Tableau I. 7 : Fondants, creusets et échantillons adaptés.

Fondants	Creuset(s) adapté(s)	Echantillon
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	Ni	Silicates
NH_4Cl		
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

L'avantage d'une préparation par fusion alcaline est son temps très court d'environ une dizaine de minutes pour obtenir une perle. En outre, les appareils de fusion, comme celui par exemple représenté sur la figure I.12, offrent la possibilité de préparer plusieurs échantillons en parallèle ce qui permet un gain de temps important. Par ailleurs, cette méthode évite l'utilisation d'acides dangereux.

Les inconvénients de la mise en solution par fusion alcaline sont la prise d'essai limitée (< 1g) et la complexité de la matrice solubilisée. La fusion alcaline permet de mettre en solution la totalité de la matrice ainsi que les sels fondants, présents en grande quantité ce qui implique généralement la nécessité d'une étape de co-précipitation après la fusion.

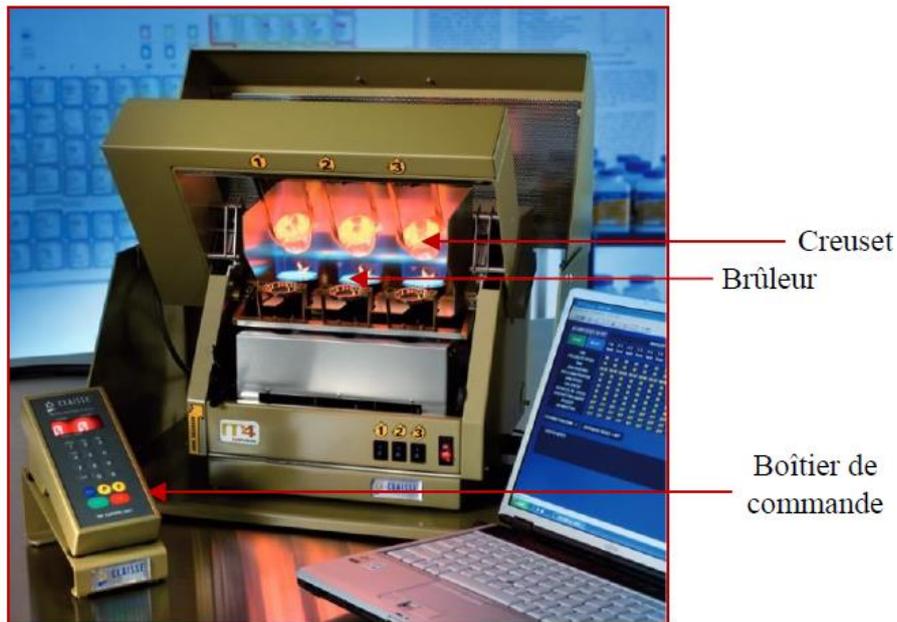


Figure I. 12 : Appareil de fusion M 4 (CLAISSE, fiche produit).

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).

5.2. Digestion par voie humide

La mise en solution par voie humide (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. Ces derniers recouvrent la matrice solide et brisent les liaisons ioniques et moléculaires faibles, créant ainsi des composés plus solubles.

La dissolution acide par micro-onde et la dissolution acide à pression atmosphérique, ou encore appelé lixiviation à reflux, sont les deux techniques largement utilisées dans les laboratoires d'analyse.

5.2.1. Minéralisation par micro-onde

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. La minéralisation au four à micro-ondes consiste à digérer un solide qui peut être un sol ou un sédiment afin de détruire la

matière organique qu'il contient. Les micro-ondes excitent les molécules d'eau présentes dans le milieu. Le récipient étant mis sous pression, la température atteinte, permet une destruction rapide de la matière organique et la dissolution des précipités présents dans l'échantillon, sous l'action d'un milieu acide et oxydant. La solution de dissolution des précipités est généralement un mélange de 30 mL de HNO₃ (wt = 67%)/5 mL H₂O₂ (wt = 30%). Le programme de minéralisation peut aller généralement jusqu'à une température de 300°C et une pression de 80 bars. Une option d'agitation magnétique permet en outre d'homogénéiser le milieu et souvent d'accélérer les réactions. Par ailleurs, certains types de four à micro-ondes, comme celui par exemple représenté sur la figure I.13, offrent la possibilité d'évaporer les solvants utilisés, ce qui permet un gain de temps considérable par rapport à une évaporation en système ouvert.

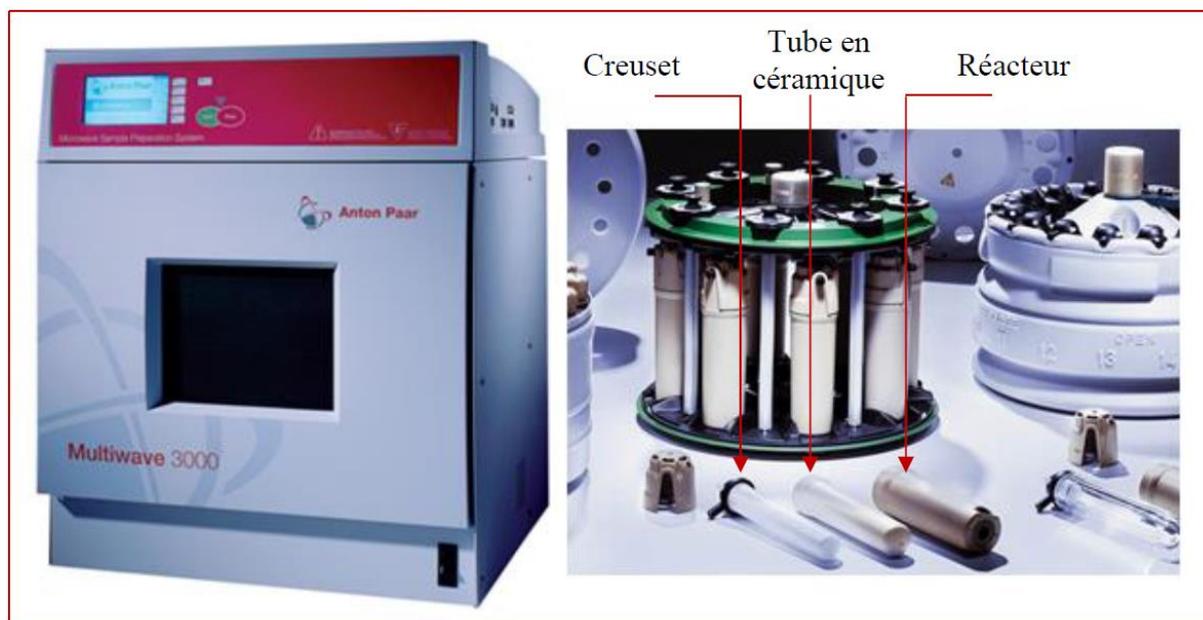


Figure I. 13 : Multiwave 3000 (Anton Paar, fiche produit).

Ce type d'appareillage a l'avantage d'être plus efficace que la minéralisation acide à système ouvert tout en étant beaucoup plus rapide. Néanmoins, dans ce type de digestion par micro-ondes, la surpression engendrée peut être incontrôlable et peut provoquer des explosions. Les traceurs des éléments d'intérêt sont donc par mesure de sécurité ajoutés après l'étape de minéralisation, afin d'éviter le risque de déversement de sources radioactives en cas d'explosion.

5.2.2. Lixiviation à reflux

La lixiviation à reflux, ou dissolution acide à pression atmosphérique, est une technique de minéralisation qui consiste à digérer une quantité de sol ou sédiment, calciné déjà

précédemment, afin mettre en solution une bonne partie des éléments minéraux présents dans l'échantillon.

L'échantillon et les acides sélectionnés sont placés dans un contenant à pression atmosphérique sur une plaque chauffante.

La minéralisation acide à chaud et à pression atmosphérique (lixiviation à reflux) présente un avantage majeur par rapport à celle par micro-ondes dans le fait que la prise d'essai peut atteindre jusqu'à plusieurs centaines de grammes ce qui est largement supérieur à ce que permet la dissolution acide par micro-onde (< 1 g). Néanmoins, dans ce type de digestion, la température ne peut pas dépasser celle d'ébullition des acides à pression atmosphérique d'ébullition ce qui limite la dissolution des oxydes réfractaires et notamment les oxydes d'actinides (Milliard, 2011). Plusieurs mises en solutions successives avec différents mélanges d'acides sont donc nécessaires pour pallier à cette contrainte ce qui augmente la durée, qui peut atteindre 3 jours.

Dans notre cas, l'Am et le Pu sont à l'échelle de l'ultra-trace dans les sols et sédiments environnementaux. Une prise d'essai d'une dizaine de gramme est par conséquent nécessaire. Une digestion par lixiviation à reflux est donc adéquate pour la suite de l'étude.

6. Séparation de l'Am et le Pu

L'Am et Pu se trouvent dans les matrices sols/sédiments mélangés avec plusieurs éléments minéraux (Al, Ca, Fe, Tl, Hg, etc...) pouvant gêner leurs mesures par les différentes techniques d'analyses radiométriques (spectrométrie alpha) ou spectrométrie (AMS, ICP-MS, TIMS, etc...). Pour isoler les ultra-traces d'Am et de Pu de ces éléments, il existe plusieurs méthodes de séparation. Ces méthodes sont synthétisées dans différentes publications comme par exemple le livre rédigé par Lehto et Hou en 2011 (Lehto *et al.*, 2011).

6.1. Méthode de 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) (Habibi, 2016). Lors de l'analyse d'éléments traces dans les échantillons environnementaux, comme les actinides, la co-précipitation est une étape très importante car elle permet, d'un côté,

d'éliminer les constituants indésirables de la matrice et d'un autre côté, de réduire le volume de l'échantillon.

La co-précipitation est utilisée à la fois comme méthode de pré-concentration pour les actinides et comme méthode pour préparer des échantillons pour le comptage alpha. Les fluorures de lanthanide, tels que le fluorure de lanthane LaF_3 (Magnusson *et al.*, 1948 ; Lindahl *et al.*, 2004) et le fluorure de néodyme NdF_3 (Rao *et al.*, 1995), ainsi que les co-précipitations employant le calcium, tels que le phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (IAEA, 2009 ; Alvarez *et al.*, 1996 ; Horwitz *et al.*, 1990 ; Dietz *et al.*, 1991) et l'oxalate de calcium CaC_2O_4 (Bunzl *et al.*, 1987 ; Mietelski *et al.*, 1993) ont été largement utilisés pour séparer (i) les actinides des métaux alcalins, (ii) une bonne partie de métaux de transition, (iii) le sulfate et le phosphate, (iiii) le cation Fe^{3+} et les anions perturbant les séparations par chromatographie d'extraction. Ces co-précipitations peuvent aussi séparer les actinides trivalents et tétravalents des actinides pentavalents et hexavalents dans une certaine mesure. Les autres milieux de co-précipitation des actinides sont l'hydroxide de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Wong, 1971 ; Qiao *et al.*, 2010), l'hydroxide de néodyme $\text{Nd}(\text{OH})_3$ (La Rosa *et al.*, 2005), l'oxyde de manganèse MnO_2 (Wong *et al.*, 1978 ; Sidhu, 2003) et l'orthophosphate de bismuth BiPO_4 (Clark *et al.*, 2006).

La co-précipitation d'actinides en particulier avec le fluorure de néodyme NdF_3 ou le fluorure de cérium CeF_3 est une méthode courante pour la préparation de l'échantillon (électrodéposition) pour le comptage alpha (Hindman, 1983 ; Sill, 1987).

L'américium et le plutonium ont été co-précipités avec le fluorure de calcium CaF_2 avant la séparation par les résines TRU[®] et UTEVA[®] (Varga *et al.*, 2007). Cette 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.

Quand la co-précipitation est bien choisie, elle permet de séparer les actinides d'autres radionucléides. Elle permet aussi de simplifier les matrices chargées en éliminant les cations et les anions indésirables. Néanmoins, elle ne permet pas de séparer tous les éléments d'intérêt entre eux pour éliminer toute interférence lors de la mesure.

6.2. Méthode d'échange anionique

L'échange anionique est une méthode de séparation traditionnelle des radionucléides transuraniens avec de nombreuses qualités remarquables. La procédure de séparation est

simple et peut être automatisée si nécessaire. L'utilisation de cette méthode peut amener à la concentration de très faibles quantités de radionucléides à partir de grands volumes d'échantillons. Les résines échangeuses d'ions sont hautement spécifiques et un facteur élevé de décontamination peut être atteint dans des conditions appropriées. Cependant, l'échange d'ions est lent relativement à l'extraction chromatographique et elle génère de grands volumes de déchets d'acides concentrés dangereux qui peuvent même être contaminés par des radionucléides.

Les résines échangeuses d'anions organiques telles que le Bio-Rad AG-1 et le Dowex-1 sont fortement basiques, et composées de polymères de styrène-divinylbenzène (figure I.14) avec des groupes amine quaternaire. Les ions hydroxyle ou chlorure liés aux groupes amine peuvent être remplacés par des complexes anioniques entre l'ion actinide et le nitrate ou le chlorure.

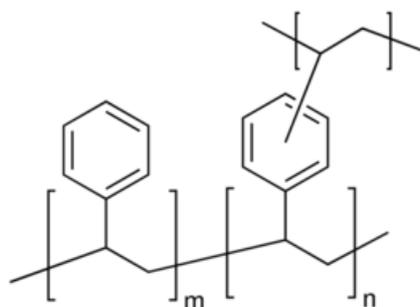


Figure I. 14 : Formule du polymère styrène-divinylbenzène.

L'américium est généralement stable sous la forme Am^{3+} dans les solutions échantillons. Par contre, il est nécessaire de contrôler l'état d'oxydation du plutonium avant et pendant la séparation par échange d'ions. Le plutonium est souvent stabilisé sous forme de Pu^{4+} avec l'ajout du nitrite de sodium $NaNO_2$ à la solution de lixiviation tout en chauffant avant son chargement dans la colonne d'échange. Le plutonium peut être réduit en Pu^{3+} avec l'hydrazine N_2H_4 , l'hydroxylamine NH_2OH ou l'iodure d'ammonium NH_4I avant ou pendant la séparation (Lehto *et al.*, 2011).

Il existe de nombreuses travaux qui ont mis en évidence la possibilité d'utiliser l'échange d'anions pour analyser les actinides à partir des échantillons de l'environnement : la séparation de Pu et d'Am à partir d'échantillons environnementaux variés (Yamato, 1982), de Pu et d'Am + Cm à partir de champignons ou de sol (Mietelski *et al.*, 1993), de l'Am et Cm à partir des couches de litière et d'humus (Mietelski *et al.*, 1997), de Pu à partir de litière (Mietelski *et al.*, 1994), de Np et Pu à partir des algues et d'eau de mer (Lindahl *et al.*, 2005)

et de Pu et Am + Cm à partir de tourbe et du lichen (Reponenet *al.*,1993 ;Paateroet *al.*, 1994 ;Paateroet *al.*, 1998).

6.3. Séparation liquide/liquide

L'extraction liquide-liquide est également connue sous le nom d'extraction par solvant. L'extraction liquide-liquide peut être utilisée comme une méthode de séparation et préconcentration pour les actinides. Elle est basée sur l'utilisation de deux phases insolubles, un solvant organique et une solution aqueuse le plus souvent acide, forment le système d'extraction et les ions actinides forment des complexes avec l'une ou l'autre phase selon plusieurs paramètres à savoir : l'état d'oxydation de l'actinide, la température, le pH, la nature du solvant organique et de l'acide. Après décantation, la phase aqueuse est éliminée et l'élément d'intérêt peut être ensuite désextrait en solution aqueuse.

Diverses solutions organiques d'extraction liquide-liquide sont utilisées dans la chimie de séparation des éléments transuraniens notamment l'U, l'Am et le Pu et ont fait l'objet de plusieurs travaux. Parmi les solutions organiques les plus utilisés, on trouve le TTA (thenoyltrifluoroacétone) (Bunzlet *al.*, 1987 ; Choppin, 1991 ; Lindahl *et al.*, 2004), l'Aliquat 336,leTOA (tri-n-octylamine) (Yu-fuet *al.*, 1990), le TOPO (oxyde de trioctylphosphine) (Kalmykovet *al.* 2004 ; Ayranoet *al.*, 2005),le TIOA (tri-isooctylamine) (Butler,1968), le HDEHP (acide di (2-éthylhexyl) orthophosphorique) (Jia *et al.*, 1989 ; Ramebäck *et al.*,1998) et le TBP (tri-n-butylphosphate), connu du procédé industriel PUREX (Plutonium and Uranium Refining by EXtraction) très répandu dans le secteur du nucléaire et employé dans le cadre du retraitement du combustible usé afin d'extraire le Pu et l'U des autres actinides et des produits de fission.

Horwitz *et al.* ont réussi à désextraire l'Am, le Pu et l'U d'une solution de CMPO (Acetamide,N,N-bis(2-méthylpropyl)-2-(octylphénylphosphinyl)) 0,2 M / TBF-dodécane (tributylphosphate-dodécane) 1,2 M avec du HEDPA (acide 1-Hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique) et du VDPA (acide vinylidène-phosphonique) (Horwitz *et al.*, 1990). Dans ce cas, les éléments d'intérêt 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.

La procédure d'extraction liquide est souvent répétée et / ou combinée avec différentes techniques d'échange d'ions ou d'extraction. Plus récemment, Helal *et al.* ont développé un

protocole pour la purification séquentielle de l'U, le Pu, l'Am et le Sr en combinant une extraction liquide-liquide avec du MIBK (methyl-isobutylKetone) à une chromatographie liquide (Helal *et al.*, 2004).

L'extraction liquide est une méthode simple et rapide. Néanmoins, elle génère beaucoup de solutions de déchets organiques radioactifs au cours de la procédure et elle présente parfois le problème de séparation de phase (troisième phase) ainsi que l'absence de sélectivité. Elle est par conséquent rarement utilisée de nos jours et a été remplacée par la chromatographie liquide.

6.4. Méthode d'extraction chromatographique

La chromatographie d'extraction (EC) est une combinaison d'extraction liquide-liquide et d'échange d'ions. Elle a été utilisée à grande échelle dans les années 1990 par Horwitz *et al.* (Horwitz *et al.*, 1992 ; Horwitz *et al.*, 1993 ; Horwitz *et al.*, 1995 ; Horwitz *et al.*, 1998). Les grains de silice poreuse ou de polymère organique forment le support inerte, incorporé et entouré par la phase stationnaire. La phase mobile est généralement l'acide chlorhydrique (HCl) ou nitrique (HNO₃) qui passe à travers les billes de la résine. Les groupements extractants de la résine constitue la phase stationnaire. Cette dernière est sur laquelle un ion actinide, complexé déjà avec le nitrate ou le chlorure, est adsorbé (retenu). La force de la rétention dépend de la nature de la solution acide (nitrique ou chloridrique), de la nature de l'agent complexant supplémentaire (acide fluorhydrique (HF) ou oxalique (C₂H₂O₄)), de la concentration en acide et de l'état d'oxydation de l'ion actinide. La rétention et l'élution de différents nucléides peuvent ainsi être contrôlés. L'Am, le Th et l'U sont aux états de valence III, IV et VI, respectivement, dans les procédures normales de la chromatographie d'extraction, mais le Pu peut être aussi sous les degrés d'oxydation III ou IV. Les états d'oxydation de Pu sont typiquement ajustés par oxydation de Pu avec le nitrite du sodium (NaNO₂) (Pu (III) → Pu (IV)) et réduction de Pu (Pu (IV) → Pu (III)) avec l'acide ascorbique (C₆H₈O₆), l'acide sulfamique (H₃NSO₃), l'hydrazine (N₂H₄), le sulfamate ferreux (H₄N₂FeO₆S₂), l'hydroquinone (C₆H₆O₂) ou le chlorure de titane (TiCl₃).

La chromatographie d'extraction est une méthode de séparation sélective et rapide, produisant moins de déchets acides que la chromatographie classique d'échange d'ions. Cependant, les coûts élevés des résines par rapport aux résines échangeuses d'ions, ainsi que les perturbations

analytiques causées par la matrice de l'échantillon (colmatage de la colonne, moussage de la résine, fuite d'un analyte à la mauvaise fraction, etc...) limitent parfois son utilisation.

Les résines chromatographiques d'extraction peuvent être utilisées de manières diversifiées pour pré-concentrer et séparer des radionucléides, ils peuvent être utilisés avec une seule colonne ou séquentiellement avec des colonnes de résine de chromatographie d'extraction multiples, ou en combinaison avec une séparation par échange d'ions. L'effet du débit est également important, dans de nombreuses procédures d'extraction chromatographique, le débit peut être incontrôlé ou par gravité, mais dans d'autres, le débit doit être ajusté (imposé), généralement par l'utilisation d'une pompe péristaltique.

La résine UTEVA[®] a comme phase stationnaire le diamylamylphosphonate (DAAP) adsorbe les actinides tétra et hexavalents tels que le Pu (IV), Np (IV), U (VI) et le Th (IV) (Horwitz *et al.*, 1992). Puisque les actinides trivalents comme Am (III) et Pu (III) ne sont pas retenus, UTEVA[®] peut être utilisé pour séparer le Pu (III) et l'Am (III) (ensemble) de Np (IV), U (VI) et Th (IV) après ajustement du plutonium à l'état trivalent Pu (III). UTEVA[®] est rarement utilisé comme une seule colonne, mais plutôt en combinaison avec d'autres résines d'extraction chromatographique dans la séparation des radionucléides transuraniens.

La résine TEVA[®] a comme phase stationnaire le nitrate de trialkylméthylammonium (Aliquat 336) (Horwitz *et al.*, 1995). Une application importante de la résine TEVA[®] est la séparation de l'Am + Cm des lanthanides. La résine TEVA[®] retient les actinides tétravalents et donc elle peut être utilisée aussi pour séparer le Pu, le Np, le Th et le Tc. Plusieurs séparations de colonne TEVA[®] séquentielles sont nécessaires parfois pour une purification adéquate comme le cas par exemple de Pu et Np à partir de l'U avant la détermination par ICP-MS (Kenna, 2002). Le Np et le Pu ont été séparés simultanément avec la résine TEVA[®] par des équipements automatisés (ICP-MS couplé à un système séquentiel d'injection SI) (Kim *et al.*, 2004).

La résine TRU[®] a comme phase stationnaire un mélange de dérivé d'oxyde de carbamoylméthylphosphine (CMPO) et de phosphate de tri-n-butyle (TBP). Elle a la capacité d'adsorber des actinides tri, tétra et hexavalents (Horwitz *et al.*, 1993). Elle a été utilisée, par exemple, pour séparer le Pu et l'Am + Cm. Le Pu, l'Am et le Cm ont été séparés des échantillons de centrales nucléaires avec une seule colonne TRU[®] (Rodriguez *et al.*, 1997). Avec ce type de matrice d'échantillons, le Fe interfère la séparation de Pu et le Pu interfère à son tour la séparation d'Am + Cm, qui ont été considérés comme des interférences spectrales

dans la scintillation liquide (LSC) et la spectrométrie alpha. Boll *et al* ont développé une méthode pour la séparation de Th, U, Np, Pu et Am à partir d'échantillons aqueux à faible concentration en actinide. Cette méthode consiste en deux séparations sur la colonne TRU[®] (Boll *et al.*, 1997).

Une combinaison de colonnes UTEVA[®] et TRU[®] en tandem a été utilisée pour améliorer l'efficacité de séparation de Pu des radionucléides interférents. Dans ce procédé développé par Toribio *et al*, le plutonium est d'abord réduit en Pu (III) avec le sulfamate de fer $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ et l'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, l'échantillon préparé en HNO_3 3 M est passé à travers une colonne UTEVA[®]. L'U (VI) et le Th (IV) sont efficacement retenus par la colonne, alors que le Pu (III) et l'Am (III) ne s'adsorbent pas sur la colonne (élus) et donc séparés de l'U et du Th. L'effluent contenant le Pu et l'Am est ensuite chargé directement dans une colonne TRU[®] reliée à la colonne UTEVA[®]. L'adsorption de Pu sur la résine TRU[®] est améliorée en oxydant le Pu (III) en Pu (IV) dans la colonne avec du nitrite de sodium NaNO_2 . La colonne est ensuite lavée avec HNO_3 3 M et HCl 9 M pour éliminer l'Am et d'autres éléments interférents. Le Pu retenu dans la colonne est finalement élué avec une solution diluée d'oxalate d'hydrogène d'ammonium ($\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$ 0,1 M) (Toribio *et al.*, 2001). Une étude exhaustive pour déterminer les actinides simultanément avec les résines UTEVA[®] et TRU[®] a été aussi publiée (Vajda *et al.*, 2009), visant éventuellement à séparer l'Am (Cm), le Pu, le Th et l'U (Np) en utilisant une seule colonne TRU[®].

Une nouvelle résine DGA[®] dans le domaine de l'extraction chromatographique a été élaborée par la société Triskem internationale. Il existe deux types, la première appelée 'DGA normale', elle a comme phase stationnaire le *N, N, N', N'*-tétra-*n*-octyldiglycolamide et elle est publiée sous le nom 'TODGA', la deuxième appelée DGA ramifiée, elle a comme phase stationnaire le *N, N, N', N'* tétrakis-2-ethylhexyldiglycolamide et elle est publiée sous le nom (TEHDGA) (Horwitz *et al.*, 2003 ; Horwitz *et al.*, 2005). Contrairement aux autres résines utilisées pour la séparation des actinides, Celle-ci a une affinité particulière pour l'Am (III) tout en permettant facilement son élution à l'inverse de certaines résines qui ont une bonne affinité pour l'Am mais ne permettent pas une élution quantitative. Outre son affinité pour l'Am, la résine DGA peut également être utilisée pour la séparation du calcium et d'autres actinides tétra et hexavalents (Th, U, Pu). Elle a été utilisée récemment pour la séparation de l'Am et le Pu des matrices environnementales dans l'objectif de les quantifier par AMS (spectrométrie de masse par accélérateur) et spectrométrie alpha (Zakir *et al.*, 2014). Elle a été

aussi utilisée récemment pour la séparation d'U, Th, Pu, Np et Am à partir des échantillons de déchets radioactifs en vue de les quantifier par spectrométrie alpha (Groska *et al.*, 20016).

Les colonnes d'extraction chromatographique sont normalement beaucoup plus petites (2 ml) que les colonnes d'échange d'anions (10 ml), ce qui signifie que le volume de l'éluât final est relativement moins (5-10 ml) et par conséquent cela réduit considérablement le temps de séparation. En outre, le facteur de décontamination de la chromatographie d'extraction pour l'uranium (10^{-4} - 10^{-5}) est beaucoup plus élevé que celui de la chromatographie d'échange d'anions (10^{-3}), ce qui est une considération importante lorsqu'on mesure les différents isotopes du Pu, notamment le ^{238}Pu et le ^{239}Pu par ICP-MS.

7. Quantification de l'Am et du Pu

7.1. Méthodes basées sur les propriétés de désintégration des radionucléides

Les deux techniques les plus répandues pour la détermination radiométrique, isotopique spécifique de l'Am et le Pu sont la spectrométrie alpha et la scintillation liquide, une courte description de ces deux techniques est donnée dans cette partie.

7.1.1. Spectrométrie alpha

La spectroscopie alpha est une méthode traditionnelle et très performante pour déterminer les activités des radionucléides émetteurs alpha. Cette technique de mesure, simple et moins coûteuse, est largement utilisée pour quantifier les actinides dans des échantillons environnementaux (Kim *et al.*, 2000 ; Harrison *et al.*, 2011) et biologiques (Maxwell et Culligan, 2009). La spectroscopie alpha présente toutefois quelques limites notamment pour l'analyse des isotopes dont les énergies alpha sont très proches. Par conséquent, une séparation chimique préalable des éléments est indispensable afin d'éviter les interférences énergétiques et de distinguer les différentes raies. Cette séparation chimique est d'autant plus longue et complexe que les interférences augmentent. C'est particulièrement le cas avec le ^{238}Pu et l' ^{241}Am car ils possèdent des énergies très proches : (5,50 MeV et 5,46 MeV) et (5,49 MeV et 5,44 MeV), respectivement.

Pour des échantillons environnementaux à faible activités, de longues durées de comptage en spectroscopie alpha (allant de 1–30 jours) sont nécessaires. La durée de comptage dépend de la limite de détection LD à atteindre, cette dernière peut être calculée selon l'équation I (Rapport CEA, 1983) :

$$LD (mBq l^{-1}) = \frac{5,66\sqrt{B}}{eR_c tV} \quad (I)$$

Avec B le bruit de fond, e le rendement de comptage, R_c le rendement chimique, t le temps de comptage en (s) et V le volume à analyser en (L).

Pour atteindre une limite de détection très basse de l'ordre de 0,1 mBq pour les actinides artificiels, il faut minimum deux semaines de comptage, ce qui constitue un inconvénient majeur. Une autre limitation de la spectrométrie alpha dans l'analyse des isotopes de Pu est l'impossibilité de déterminer le ^{239}Pu et le ^{240}Pu séparément en raison des énergies alpha similaires des deux isotopes (5,16 et 5,17 MeV respectivement) (Hou *et al.*, 2008).

7.1.2. Scintillation liquide

Tout comme la spectroscopie alpha, le comptage par scintillation liquide a été largement utilisé pour déterminer les activités des émetteurs bêta tels que le $^{241,238}\text{Pu}$ et le ^{241}Am dans des échantillons environnementaux (Mietelski *et al.* 1993 ; Lee and Lee, 1999). Cette technique de mesure, fiable et facile à mettre en œuvre, consiste à mélanger la solution radioactive à mesurer à un cocktail à scintillation liquide, et à transformer les rayonnements ionisants suite à une décomposition radioactive en lumière détectable et quantifiable.

Un des principaux avantages de cette technique est son pouvoir de mesurer des radionucléides se désintégrant par capture électronique, notamment ceux conduisant à l'émission de rayonnements ionisants de faible énergie. L'absence de barrière physique entre le radionucléide à mesurer et le détecteur permet également la détection de rayonnements de faible énergie. Cependant, l'efficacité de comptage pour les particules bêta est faible et dépend de plusieurs paramètres tels que la composition du liquide scintillant, l'énergie bêta du nucléide et le niveau du quenching. Par conséquent, le calcul de l'efficacité de comptage est nécessaire pour chaque condition de mesure.

7.2. Méthodes basées sur les propriétés atomiques

La spectrométrie de masse inorganique est largement utilisée pour la détermination des concentrations à l'échelle des traces et ultra-traces en mesurant le nombre d'atomes des isotopes de l'élément. Elle a été utilisée pour la détermination de radionucléides pendant plus de 30 ans (Nelson *et al.*, 1997 ; Doxney *et al.*, 1984 ; Rokop *et al.*, 1982).

7.2.1. Les différents types de spectrométrie de masse

Selon la nature de la phase à analyser : solide (sans préparation d'échantillon pour l'analyse) ou aqueuse (préparation d'échantillon pour l'analyse), on distingue :

- (i) les spectrométries de masse en phase solide (sans aucune préparation chimique) tels que la spectrométrie de masse à plasma par décharge continue (GDMS), la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) et la spectrométrie de masse à plasma inductif à ablation par laser (ICP-MS-LA).
- (ii) les spectrométries de masse en phase aqueuse (nécessitant une séparation chimique) tels que les différents types de la spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-QMS, ICP-SF-MS, ICP-MS-MC), la spectrométrie de masse par accélérateur (AMS), la spectrométrie de masse à ionisation thermique (TIMS) et la spectrométrie de masse à ionisation par résonance (RIMS).

Les spectrométries de masses en phase solide permettent la détermination directe des radionucléides dans les échantillons solides sans aucune préparation chimique. Ceci minimise le risque de contamination due à la manipulation limitée de l'échantillon et rend l'analyse très simple. Cependant, elles sont très peu utilisées pour la quantification des différents isotopes de l'Am et Pu. Leurs limites de détection ne sont pas suffisantes pour l'analyse directe de ces radioéléments ($> 1\text{Bq/Kg}$ de masse sèche) dans les échantillons environnementaux (sols et sédiments) (Hou *et al.*, 2008). La quantification est rendue difficile en raison des nombreux interférents inhérents aux matrices.

Je vais me focaliser donc dans cette partie sur les différents types de spectrométries de masse utilisées en mode solution (aqueuse) et notamment les différents types de la spectrométrie de masse à plasma inductif. Ces dernières sont considérées comme étant les plus avantageuses pour l'analyse des éléments transuraniens à l'échelle de l'ultra-trace dans les échantillons environnementaux (Ketterer *et al.*, 2008).

7.2.2. Spectrométrie de masse par accélérateur (AMS)

L'AMS a émergé à la fin des années 70 les laboratoires de physique nucléaire et elle est rapidement devenue comme technique ultrasensible de spectrométrie de masse pour mesurer les isotopes des éléments. Elle est utilisée pour la détermination des radionucléides, en particulier les radionucléides ayant une période radioactive longue et les actinides (Vockenhuber *et al.*, 2003). La plupart des installations AMS peuvent être comprises comme deux spectromètres de masse (appelés «injecteur» et «analyseur») liés avec un accélérateur en tandem. Le radionucléide d'intérêt est d'abord préparé sous la forme d'une cible solide, puis injecté dans le système en tant qu'ion négatif par pulvérisation ionique. Les ions négatifs pulvérisés de l'échantillon sont pré-accélérée par un aimant et focalisés par la suite vers la fente d'entrée du spectromètre de masse. L'AMS a été utilisée pour la détermination des différents isotopes de Pu (^{239}Pu , ^{240}Pu et le ^{241}Pu) dans une série d'échantillons de sol et de sédiments fournis par l'agence internationale de l'énergie atomique (AIEA) avec un excellent accord obtenu par rapport aux valeurs de référence (Wallner *et al.*, 2000). L'AMS a été utilisée aussi pour quantifier l' ^{241}Am ainsi que les isotopes de Pu (^{239}Pu et le ^{240}Pu) dans des échantillons environnementaux (sol et sédiment) (zakir *et al.*, 2014).

L'AMS est très sensible (10^6 atomes), elle peut atteindre une résolution de l'ordre de 200000. Elle peut mesurer des rapports isotopiques extrêmement faibles (10^{-15}) et elle présente des limites de détection très basse (de l'ordre de 0,2 fg). Néanmoins, elle est très couteuse (plusieurs M€) et elle ne peut pas être par conséquent une méthode d'analyse de routine. L'AMS est potentiellement d'une grande valeur dans des applications bien précises tel que le forensic nucléaire et la biosurveillance.

7.2.3. La spectrométrie de masse couplée à une source à thermo-ionisation (TIMS)

La TIMS a été utilisé pour la détermination de la composition isotopique et la concentration d'éléments différents, y compris les isotopes de certains radioéléments tels que l'uranium, le thorium et le plutonium depuis les années 1980 (Maccormick, 1992 ; Yokoyama *et al.*, 2001). Dans la TIMS, un petit volume (inférieur à 1 μL) de solution aqueuse contenant les radionucléides cibles dans la plage de nanogrammes à microgrammes est déposé sur une surface de filament (principalement le tungstène ou le rhénium) nettoyée, chauffée (1000 à 3000 K) et sous vide. L'échantillon placé dans ces conditions a alors une certaine probabilité de s'évaporer sous forme ionisée. Les ions sont ensuite accélérés et focalisés vers la fente d'entrée du spectromètre de masse. La technique la plus fréquemment appliquée dans la TIMS fonctionne avec deux filaments chauffés, l'un pour l'évaporation de l'échantillon et

l'autre pour l'ionisation des atomes évaporés disposés l'un en face de l'autre. En raison des faibles énergies initiales (0,1-0,2 eV) des ions formés sur la surface thermique chaude, la plupart des spectromètres de masse à champ magnétique unique sont suffisants pour la séparation des ions (Hou *et al.*, 2008).

Les premières études de l'analyse de Pu (par TIMS) dans des échantillons environnementaux (Hardy, 1976) ont impliqué la séparation de Pu des grands échantillons de sol (de taille de l'ordre de kg) pour contrecarrer les inefficiences des sources d'ions. Des améliorations ont été apportées pour améliorer les rendements d'ionisation de source et réduire le bruit de fond du spectromètre de masse, prolongeant ainsi l'applicabilité de TIMS aux niveaux de sous-pg (Strebin and Robertson, 1977). En 1985 la TIMS a été utilisée pour déterminer les rapports isotopiques $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ dans les glaces arctiques et antarctiques avec une limite de détection en Pu de 0,01 pg (Koide *et al.*, 1985).

Plus récemment, la TIMS a été utilisée par Kelley *et al* pour mener leurs études de référence sur la répartition mondiale des retombées en Np et de Pu (Kelley *et al.*, 1999). La TIMS a été utilisée aussi pour quantifier l' ^{241}Am ainsi que d'autres radionucléides comme le ^{41}Ca , ^{242}Cm , ^{126}Sn et le ^{226}Ra , (Cohen *et al.*, 1992 ; Hennessy *et al.*, 2005).

De toute évidence, la TIMS occupe depuis longtemps une place prépondérante dans l'analyse des éléments transuraniens et compris l'Am et le Pu. Toutefois, cette technique est relativement couteuse et exige une grande pureté de l'échantillon lors de la préparation et elle ne peut pas être considérée comme une technique idéalement adapté aux applications analytiques à volume élevé. Par ailleurs, une application réussie avec la TIMS nécessite la disponibilité des laboratoires TIMS avec des compétences familiers avec l'analyse des éléments transuraniens, par conséquent elle est peu pratique pour des analyses en routine.

7.2.4. La spectrométrie de masse à ionisation résonnante (RIMS)

Dans la spectrométrie de masse à ionisation résonnante, ou 'RIMS', les échantillons solides ou liquides sont vaporisés et atomisés par une source de faisceau atomique, puis irradiés par un rayonnement laser résonnant qui permet une excitation sélective d'atomes ou de molécules suivie d'une ionisation qui peut également être sélective. Un système dispersif en masse permet d'obtenir la double sélectivité élémentaire et isotopique.

La RIMS est particulièrement attractive comme technique d'ionisation pour Pu. Ceci est dû à son excellente sélectivité, en effet l'interfèrent isobarique monoatomique ^{238}U (qui ne peut

pas être résolu à partir de ^{238}Pu par analyse de masse) ne sera pas ionisé. Les premiers travaux dans l'application de la RIMS à la détermination de Pu (à l'échelle de traces) ont été résumés par Ruster *et al* (Ruster *et al.*, 1989). La RIMS a été utilisée aussi pour la détermination des différents isotopes de Pu (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu , Et ^{244}Pu) et de nombreux autres radionucléides (^{41}Ca , ^{90}Sr , ^{210}Pb , ^{236}U) à l'échelle de l'ultratraces dans des échantillons environnementaux, biologiques et de déchets (Wendt *et al.*, 2005 ; Grüning *et al.*, 2004).

Les limites de détection obtenues sur les isotopes du plutonium sont de l'ordre de 10^6 à 10^7 atomes. Cela correspond pour le ^{239}Pu à une limite de détection de 0,01 mBq très basse relativement à celle classiquement observée en spectrométrie alpha (0,1 mBq) (Trautmann *et al.*, 1989).

La RIMS est une technique de spectrométrie de masse hautement sélective et sensible pour l'analyse des radionucléides à l'échelle de traces et ultra-traces. Néanmoins, elle reste comme une technique lourde à mettre en œuvre et elle nécessite un personnel spécialisé, elle est donc peu adaptée à une utilisation en routine.

7.2.5. La spectrométrie de masse couplée à une source à plasma (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : ICP-MS)

L'ICP-MS est la technique de spectrométrie de masse la plus fréquemment utilisée pour la détermination des éléments à l'échelle de traces (mg.L^{-1}) et ultratraces ($\mu\text{g.L}^{-1}$ à ng.L^{-1}). Ceci est grâce à la rapidité de mesure (quelques minutes par échantillon), au haut débit d'échantillons, à la possibilité de déterminer simultanément de nombreux nucléides à partir d'une mesure (méthode d'analyse multi-éléments), à la précision dans la mesure des rapports isotopiques et aux basses limites de détection et de quantification.

Ces dernières années, elle a également été de plus en plus utilisée pour la détermination des radionucléides dans les échantillons environnementaux, biologiques et de déchets radioactifs (Becker, 2003 ; Becker, 2005 ; Lariviere *et al.*, 2006). L'introduction de l'ICP-MS dans le domaine des études de la radioactivité environnementale a ouvert de nouvelles possibilités dans la quantification des isotopes des actinides à périodes longues comme le $^{239, 240}\text{Pu}$, l' $^{234, 235, 238}\text{U}$, le $^{230, 232}\text{Th}$ et l' $^{241, 243}\text{Am}$ (Truscott *et al.*, 2001 ; Agarande *et al.*, 2001 ; Helal *et al.*, 2004).

7.2.5.1. Principe de fonctionnement

7.2.5.1.1. Principe général

Les instruments ICP-MS sont généralement composés de trois parties principales : le système d'introduction, le plasma et la partie spectromètre de masse connecté à un détecteur. Ainsi, la solution à analyser est introduit dans le nébuliseur à l'aide d'une pompe péristaltique. La solution nébulisée est transformée en aérosol et mélangée à l'argon constituant un nuage de microgouttelettes. Ce dernier est ensuite désolvaté, atomisé puis ionisé sous forme de cations majoritairement monovalents par une température élevée (entre 6000 et 8500°C) à l'aide d'un plasma. Ce dernier est entretenu par des champs électriques et magnétiques à l'intérieur de la bobine d'induction d'un générateur de hautes fréquences. Le faisceau d'ions ainsi créé est aspiré par une interface d'échantillonnage composée de deux cônes et d'une série de lentilles. Ce dernier permet d'extraire, d'accélérer et de focaliser les ions jusqu'au spectromètre de masse afin de les séparer en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z). Un vide poussé permet d'améliorer l'accélération et la concentration en ions, ainsi que l'élimination des espèces non chargées avant la détection. Le détecteur (généralement ensemble de multiplicateurs d'électrons) permet enfin d'amplifier et de quantifier le signal qui se traduit en nombre de coups, une interface informatique assure le transfert des données afin qu'elles soient traitées (figure I.15) (Habibi, 2016).

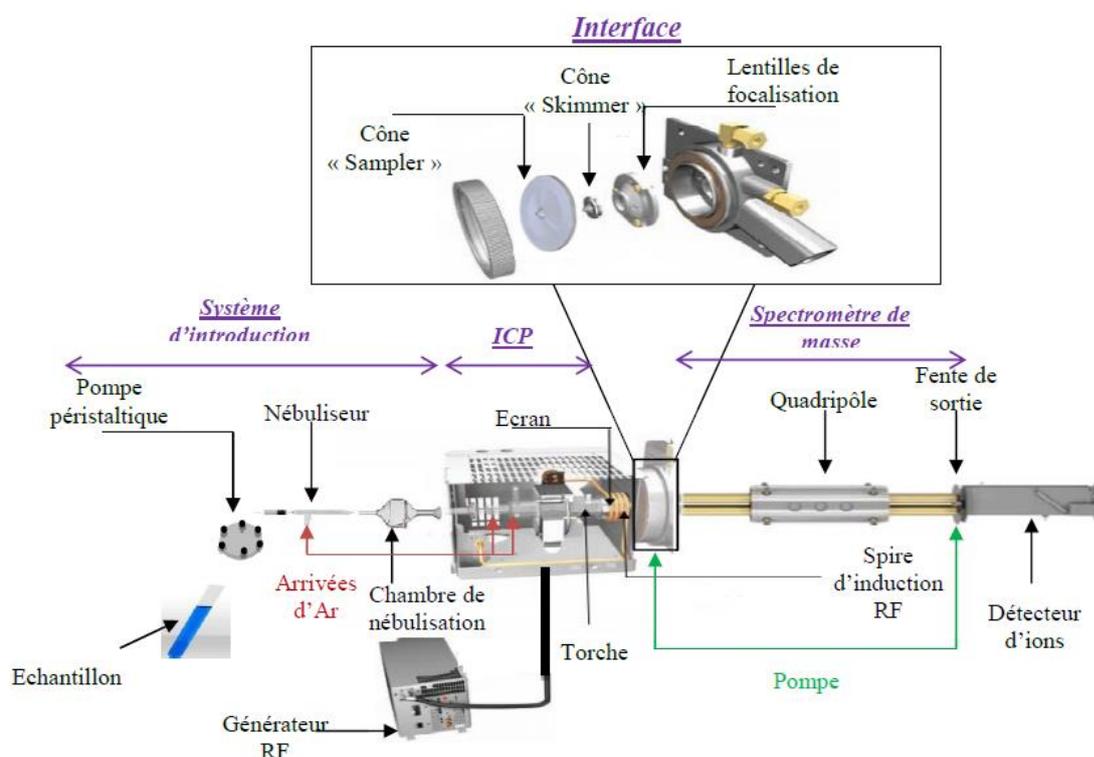


Figure I. 15 : Principe de fonctionnement d'un ICP-MS quadripolaire de type X SERIES 2 (Thermo Fisher Scientific).

La limite de détection dépend des performances de l'instrument et du radionucléide à analyser, plus la demi-vie du radionucléide est longue, plus la limite de détection est faible.

Lors de la mesure d'un radionucléide par ICP-MS, l'intensité du signal est directement liée à sa demi-vie. En effet, plus la demi-vie est longue, plus la concentration massique est élevée.

Cela se traduit par l'augmentation du nombre d'atomes et donc de la sensibilité du signal

(Bouvier-Capely *et al.*, 2004 ; Caroli *et al.*, 2013). Par conséquent, le choix de la mesure d'un radionucléide par ICP-MS dépend donc de la limite de détection souhaitée et de sa demi-vie. Par ailleurs, la quantification par ICP-MS est influencée par les effets de la matrice et par les interférences spectrales.

Pour les méthodes d'étalonnage lors de l'analyse par ICP-MS-HR, elles seront détaillées en annexe (Baghdadi, 2015).

7.2.5.1.2. Interférences spectrales

a) Interférences isobariques monoatomiques

Dans le contexte de l'analyse de l'Am et le Pu par ICP-MS, l' ^{238}U est un interférent isobarique monoatomique pour le ^{238}Pu , le ^{241}Pu est un interférent isobarique monoatomique pour l' ^{241}Am . La plus grande différence de masse (Am) pour celles-ci est de 0,0012 u ($m^{238}\text{U} - m^{238}\text{Pu}$), ce qui nécessiterait une résolution de masse > 190000 pour la séparation des pics correspondants dans le spectre de masse. Par conséquent, une séparation chimique quantitative de ces éléments est nécessaire avant l'analyse. Par ailleurs, l'utilisation d'une chambre de collision avec un flux de gaz (He/H_2) ou (O_2) permet de minimiser les interférences isobariques monoatomiques en formant des oxydes avec l'élément interférent (Epov *et al.*, 2005).

b) Interférences isobariques polyatomiques

Le plasma fournissant une très forte énergie aux atomes, des réactions chimiques peuvent se produire en son sein produisant ainsi des ions moléculaires à la même masse qu'un analyte d'intérêt (par exemple : $^{239}\text{Pu}^+$ peut être interféré par $^{238}\text{U}^1\text{H}^+$ (figure I.16(a)). La différence de masse entre ces deux est de 0,0065 u, ce qui nécessite une résolution de masse > 36000 . Technologiquement, les seuls appareils capables d'atteindre ce type de résolution sont les spectromètres de masse à accélérateur ($R = 200\ 000$). Dai *et al* ont ainsi montré qu'avec ce type de spectrométrie de masse, il n'y avait pas d'effet des hydrures sur la mesure du ^{239}Pu à l'échelle de l'ultra-trace dans les urines (Dai *et al.*, 2012). Toutefois, L'AMS est une

technique de pointe très couteuse et elle n'est pas disponible dans tous les laboratoires. Par ailleurs l'utilisation d'un système, développé par les constructeurs ICP-MS, appelé cellule de collision ou de réaction permet de réduire ces interférences suivant le mode utilisé (collision/réaction). Une autre méthode pour réduire ce type d'interférences est d'utiliser un système de désolvatation au niveau de l'introduction de l'échantillon, comme l'Apex (ESI®). Ce dernier permet d'éliminer les molécules d'eaux en amont du plasma limitant ainsi la présence d'hydrogène et par conséquent la formation d'hydrure (Epov *et al.*, 2005). Une autre solution plus abordable est de réaliser une séparation chimique des éléments qui peuvent constituer des interférences isobariques polyatomiques sur l'élément d'intérêt (l'analyte souhaité) avant l'analyse (Pointurier *et al.*, 2008).

c) Sensibilité en abondance (ou « peak tailing » en anglais)

La sensibilité en abondance correspond à la contribution du pic de masse M sur les pics de masses M-1 et M+1, elle décrit ainsi le saut à partir d'un pic intense sur des masses voisines. Par exemple une sensibilité en abondance de l'ordre de 10^{-6} signifie que pour un 1 000 000 de coups sur la masse 238 (^{238}U), on aura 1 coup qui tombe sur la masse 239 (^{239}Pu).

La sensibilité en abondance intervient principalement lorsque la trainée du pic d'un isotope majoritaire dans l'échantillon interfère sur un autre isotope minoritaire (du même élément ou pas). Cette interférence peut aller jusqu'aux masses $M \pm 4$. Si le pic intense correspond à un isotope d'un élément différent de l'analyte, une séparation chimique des deux réduira le problème. Cependant, si l'on veut analyser des isotopes du même élément, la sensibilité en abondance peut être une limite réelle pour la détermination de l'isotope minoritaire. Par exemple, la figure I.16 (a) montre que La détermination de ^{1236}U n'est pas gravement affectée par ^{1238}U et la détermination de ^{1236}U est donc possible après correction. En revanche, la figure I.16 (b) montre que la détermination de ^{1236}U est impossible en raison de la forme de la trainée de pic de ^{1238}U sur les masses adjacentes (Nygren, 2006).

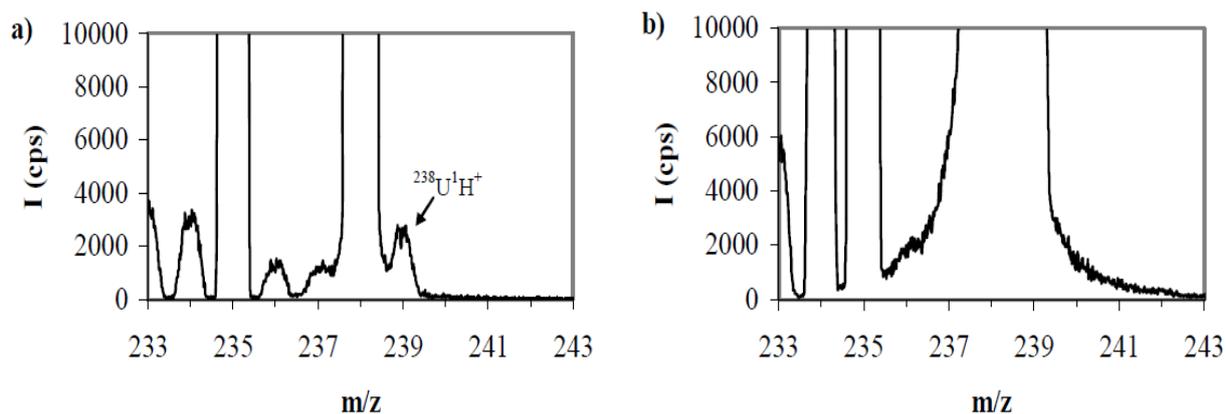


Figure I. 16 : Exemple d'un spectre correspondant à l'analyse de deux fractions d'U par ICP-SF-MS (Nygren, 2006)

7.2.5.1.3. Effet de matrice

L'analyse par ICP-MS est très sensible aux effets de matrice des échantillons de l'environnement notamment ceux de type sols et sédiments. Ces derniers sont souvent trop chargés en différents éléments. Ces constituants abondants de l'échantillon peuvent poser plusieurs contraintes lors de l'analyse par ICP-MS. En effet, ils peuvent former un dépôt dans le système d'introduction ce qui peut provoquer sa dégradation et/ou l'augmentation de la probabilité d'interférences. Ils peuvent aussi atténuer l'ionisation de l'analyte souhaité (élément d'intérêt) ainsi que le signal. Par conséquent, la quantification peut se rendre erronée. Afin de s'affranchir à ces différentes contraintes occasionnées par l'effet de matrice, la purification chimique de l'échantillon sur les colonnes chromatographiques, mentionnées précédemment dans ce chapitre, reste le meilleur moyen pour éliminer les éléments indésirables de la matrice. Par ailleurs, le milieu de reprise de l'échantillon, après sa purification, doit avoir une concentration en acide ne dépassant pas les 10% (fréquemment l'acide nitrique 2-5%). Ceci est pour ne pas corroder le système d'introduction et les différents compartiments de l'instrument (ICP-MS). De même, la concentration en sel dissout ne doit pas dépasser 0,2 % (Habibi, 2016). Enfin, l'ajout d'un standard interne permet de corriger la dérive du signal (drift). Afin d'obtenir une correction optimal du signal, il est recommandé d'utiliser l'un des isotopes de l'analyte (élément d'intérêt) comme un standard interne à condition qu'il ne soit pas présent dans l'échantillon. Si ce n'est pas le cas, le choix d'un élément ayant un potentiel d'ionisation proche de celui de l'élément d'intérêt est nécessaire.

7.2.5.2. Les grandeurs et définition

-La **sensibilité** est définie comme étant le signal obtenu pour une concentration de 1ppb d'un élément donné.

- La **résolution** est définie comme étant la capacité d'un analyseur à discriminer deux masses. Elle dépend essentiellement du type de l'analyseur et elle s'exprime suivant l'équation II :

$$\text{Résolution} = \frac{m}{\Delta m} \quad (\text{II})$$

Avec :

- m : la masse
- Δm : la différence de masse des deux masses d'intérêt.

- Le **rapport signal sur bruit** est un moyen servant à la normalisation de la sensibilité entre les appareils.

7.2.5.3. Les différents types de l'ICP-MS

Selon le type d'analyseur que dispose l'instrument, il existe trois configurations principales du système ICP-MS; le quadripolaire (ICP-MS-QMS), le secteur à double focalisation (magnétique et électrostatique) à haute résolution (ICP-SF-MS-HR) et le secteur magnétique multi-collecteurs (ICP-MS-MC). De ces trois types, l'ICP-MS-QMS est le plus ancien et le plus courant. Elle est facile à utiliser et elle est introduit au début des années 1980 (Date *et al.*, 1993), elle est suivie par l'ICP-SF-MS-HR en 1988 (Bradshaw *et al.*, 1989) et plus récemment l'ICP-MS-QMS en 1992 (Walmdner and Fredman, 1992). L'introduction de l'ICP-SF-MS-HR a permis d'effectuer des analyses à plus grande résolution en masse, permettant ainsi une séparation instrumentale de nombreuses espèces provoquant des interférences spectrales dans l'ICP-QMS. L'ICP-SF-MS-HR se caractérise également par une transmission ionique plus élevée et un bruit de fond relativement bas, par conséquent, de meilleures limites de détection relativement à l'ICP-QMS (Jakubowski *et al.*, 1998). Quant aux ICP-MS à multi-collecteurs, elles sont basées sur une collection simultanée des ions et elles sont d'un grand intérêt notamment pour réaliser des mesures précises des rapports isotopiques. Ceci est dû principalement à la réduction de l'influence des fluctuations du plasma sur la détermination des isotopes (Jakubowski *et al.*, 1998).

Un autre paramètre instrumental qui varie selon les différentes configurations citées précédemment est le système d'introduction d'échantillons. La configuration traditionnelle est une chambre de pulvérisation combinée à un nébuliseur avec ses différentes variations pour

différents types d'échantillons (échantillons avec une matrice chargée, échantillons contenant l'acide fluorhydrique (HF)...etc). Il existe également des systèmes d'introduction d'échantillons plus sophistiqués basés sur la nébulisation ultrasonore ainsi que l'injection directe et la vaporisation électrothermique (ETV) (Björn, 2002).

L'ICP-SF-MS-HR convient particulièrement pour mesurer de faibles concentrations d'isotopes à longue durée de vie entre autre ^{241}Am , ^{243}Am , le ^{239}Pu , le ^{240}Pu et le ^{242}Pu . La limite de détection pour le Pu est de 0,02 pg / ml avec l'ICP-MS quadripolaire conventionnelle (Muramatsu *et al.*, 2001) et au niveau de fg / ml ou fg / g (en solution) avec l'ICP-SF-MS pour l'Am et le Pu (Rodushkin *et al.*, 1999, Pointurier *et al.*, 2004, Varga *et al.*, 2007) selon les performances de l'instrument et la demi-vie du radionucléide; Plus la demi-vie de l'isotope est longue, plus la limite de détection est faible. Les limites de détection de l'ICP-SF-MS et la spectrométrie alpha sont comparables, mais l'avantages évident de l'ICP-SF-MS est le temps d'analyse relativement très court.

Les analyses sur lesquelles cette thèse est basée ont été réalisées en utilisant un ICP-SF-MS-HR (Element XR, Thermo scientific, Allemagne) équipé d'un système d'introduction APEX-Q combiné à une membrane de désolvatation (ACM).

7.2.5.4. Utilisation de l'ICP-SF-MS-HR (ELEMENT XR) pour l'analyse des ultra-traces et faisabilité de la technique pour l'analyse des radionucléides à longues période

7.2.5.4.1. Avantages

L'Elément XR, que dispose le laboratoire Subatech (Figure I.17), est un ICP-MS-HR très sensible à bas bruit de fond donnant par conséquent des limites de détection basses de l'ordre du ppq (femtogramme/g) en solution pour les éléments non interférés ($m/z > 80$). L'ICP-SF-MS-HR a le potentiel pour séparer la plupart des interférences connues en ICP-MS puisqu'il est doté d'un dispositif de fentes en résolution de largeurs variables conduisant à trois résolutions avec notamment une résolution de 4000 et 10000 utilisées pour séparer les principales interférences polyatomiques présentant une différence de masse de 0.014 u.m.a. ($R=4000$) et 0.005 u.m.a. ($R=10000$) avec l'isotope de l'élément à analyser et d'un filtre en énergie supplémentaire conduisant à une sensibilité en abondance de l'ordre du ppm qui a pour effet de supprimer la trainée du pic d'un isotope majeur au voisinage de celui d'un isotope mineur d'un même élément. Seules les interférences isobariques d'espèces monoatomiques exigeant une résolution bien supérieure à celles disponibles sur un ICP-MS-

HR ne seront pas séparées de l'élément à analyser par un moyen autre que la purification chimique. Par rapport aux instruments ICP-SF-MS-HR de première génération, l'Element XR est doté en plus d'une cage de faraday qui lui permet d'une part d'augmenter sa gamme dynamique d'un facteur 3 et d'autre part de mesurer successivement des isotopes majeurs (sur cage de faraday) et mineurs (sur le multiplicateur d'électrons) d'un même élément lorsque ce dernier est présent à forte teneur dans les échantillons.

7.2.5.4.2. Inconvénients

Le fonctionnement à moyenne résolution en ICP-SF-MS-HR utilisé pour s'affranchir de la plupart des interférences polyatomiques se fait au détriment de la sensibilité (perte de 90% du signal), ce qui peut être un facteur limitant pour l'analyse d'ultra-traces telles que les actinides dans des échantillons environnementaux (sol /sédiments).

Par ailleurs, les analyses isotopiques effectuées en moyenne et haute résolution ne sont pas plus précises que celles réalisées avec les ICP-MS quadripolaires, en revanche celles à faible résolution donnent des précisions meilleures d'un ordre de grandeur (0.1 à 0.5% avec ICP-QMS et 0.02% avec ICP-SF-MS-HR à faible résolution (Becker, 2001) sans pour autant atteindre le niveau de précision obtenu avec les ICP-MS à multi-collecteurs (ICP-MS-MC). Ce point est important à souligner lorsque le traçage isotopique appliqués aux actinides et aux produits de fissions issus du nucléaire permet de remonter à l'origine et à l'histoire du matériel nucléaire.

Les analyses isotopiques réalisées par ICP-MS s'accompagnent généralement d'une purification chimique en amont afin d'isoler et de concentrer l'élément à analyser.



Figure I. 17 : Element XR du Laboratoire Subatech

7.2.5.4.3. Utilisation du système d'introduction Apex-Q combiné à une membrane de désolvatation (ACM)

Le système d'introduction Apex-Q combiné à une membrane de désolvatation (ACM) est un désolvateur à membrane qui présente le principe de fonctionnement suivant :

L'échantillon est introduit à travers le nébuliseur dans une chambre cyclonique chauffée (120/140 °C) qui permet la vaporisation du solvant et la désolvatation de l'échantillon, le solvant vaporisé sera ensuite condensé à travers un condensateur refroidi par effet Peltier (entre -5 et 2 °C), et ensuite éliminé et drainé par le système (Epov *et al.*, 2005) (Figure I.18).

Ce système d'introduction d'échantillon permet donc l'élimination du solvant ce qui permet une grande efficacité de transport de l'échantillon sous forme d'Aérosol et par suite comme avantage; (i) un gain en sensibilité d'un facteur 5 et par conséquent la diminution des limites de détection et de quantification de l'instrument, (ii) réduction des interférences polyatomiques (Hydrures et Oxydes) lié à l'élimination du solvant. En revanche, l'utilisation de ce système implique le fonctionnement en mode aspiration libre de la solution et une fraction d'analyse purifiée chimiquement en amont.

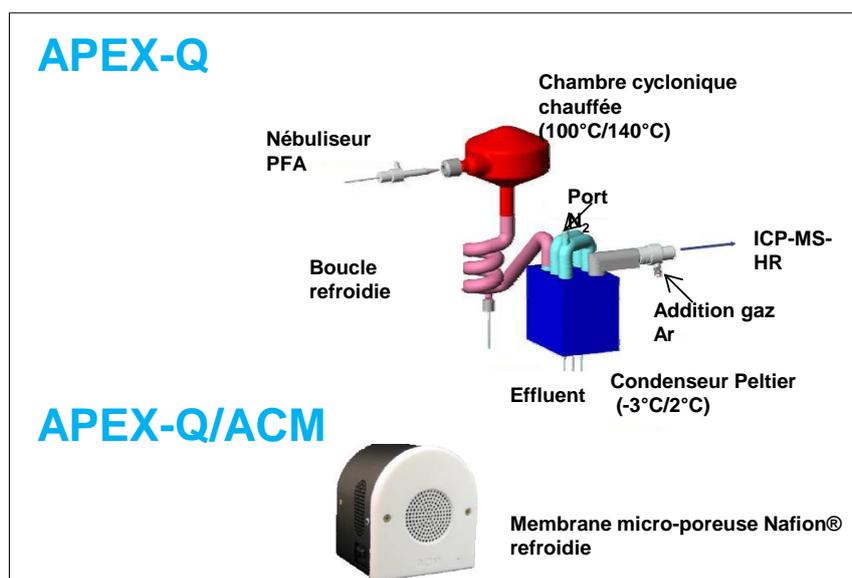


Figure I. 18 : Le système d'introduction Apex-Q combiné à une membrane de désolvatation (ACM)

7.2.6. Avantages et inconvénients

Les différents avantages et inconvénients des différents types de spectrométrie de masse cités dans ce chapitre sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau I. 8 : Tableau comparatif des différents types spectrométrie de masse (Ansoborlo *et al.*, 2012).

Technique	Avantages	Inconvénients
AMS	Sensibilité Isotopie datation	Coût Quantité d'échantillon Limité : ^{14}C , ^{10}Be , ^{36}Cl , ^{129}I , isotopes U, Pu
TIMS	Isotopie versatilité Mesure d'un élément d'où peu d'interférence	Coût Préparation, Fractionnement isotopique
RIMS	Très grande sensibilité car mesure spécifique d'un élément	Technique d'expertise, Mesure spécifique d'un élément
ICP-MS	Sensibilité Détermination de l'isotopie	Coût Peu adapté à la mesure des radionucléides de période courte Interférences d'où une purification chimique en amont

8. Conclusion

Dans ce chapitre, la nécessité de mettre en place un protocole relativement simple et rapide pour la séparation et la quantification de l'Am et le Pu dans des échantillons environnementaux (de types sols/sédiments) a été soulignée. Les différentes méthodes proposées dans la littérature pour la séparation de ces deux actinides émetteurs alpha ont été étudiées. De même, les différentes techniques de quantification compatibles avec ces deux actinides et avec les objectifs fixés ont été étudiées.

Par ailleurs, les avantages et les inconvénients des différentes méthodes et techniques utilisées pour la séparation et la quantification de l'Am et Pu à l'échelle de l'ultra-trace permettront de définir la stratégie qui répondra aux mieux aux contraintes de performances (élimination de la charge saline et tous les interférents pouvant gêner la mesure dans le but d'atteindre de très basses limites de détection et de quantification) et de temps (minimisation du temps d'analyse).

Afin de répondre à ces contraintes de performance et du temps, la résine DGA a été choisie pour développer une méthode de séparation de l'Am et du Pu des matrices sols et sédiments. De même l'instrument de mesure ICP-SF-MS-HR équipé du système d'introduction APEX-Q combiné à une membrane de désolvatation (ACM) a été choisi pour leurs quantifications.

9. Références bibliographiques

Agarande, M., Benzoubir, S., Bouisset, P., and Calmet, D. (2001). Determination of ^{241}Am in sediments by isotope dilution high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (ID HR ICP-MS). *Applied Radiation and Isotopes*. **55**, 161–165.

Alvarez, A., and Navaro, N. (1996). Method for Actinides and Sr-90 Determination in Urine Samples. *Applied Radiation and Isotopes*. **47**, 869–873.

Ansoborlo, E., Aupiais, J., and Baglan, N. Mesure du rayonnement alpha. *Editions TEC & DOC*. Paris. France. 2012.

Anton Paar, fiche produit. Multiwave 3000. Préparation d'échantillons par micro-ondes Système de plate-forme.

Ayranov, M., Krahenbuhl, U., Sahli, H., Rollin, S., and Burger, M. (2005). Radiochemical separation of actinides from environmental samples for determination with DF-ICP-MS and alpha spectrometry. *Radiochimica Acta*. **93**, 249–257.

Baghdadi, S. (2015). Analyse des actinides dans les urines en situation de crise par couplage entre les colonnes calix[6]arènes et un spectromètre de masse à plasma induit, Thèse de 3ème cycle, Université Paris-Sud. France.

Beauvy M., 1996, Solid state chemistry and thermophysical properties of actinides, Kluwer Academic Publishers, Congrès "Actinides and the environment", Malerme, Crète.

Bé, M. M., Chisté, V., and Dulieu, C. (2003). Période radioactive - table des valeurs recommandées. Rapport DIMRI/LNHB/01–2003, Laboratoire National Henry Becquerel-CEA- BNM.

Becker, J.S. (2002). State of the art in isotope ratio measurements by inductively coupled plasma mass spectrometry; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **17**, 1172–1185.

Becker, J. S. (2003). Mass spectrometry of long-lived radionuclides. *Spectrochimica Acta Part B*. **58**, 1757–1784.

Becker, J. S. (2005). Recent developments in isotope analysis by advanced mass spectrometric techniques. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **20**, 1173–1184.

- Betti, M., Giannarelli, S., Hiernaut, T., Rasmussen, G., and Koch, L. (1996). Detection of trace radioisotopes in soil, sediment and vegetation by glow discharge mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. **355** (5-6), 642–646.
- Björn, E. (2002). Fundamental studies of ICP-QMS with alternative sample introduction for improved reliability measurements, Academic dissertation, Umea University, Umea, Sweden.
- Boll, R.A., Schweitzer, G.K., and Garber, R.W. (1997). An improved actinide separation method for environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **220**, 201–206.
- Bondietti, E. A. (1982). Mobile species of Pu, Am, Cm, Np and Tc in the environment, in I.A.E.A. editons, Environ. Migr. Long-Lived Radionuclides, Proceedings, p 81–96.
- Bouvier-Capely, C., Ritt, J., Baglan, N., and Cossonnet, C. (2004). Potentialities of mass spectrometry (ICP-MS) for actinides determination in urine. *Applied Radiation and isotopes*. **60**, 629–633.
- Bradshaw, N., Hall, E. F.H., and Sanderson, N. E. (1989). Inductively coupled plasma as an ion source for high-resolution mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **4**, 801–803.
- Bunzl, K., and Kracke, W. (1987). Simultaneous determination of plutonium and americium in biological and environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **115**, 13–21.
- Butler, F.E. (1968). Rapid Bioassay methods for plutonium, neptunium and uranium. *Health Physics*. **15**, 19–24.
- Caceci, M.S. (1990). Environmental Chemistry of the Actinide Elements. In: Broekaert J.A.C., Güçer Ş., Adams F. (eds) Metal Speciation in the Environment. NATO ASI Series (Series G: Ecological Sciences), vol 23. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Caroli, S., Forte, M., Nuccetelli, C., Rusconi, R., and Risica, S. (2013). A short review on radioactivity in drinking water as assessed by radiometric and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry techniques. *Microchemical Journal*. **107**, 95–100.

Choppin, G. R., and Stout, B. E. (1989). Actinide behaviour in natural waters. *Science of the Total Environment*. **83**, 203–216.

Choppin, G.R. (1991). Actinides in Environment and Waste Disposal Problem. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **147**, 109–116.

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>.

Clark, D.L., Hecker, S.S., Jarvinen, G.D., and Neu, M.P. (2006). The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. 3rd edition, Vol.2, Springer, Netherlands.

Cohen, A.S., Belshaw, N.S., and O’niions,R.K. (1992). High precision uranium, thorium and radium isotope ratio measurements by high dynamic range thermal ionisation mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. **116**, 71–81.

Cotton,S. (1991). Lanthanides and actinides, Mac Millan Ed., Physical Science Series.

Dai, X., Christl, M., Kramer-Tremblay, S., and Synal, H. A. (2012). Ultra-Trace Determination of Plutonium in Urine Samples Using a Compact Accelerator Mass Spectrometry System Operating at 300 kV. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **27**, 126–130.

Date, A. R., and Gray, A. L. Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK 1993.

Dietz,M. L., Horwitz, E.P., Nelson, D.M., and Wahlgren, M. (1991). An improved method for determining ⁸⁹Sr and ⁹⁰Sr in urine. *Health Physics*. **61**,891–877.

Downey, S.W., Norgar, N.S., Miller, C.M. (1984). [Resonance ionization mass spectrometry of uranium with intracavity laser ionization](#). *Analytical Chemistry*. **56**, 827–828.

Duchaufour, P. (1997). Abrégé de pédologie. Masson, Paris, 5^{ème} édition.

Duffa, C. (2001). Répartition du plutonium et de l’américium dans l’environnement terrestre de la basse vallée du Rhône, Thèse de 3^{ème} cycle, AIX-MARSEILLE III.

Dupon, C. (2010). Conception, synthèse et caractérisation de nouvelles molécules polyhétérocycliques azotées pour la complexation spécifique de cations métalliques, Thèse de 3^{ème} cycle, UNIVERSITE D'ORLEANS.

Epov, V.N., Benkhedda, K., Cornett, R.J., and Evans, R.D. (2005). Rapid determination of plutonium in urine using flow injection on-line preconcentration and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **20**, 424–430.

Galindo, C., Mougín, L., and Nourreddine, A. (2007). An improved radiochemical separation of uranium and thorium in environmental samples involving peroxide fusion. *Applied Radiation and Isotopes*. **65**, 9–16.

Grauby, A., Foulquier, L., Colle, C., Baudin-Jaurent, Y., Saas, A., and Morello, M. (1986). Cycle des actinides dans l'environnement terrestre et dulcaquicole, *Journal of the Less-Common Metals*. **122**, 499–514.

Groska, J., Vajda, N., Molnar, Z.S., Bokori, E., Szeredy, P., and Zagyvai, M. (2016). Determination of actinides in radioactive waste after separation on a single DGA resin column. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **309**, 1145–1158.

Groupe de travail “Techniques Analytiques”. (1983). Limite de détection d'un signal dans un bruit de fond. Application aux mesures de radioactivité par comptage. Rapport CEA-R-5201.

Grüning, C., Huber, G., Klopp, P., Kratz, J. V., Kunz, P., Passler, G., Trautmann, N., Waldek, A., and Wendt, K. (2004). Resonance ionization mass spectrometry for ultratrace analysis of plutonium with a new solid state laser system. *International Journal of Mass Spectrometry*. **235**, 171–178.

Guillaumont, R., and Adloff, J.P. (1992). Behaviour of environmental plutonium at very low concentration. *Radiochimica Acta*. **58/59**, 53–60.

Habibi, A. (2016). 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, Thèse de 3^{ème} cycle, Université Pierre et Marie Curie. France.

Hamato, A. (1982). An anion exchange method for the determination of ²⁴¹Am and plutonium in environmental and biological samples. *Journal of Radioanalytical Chemistry*. **75**, 265–273.

Hardy, E.P. Plutonium in soil northeast of the Nevada Test Site, USERDA Report HASL-306, 1976, pp. 51–85.

Harrison, J.J., Zawadzki, A., Chisari, R., and Wong, H.K.Y. (2011). Separation and measurement of thorium, plutonium, americium, uranium and strontium in environmental matrices. *Journal of Environmental Radioactivity*. **102**, 896–900.

Helal, A.I., Zahran, N.F., Amr, M.A., Abd El-Lateef, A.M., Bashter, I.I., Mohsen, H.T., and Abbas, Y. (2004). Ultratrace and isotope ratios analyses of some radionuclides by ICP-MS. *Radiochimica Acta*. **92**, 369–374.

Hennesy, C., Berglund, M., Ostermann, M., Walczyk, T., Synal, H.A., Geppert, C., Wendt, K and Taylor, P.D.P. (2005). Certification of a ⁴¹Ca dose material for use in human studies (IRMM-3703) and a corresponding set of isotope reference materials for ⁴¹Ca measurements (IRMM-3701). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **229**, 281–292.

Hindman, F.D. (1983). Neodymium fluoride mounting for alpha spectrometric determination of uranium, plutonium and americium. *Analytical Chemistry*. **55**, 2460–2461.

Horwitz, E.P., Diamond, H., Gatrone, R.C., Nash, K.L., and Rickert, P.G. (1990). TUCS: A new class of aqueous complexing agents for use in solvent extraction processes. Argonne National Lab., IL (USA).

Horwitz, E.P., and Dietz, M. (1990). Concentration and separation of actinides from urine using a supported bifunctional organophosphorus extractant. *Analytica Chimica Acta*. **238**, 263–271.

Horwitz, E.P., Dietz, M.L., Chiarizia, R., Diamond, H., Essling, A.M., and Graczyk, D. (1992). Separation and Preconcentration of Uranium from Acidic Media by Extraction Chromatography. *Analytica Chimica Acta*. **266**, 25–37.

Horwitz, E.P., Chiarizia, R., Dietz, M.L., Diamond, H., and Nelson, D. (1993). Separation and Preconcentration of Actinides from Acidic Media by Extraction Chromatography. *Analytica Chimica Acta*. **281**, 361–372.

Horwitz, E.P., Dietz, M.L., Chiarizia, R., Diamond, H., Maxwell, S.L. III, and 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. *Analytica Chimica Acta*. **310**, 63–78.

Horwitz, E. P. (1998). Extraction Chromatography of Actinides and Selected Fission Products: Principles and Achievement of Selectivity, International Workshop on the Application of Extraction Chromatography in Radionuclide Measurement, IRMM, Geel 9-10, Belgium.

Horwitz E.P., Bond A.H., Barans R.E., and McAlister D.R. 27th Actinide separations Conferences, (2003).

Horwitz, E.P., McAlister, D.R., Bond, A.H., and Barrans Jr, R.E. (2005a). Novel extraction of chromatographic resins based on tetraalkyldiglycolamides: characterization and potential applications. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. **23**, 319–344.

Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barans R.E. (2005 b). The Separation of Beryllium from Selected Elements Using the Dipex Extraction Chromatographic Resin. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. **23**, 611–629.

Hou, X., and Roos, P. (2008). Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. *Annalytica Chimica Acta*. **608**, 105–139.

IAEA.NuclearDataCenterdatabase<https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>.

IAEA. (1994). Handbook of parameters values for the prediction of radionuclide transfer in temperate environment, Technical Report 364, Vienne.

IAEA, (2005). Generic Procedures for Medical Response during a Nuclear or Radiological Emergency.

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.

Jakubowski, N., Moens, L., Vanhaecke, F. (1998). Sector field mass spectrometers in ICP-MS. *Spectrochimica Acta Part B*. **53**, 1739–1763.

Jia, G., Testa, C., Desideri, D., and Meli, M.A. (1989). Simultaneous determination of plutonium and americium in soils by extraction chromatography. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **133**, 227–236.

Kalmykov, S.N., Aliev, R.A., Sapozhnikov, D.Y., Sapozhnikov, Y.A., and Afinogenov, A.M. (2004). Determination of Np-237 by radiochemical neutron activation analysis combined with extraction chromatography. *Applied Radiativity Isotopes*. **60**, 595–599.

Katz, J., Seaborg, G., and Morss, L. (1986). Americium. The Chemistry of the Actinide Elements. - Chapman and Hall, London, 2nd edition.

Kazi, Z.H., Cornett, J.R., Zhao, X., and Kieser, L. Americium and plutonium separation by extraction chromatography for determination by accelerator mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. **829**, 75–80.

Kelley, J.M., Bond, L.A., and Beasley, T.M. (1999). Global distribution of Pu isotopes and ^{237}Np , *Sci. Total Environ*. **237/238**, 483–500.

Kenna, T.C. (2002). Determination of plutonium isotopes and neptunium-237 in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with total sample dissolution. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **17**, 1471–1479.

Ketterer, M. E., and Szechenyi, S. C. (2008). Determination of plutonium and other transuranic elements by inductively coupled plasma mass spectrometry: A historical perspective and new frontiers in the environmental sciences. *Spectrochimica Acta Part B*. **63**, 719–737.

Kim, G., Burnett, W.C., and Horwitz, E.P. (2000). Efficient Preconcentration and Separation of Actinide Elements from Large Soil and Sediment Samples. *Analytical Chemistry*. **72**, 4882–4887.

Kim, C.S., Kim, C.K., and 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. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **19**, 743–750.

Koide, M.K., Bertine, K.K., Chow, T.J., and Goldberg, E.D. (1985). The $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratio, a potential geochronometer, *Earth Planet. Sci. Lett*. **72**, 1–8.

Lariviere, D., Taylor, V. F., Evans, R.D., and Cornett, R. J. (2006). Radionuclide determination in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*. **61**, 877–904.

La Rosa, J., Gastaud, J., Lagan, L., Lee, S-H., Levy-Palmo, I., Povinec, P.P., and Wyse, E. (2005). Recent developments in the analysis of transuranics (Np, Pu, Am) in seawater. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **263**, 427–436.

Lee, M.H. and Lee, C.W. (1999). Determination of Low Level ^{241}Pu in Environmental Samples by Liquid Scintillation Counting. *Radiochimica Acta*. **84**, 177–181.

Lindahl, P., Roos, P., Eriksson, M., and Holm, Elis. (2004). Distribution of Np and Pu in Swedish lichen samples (*Cladoniastellaris*) contaminated by atmospheric fallout. *Journal of Environmental Radioactivity*. **73**, 73–85.

Madic, C. (1995). Le plutonium - Une brève introduction à ses propriétés nucléaires et physicochimiques, *Revue Générale du Nucléaire* 1 : p 7–13.

Magnusson, L. B., and La Chapelle, T.G. (1948). The First Isolation of Element 93 in Pure Compounds and a Determination of the Half-life of ^{237}Np . *Journal of the American Chemical Society*. **70**, 3534–3538.

Maxwell, S.L., and Culligan, B.K. (2009). Rapid separation method for emergency water and urine samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **279**, 901–907.

Maxwell, S.L., Culligan, B.K., Kelsey-Wall, A., and Shaw, P.J. (2012). Rapid determination of actinides in emergency food samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **292**, 339–347.

Mc Cormick. (1992). Thermal-Ionization Mass-Spectrometry for small sample analysis of Uranium and plutonium. *Applied Radiation Isotopes*. **43**, 271–278.

Mietelski, J.W., La Rosa, J., and Ghods, A. (1993). ^{90}Sr and $^{239+240}\text{Pu}$ ^{238}Pu ^{241}Am in some samples of mushrooms and forest soil from Poland. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **170**, 243–258.

Mietelski, J.W. and Waś, B. (1997). Americium, Curium and Rare Earths Radionuclides in Forest Litter Samples from Poland. *Applied Radiativity Isotopes*. **48**, 705–713.

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. Mémoire de maîtrise. Université Laval, Québec.

Moisy, P., and 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.

Moseley, P.T. (1975). In K.W. Bagnall, (Ed.), *Inorganic Chemistry, Series two, vol. 7: Lanthanides and Actinides*, Butterworths and University Park Press, London, Baltimore, 65–110.

Moulin, V., Robouch, P., Vitorge, P., and Allard, B. (1988). Environmental behaviour of americium (III) in natural waters. *Radiochimica Acta*. **44/45**,33–37.

Muramatsu, Y., Yoshida, S., Tagami, K., Uchida, S., and Rühm, W. (2001). ICP-MS analysis of environmental plutonium. in: “Plutonium in the environment”, Kudo, A. (ed.), Elsevier Science Ltd. 63–77.

Nelson, D.E., Korteling, R.G., and Stott, W.R. (1977). Carbon-14: direct detection at natural concentrations. *Science*. **198**, (1977) 507–515.

Nocton, G. (2010). Chimie de coordination et reactivite redox de l'uranium. Thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble. France.

Nygren, U. (2006). Determination of actinides using ICP-SFMS, Thèse de 3ème cycle, Lulea University of Technology. Suède.

Paatero, J., Jaakkola, T., and Reponen, A. (1994). Determination of the ²⁴¹Pu deposition in Finland after the Chernobyl accident. *Radiochimica Acta*. **64**, 139–144.

Paatero, J., Jaakkola, T., and Kulmala, S. (1998). Lichen (sp. *Cladonia*) as a Deposition indicator for Transuranium Elements Investigated with the Chernobyl Fallout. *Journal of Environmental Radioactivity*. **38**, 223–247.

- Pointurier, F., Baglan, N., and Hémet, P. (2004). Ultra low-level measurements of actinides by sector field ICP-MS. *Applied Radiation and Isotopes*. **60**, 561–566.
- Pointurier, F., Hémet, P., and Hubert, A. (2008). Assessment of plutonium measurement in the femtogram range by ICP-MS; correction from interfering polyatomic species. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **23**, 94–102.
- Qiao, J., Hou, X., Roos, P., and Miro, M. (2010). Rapid and simultaneous determination of neptunium and plutonium isotopes in environmental samples by extraction chromatography using sequential injection analysis and ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **25**, 1769–1779.
- Ramebäck, H. and Skalberg, M. (1998). Separation of neptunium, plutonium, americium and curium from uranium with di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (HDEHP) for radiometric and ICP-MS analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **235**, 229–233.
- Rao, R.R., and Cooper, E.L. (1995). Separation of low levels of actinides by selective oxidation/reduction and co-precipitation with neodymium fluoride. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **197**, 133–148.
- Reponen, A., Jantunen, M., Paatero, J., and Jaakkola, T. (1993). Plutonium Fallout in Southern Finland after the Chernobyl Accident. *Journal of Environmental Radioactivity*. **21**, 119–130.
- Rodriguez, M., Gascón, J.L., and Suárez, J.A. (1997). Study of the interferences in the determination of Pu, Am and Cm in radioactive waste by extraction chromatography. *Talanta*. **45**, 181–187.
- Rodushkin, I., Lindahl, P., Holm, E., and Roos, P. (1999). Determination of plutonium concentrations and isotope ratios in environmental samples with a double-focusing sector field ICP-MS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. **423**, 472–479.
- Rokop, D.J., Perrin, R.E., Knobeloch, G.W., Armijo, V.M., and Shields, W.R. (1982). Thermal ionization mass spectrometry of uranium with electrodeposition as a loading technique. *Analytical Chemistry*. **54**, 957–960.

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. Thèse de 3ème cycle, Université Paris XI, Orsay.

Ruster, W., Ames, F., Kluge, H. J., Otten, E. W., Rehkla, D., Scheerer, F., Herrmann, G., Mühleck C., Riegel, J., Rimke, H., Sattelberger, P., and Trautmann, N. (1989). A resonance ionization mass spectrometer as an analytical instrument for trace analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. **281**, 547–558.

Schulz, W. W., and Penneman, R. A. (1986). Americium, Pages 887-947 in J. Katz, G. T. Seaborg., and L. R. Morss, editors. "The chemistry of actinide elements". Chapman and Hall.

Schiavone, S., and Coquery, M. Guide d'échantillonnage et de pre-traitement des sédiments en milieu continental pour les analyses physico-chimiques de la DCE. Document final, BRGM/CEMAGREF/IFREMER/INERIS/LNE. AVRIL 2011.

Sidhu, R.S. (2003). A robust procedure for the determination of plutonium and americium in seawater. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **256**, 501–504.

Sill, C.W. (1987). Precipitation of actinides as fluorides or hydroxides for high-resolution alpha spectrometry. *Nuclear Chemical Waste Management*. **7**, 201–215.

Silva, R. J., Bidoglio, G., Rand, M. H., Robouch, P. B., Wanner, H., and Puigdomenech, I. (1995). Chemical thermodynamics of Americium. *Chemical Thermodynamics*, Vol.2. North-Holland.

Skipperud, L., Oughton, D., and Salbu, B. (2000). The impact of Pu speciation on distribution coefficients in Mayak soil. *The Science of the Total Environment*. **257**, 81–93.

Sposito, G. (1989). *The Chemistry of Soils*. - Oxford University Press.

Strebin Jr, R.S., and Robertson, D.M. (1977). Isotopic composition measurement on subpicogram amounts of plutonium, *Analytica Chimica Acta*. **91**, 267–272.

Toribio, M., Garcia, J.F., Rauret, G., Pilvio, R., and Bickel, M. (2001). Plutonium determination in mineral soils and sediments by a procedure involving microwave digestion and extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta*. **447**, 179–189.

Truscott, J.B., Jones, P., Fairman, B.E., and 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. *Analytica Chimica Acta*. **433**, 245–253.

US DOE. (2000). Buried transuranic-contaminated waste information for U.S. Department of Energy facilities. Tech. rep., U.S. Department of Energy, Office of Environmental Management.

Vajda, N., Törvényi, A., Kis-Benedek, G., and Kim, C.K. (2009). Development of extraction chromatographic separation procedures for the simultaneous determination of actinides. *Radiochimica Acta*. **97**, 9–16.

Varga, Z., Surányi, G., Vajda, N., and Stefánka, Z. (2007). Rapid sequential determination of americium and plutonium in sediment and soil samples by ICP-SFMS and alpha spectrometry. *Radiochimica Acta*. **95**, 81–87.

Viollet, A., Dequiedt, S., et Ranjard, L. (2015). Méthode de prélèvement d'échantillons de sol. Plateforme Genosol-plateforme INRA "science et impact".

Vitorge, P. (1999). Chimie Des Actinides.

Vockenhuber, C., Ahmad, I., Golser, R., Kutschera, W., Liechtenstein, V., Priller, A., Steier, P., and Winkler, S. (2003). Accelerator mass spectrometry of heavy long-lived radionuclides. *International Journal of Mass Spectrometry*. **223**, 713–732.

Waldner, A. J., and Fredman, P. A. (1992). Isotope ratio measurement using a double focusing magnetic sector mass analyser with an inductively coupled plasma as an ion source. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **7**, 571–575.

Wallner, C., Faestermann, T., Gerstmann, U., Hillebrandt, W., Knie, K., Korschinek, G., Lierse, C., Pomar, C., and Rugel, G. (2000). Development of a very sensitive AMS method for the detection of supernova-produced longliving actinide nuclei in terrestrial archives. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. **172**, 333–337.

Watters, R.L., Ednington, D.N., Hakonson, T.E., Hanson, W.C., Smith, M.H., Wicker, F.W., and Wildung, R.E. (1980). Transuranic elements in the environment, Rapport US-DOE/TIC-22800, W.C. Hanson Ed.

Weigel, F., Katz, J. J., and Seaborg, G. T. (1986). Plutonium, Pages 499-839 in J. Katz, G. T. Seaborg, and L. R. Morss editors, "The chemistry of actinide elements", Chapman and Hall.

Wendt, K., and Trautmann, N. (2005). Recent developments in isotope ratio measurements by resonance ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*. **242**, 161–168.

Wong, K.M. (1971). Radiochemical determination of plutonium in sea water, sediments and marine organisms. *Analytica Chimica Acta*. **56**, 355–364.

Wong, K.M., Brown, J.S., and Noshkin, V.E. (1978). A rapid procedure for plutonium separation in large volumes of fresh and saline water by manganese dioxide coprecipitation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **42**, 7–15.

Yokoyama, Y., Makishima, A., and Nakamura, E. (2001). [Precise analysis of \$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}\$ ratio using \$\text{UO}_2^+\$ ion with thermal ionization mass spectrometry for natural samples.](#) *Chemical Geology*. **181**, 1–12.

Yu-fu, Y., Salbu, B., Bjørnstad, H.E., and Lien, H. (1990). Improvement for α -energy resolution in determination of low level plutonium by liquid scintillation counting. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **145**, 345–353.

10. Annexes

10.1. Les méthodes d'étalonnage par ICP-MS

Il existe différentes méthodes d'étalonnage. Les principales sont l'étalonnage externe, les ajouts dosés et l'étalonnage interne ou dilution isotopique.

L'**étalonnage externe** consiste à préparer une gamme de solutions de concentrations connues en éléments d'intérêts. Une droite d'étalonnage (Figure 70) du signal (S) en fonction de la concentration (C) est ainsi tracée, une solution de concentration inconnue est ensuite analysée et sa concentration déterminée. Il existe deux façons de tracer une droite d'étalonnage externe. La première consiste à utiliser un point de gamme avec $C_{analyte} = 0$, cette méthode donne une droite d'étalonnage ayant pour ordonnée à l'origine le signal du blanc (relation 1). La seconde consiste à retrancher le signal du blanc à tous les points de la gamme obtenant ainsi une droite passant par 0 (relation 2). Cette méthode a pour avantage d'être facile à mettre en oeuvre mais elle nécessite d'utiliser des solutions étalons dont la matrice est identique ou proche de celle des analytes.

L'**étalonnage externe** par ICP-MS nécessite de s'affranchir des effets de matrices. Pour ce faire, il est nécessaire de la représenter au mieux. C'est une méthode bien adaptée aux matrices simples et diluées.

Comme mentionné au chapitre I, des effets de matrice peu importants peuvent être compensés par l'ajout d'un standard interne. C'est une méthode d'analyse rapide car une seule droite d'étalonnage permet d'analyser tous les échantillons de concentrations et de matrices similaires.

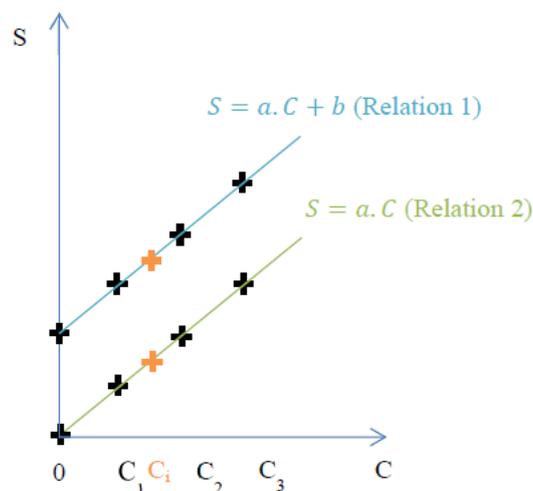
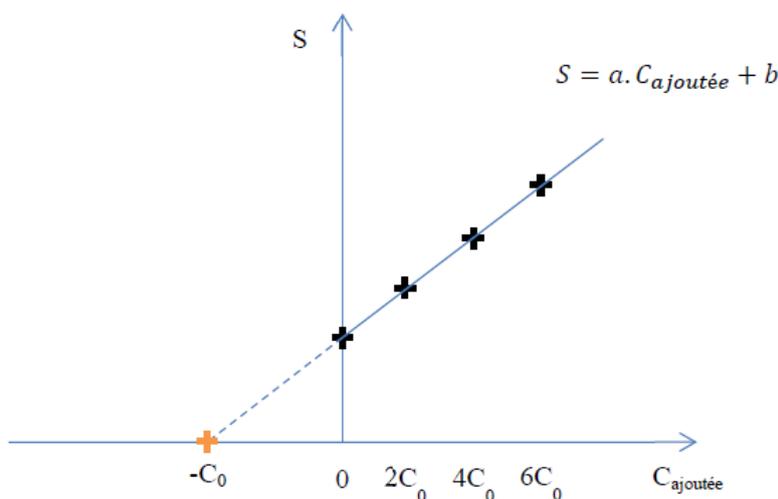


Figure I. 19 : Droite d'étalonnage externe

La méthode des **ajouts dosés** consiste à ajouter une quantité connue variable de l'analyte à la solution à analyser. La droite d'étalonnage (Figure 71) est ainsi réalisée directement dans la solution permettant de s'affranchir des effets de matrice. La quantité d'analyte dans la solution initiale est obtenue par extrapolation de la droite à $S = 0$.

Cette méthode est particulièrement efficace et permet de limiter les effets de matrice. En revanche, elle nécessite une quantité plus importante d'échantillon. En effet, l'étalonnage doit être répété pour chaque échantillon et pour chaque élément. En revanche, cela a pour avantage de rendre la méthode plus juste que l'étalonnage externe notamment en s'affranchissant des problèmes d'effets de matrice.

De manière à abaisser les incertitudes, une première mesure est réalisée sur l'échantillon afin d'établir une concentration approximative qui permettra d'ajuster les ajouts. De plus, c'est une méthode peu adaptée au traitement d'un grand nombre d'échantillons un étalonnage pour chaque échantillon.



La **dilution isotopique** est quant à elle une méthode qui permet de déterminer également les concentrations de l'échantillon en s'affranchissant des effets de matrice tout en limitant les incertitudes. Le fait que l'élément à analyser doit posséder plusieurs isotopes est un prérequis

indispensable. Deux protocoles existent pour mettre en place cette méthode : on ajoute soit un isotope absent de l'échantillon en quantité connue, soit un mélange des isotopes présents mais dans des proportions différentes de celles de l'échantillon.

Pour ce faire, il est nécessaire de disposer de traceurs d'isotopies certifiées ($R_T = \frac{T_1}{T_2}$) qui sera ajouté en quantité connue à l'échantillon. L'échantillon en quantité connue sans traceur est analysé ($R_E = \frac{E_1}{E_2}$), le biais en masse estimé et enfin l'échantillon après ajout de traceur ($R_M = \frac{N_E E_1 + N_T T_1}{N_E E_2 + N_T T_2}$) est également mesuré. La concentration est définie (Équation III)

$$C_E = C_T \times \frac{m_T}{m_E} \times \frac{M_E}{M_T} \times \frac{T_2}{E_2} \times \frac{R_T - R_M}{R_M - R_E} \quad (\text{III})$$

Avec :

- C_E : concentration massique dans l'échantillon
- C_T : concentration massique dans le traceur
- M_E : masse molaire de l'échantillon
- M_T : masse molaire du traceur
- E_2 : % isotope 2 dans l'échantillon
- T_2 : % isotope 2 dans le traceur
- R_M : rapport corrigé du biais en masse dans le mélange
- R_E : rapport corrigé du biais en masse dans l'échantillon
- R_T : rapport corrigé du biais en masse dans le traceur

C'est une méthode qui peut être assez difficile à mettre en œuvre, en revanche elle permet une grande exactitude. Elle peut être considérée comme une variation de l'étalonnage interne et sera utilisée de cette façon lors dans cette étude. Par ailleurs, la dilution isotopique est considérée en métrologie comme un étalonnage primaire car elle permet de certifier un échantillon par rapport à un étalon primaire.

CHAPITRE II : Matériel et méthode

Table des matières

CHAPITRE II : Matériel et méthode	68
Table des matières	68
Liste des figures.....	70
Liste des tableaux	71
1. Echantillons.....	72
1.1. Prélèvements	72
1.2. Caractérisation des échantillons.....	73
1.2.1. La diffraction des rayons X	73
1.2.2. MEB- EDX.....	75
1.3. Solutions synthétiques	76
1.4. Données de référence	76
1.5. Conclusion	76
2. Traitement des échantillons.....	77
2.1. Protocole utilisé	77
2.2. Etapes de traitement des échantillons	77
2.2.1. Homogénéisation	78
2.2.2. Lyophilisation.....	78
2.2.3. Tamisage.....	79
2.2.4. Calcination.....	80
2.2.5. Lixiviation	81
2.3. Analyse des solutions de lixiviation	82
3. Démarche analytique pour l'analyse d'Am et Pu dans les solutions de lixiviation	82
3.1. Séparation sur colonne	83
3.2. Expériences de batch.....	84
4. Les techniques de mesure utilisés	85
4.1. La Spectrométrie de masse	85
4.1.1. Spectrométrie de Masse Couplée à un Plasma Inductif (ICP-MS à quadripôle)	85
4.1.2. ICP-MS-HR couplé au système d'introduction Apex-Q/ACM.....	86

4.2. La chromatographie ionique	86
5. Références bibliographiques	87

Liste des figures

Figure II. 1 : Les différents sites de prélèvement des échantillons.....	73
Figure II. 2 : Le diffractomètre utilisé de type D5000 SIEMENS	74
Figure II. 3 : Le Microscope électronique à balayage utilisé JSM 5800 LV SEM.....	75
Figure II. 4 : Schéma récapitulatif des différents étapes des prétraitement des échantillons jusqu'à la remise en solution (lixiviation).....	77
Figure II. 5 : Echantillon (sédiment) frais placé dans un des plateaux de lyophilisation	78
Figure II. 6 : Graphique représentant le programme de pression et température utilisé pour la lyophilisation	79
Figure II. 7 : Echantillons (Sédiments) lyophilisés passés au tamis 2 mm sous sorbonne.....	79
Figure II. 8 : Graphique représentant le programme de température utilisé pour la calcination	80
Figure II. 9. a) : Sédiments lyophilisés et tamisés avant calcination. b) : Sédiments lyophilisés et tamisés avant calcination.....	81
Figure II. 10 : Schéma récapitulatif de la démarche analytique utilisée.....	83
Figure II. 11 : Formule topologique du groupement extractant de la résine DGA Normale.....	83
Figure II. 12 : Schéma expérimental du montage de la séparation d'Am et Pu	84
Figure II. 13 : Élément XSERIES 2 du Thermoscientific	85
Figure II. 14 : Element XR du Thermoscientific.....	86
Figure II. 15 : PROFESSIONNAL IC 850 Metrohm.....	87

Liste des tableaux

Tableau II. 1 : Tableau récapitulatif des échantillons.....	76
Tableau II. 2 : Différents étapes du protocole de lixiviation utilisée.....	81

1. Echantillons

Le présent sujet de thèse a pour objectif la mise au point de méthodes d'analyses d'amérium et de plutonium à l'échelle de l'ultratrace dans des échantillons environnementaux. Pour se faire différents types d'échantillons ont été utilisés afin de se rapprocher au maximum des sites d'intérêts (utilisation de sédiments pour les milieux aquatiques et de sols pour les milieux terrestres).

Un sol est défini comme la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de molécules organiques, d'eau, d'air et d'organismes.

Un sédiment est un ensemble de particules qui se sont séparées d'une ou de plusieurs matrices d'origine par des phénomènes d'érosion et qui a été transportée ici ou là *via* le vent, l'eau, la glace. Ces particules se déposent en strates successives par gravité. Leurs tailles ainsi que leurs origines sont variables.

On classifie les sédiments en fonction de leur taille de grain ainsi que de leur composition.

On parlera d'argile pour les particules de diamètres inférieurs à 2 micromètres, de limon pour les particules de 2 à 50 micromètres de diamètre, ensuite de sable fin (50 à 200 micromètres) et de sables grossiers jusqu'à 2000 micromètres de diamètre.

Nous nous attacherons plus sur la partie argile car c'est dans cette dernière que les différents radionucléides seront localisés.

1.1. Prélèvements

Les sites de prélèvement sont répertoriés sur la figure II.1

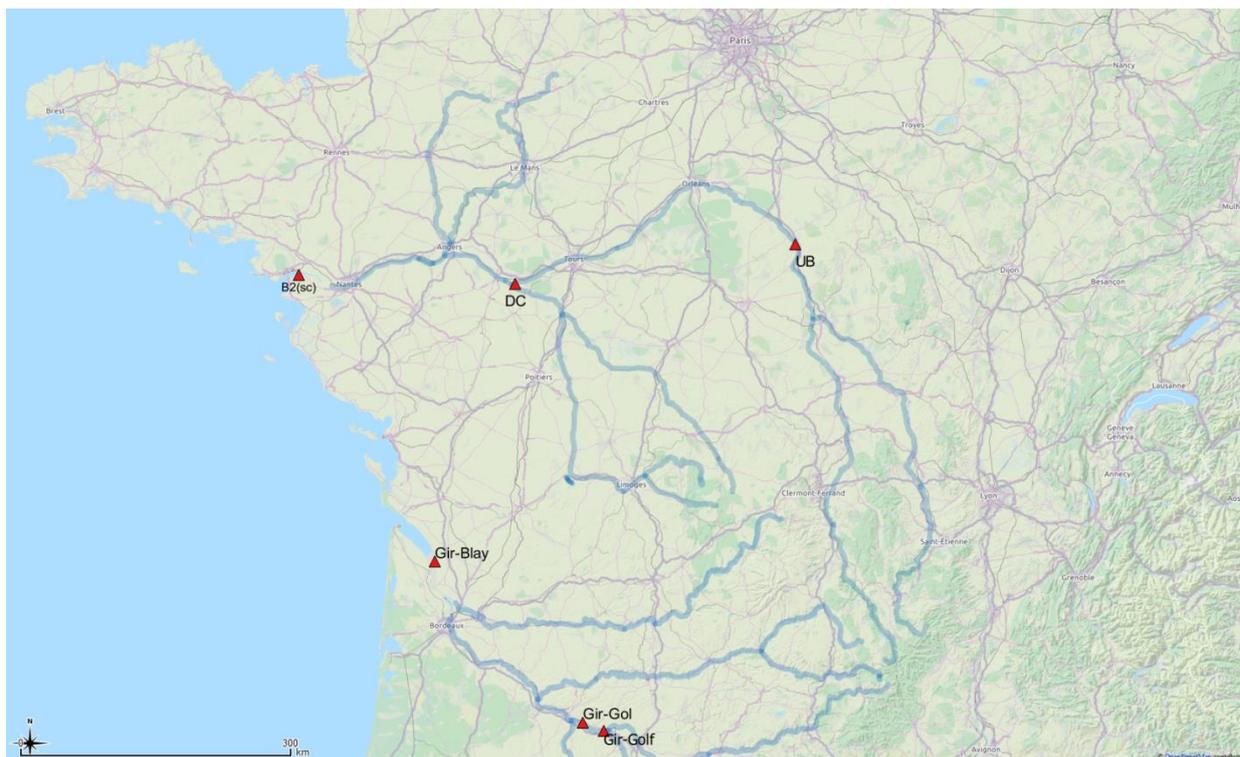


Figure II. 1 : Les différents sites de prélèvement des échantillons

Les échantillons (Gar-Gol, Gar-Golf et Gir-Blay) ont été prélevés autour des centrales nucléaires de Golfech et Blayais en France. Les échantillons UB et DC sont des sédiments nucléaires de Chinon. La carotte sédimentaire B2(SC) (0-16 cm) a été prélevée dans la Vasière Brillantes à l'estuaire de la Loire.

La carotte sédimentaire B2(SC) ainsi que le sol de pâturage Gir-Blay ont été prélevés à l'aide d'une tarière de 10 cm x 20 cm et les autres échantillons sont des sédiments prélevés à la surface à l'aide d'une benne Van Veen et une pelle (chapitre 1).

1.2. Caractérisation des échantillons

La caractérisation des échantillons n'a pas été faite pour tous. Le choix s'est basé sur deux critères : les résultats des analyses des solutions de lixiviation et les emplacements.

1.2.1. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation du solide qui permet ainsi de déterminer la phase cristalline pour un matériau polymorphe. L'analyse des échantillons (sols et sédiments) par DRX permet de connaître leurs minéralogies. La DRX utilise la loi de Bragg : $2d \sin\theta = \lambda n$.

Avec :

- d : distance entre deux plans réticulaires voisins d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller (h, k, l)
- θ : angle des rayons incidents avec le plan réticulaire
- n : nombre entier désignant l'ordre de la réflexion
- λ : longueur d'onde du rayonnement X

Connaissant n et θ , il est possible de calculer par la suite des distances réticulaires correspondantes à un minéral particulier (identification des minéraux d'un échantillon). Les résultats d'un balayage de l'échantillon à différents angles incidents sont exprimés sur un diagramme donnant l'intensité I diffusée en fonction de l'angle θ . Le diagramme d'un minéral bien cristallisé présente des raies de diffraction, plus ou moins fines. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de diffraction caractéristique, c'est-à-dire un ensemble de raies de diffraction dont la position et l'intensité correspondent à sa structure cristalline. La diffraction des rayons X permet de déterminer la nature des phases cristallisées présentes dans un échantillon. La comparaison des diagrammes expérimentaux avec ceux de références répertoriés dans les bases de données permet de confirmer ou d'infirmer la formation de telle ou telle phase.

Nous avons utilisé, pour analyser nos échantillons, le diffractomètre modèle **D500 SIEMENS** (Figure II.2), (Subatech), les conditions d'enregistrement sont :

- les rayons X produits par une anticathode de cuivre alimentée sous 40 KV et 30 mA.
- le matériau d'anode est Cu, avec $\lambda_{Cu}=1,5406 \text{ \AA}$; Fente de divergence, fixe, 0,5.
- le diagramme des échantillons enregistré sur un domaine angulaire compris : $4-100^\circ (2\theta)$.
par pas de 0,016, temps de comptage 10 s par pas ; Goniomètre de configuration téta-2téta.



Figure II. 2 : Le diffractomètre utilisé de type D5000 SIEMENS

1.2.2. MEB- EDX

Le microscope Electronique à Balayage est un instrument scientifique permettant de réaliser des images de la surface d'objet en 3 dimensions avec une très haute résolution de l'ordre du nanomètre. Le principe du microscope est basé sur l'émission d'un faisceau très fin d'électrons qui balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur. Ce dernier contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons ; on peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé. Le dispositif de balayage privilège l'image plutôt que l'analyse quantitative. Il est toutefois possible d'installer sur le microscope électronique une microsonde à rayons X. Cette sonde est un système EDXRS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer), sélectif en énergie, dont le faisceau ponctuel d'électrons envoyé sur l'échantillon génère des rayons X par fluorescence. Ce système permet la microanalyse chimique du matériau avec une sensibilité qui varie notablement en fonction de la masse des éléments analysés.

Le MEB utilisé pour analyser les échantillons (sols et sédiments) est le **JSM 5800 LV SEM** muni d'un canon à électrons en filament tungstène et d'une tension d'accélération de 5 à 30 kV. L'instrument fonctionne à 15 kV dans ce travail. Le MEB est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) pour l'analyse élémentaire des échantillons (Figure II.3).



Figure II. 3 : Le Microscope électronique à balayage utilisé JSM 5800 LV SEM

1.3. Solutions synthétiques

Les différentes optimisations sur le protocole développé ont été réalisées précédemment sur des solutions synthétiques dopées en actinides (Am, U, Th), en interférents isobariques (Tl, Hg, Bi, Pb) et en éléments majeurs présents dans les échantillons (Ca, Fe).

1.4. Données de référence

Les données de référence utilisées pour valider la méthode développée sont les résultats effectués par spectrométrie alpha et fournis par le Service de Mesure et d'Analyse de la Radioactivité et des éléments Traces (SMART) du laboratoire Subatech ainsi que les données sur le matériau de référence AIEA-385 fournis par l'Agence International de l'Energie Atomique (AIEA).

1.5. Conclusion

Les différents échantillons sols et sédiments utilisé, leurs lieux de prélèvements ainsi que leurs contenus en Am et Pu sont résumés dans le tableau II.1.

Tableau II. 1 : Tableau récapitulatif des échantillons

Nom échantillon	Lieu de prélèvement	Coordonnées GPS	Type d'échantillon	Contenu en Am (mBq/kg)		Contenu en Pu (mBq/Kg)	
				analyse	valeur	analyse	valeur
Gar-Gol	Bassin Garonne	44°08'35 N / 00°46'37 E	Sédiment	Spéctrométrie alpha	²⁴¹ Am : 23 ± 19	Spéctrométrie alpha	^(239 +240) Pu : /
Gar-Golf	Bassin Garonne	44°05'04 N / 00°59'09 E	Sédiment	Spéctrométrie alpha	²⁴¹ Am : 140 ± 82	Spéctrométrie alpha	^(239 +240) Pu : 90 ± 9
Gir-Blay	Bassin Gironde	45°17'29 N / 00°42'11 O	Sol	Spéctrométrie alpha	²⁴¹ Am : 36 ± 14	Spéctrométrie alpha	^(239 +240) Pu : 170 ± 30
UB	Bassin Loire	47°13'16 N / 00°06'10 E	Sédiment de surface	/	/	/	/
DC	Bassin Loire	47°13'16 N / 00°06'10 E	Sédiment de surface	/	/	/	/
B2(SC)	Bassin Loire	47°16'56 N / 02°03'47 O	Carotte sédimentaire (0-16 cm)	/	/	/	/
AIEA-385	Mer d'Irlande	/	Sédiment marin	Spéctrométrie alpha + ICP-MS	²⁴¹ Am : 3,78-4,01 Bq/kg	Spéctrométrie alpha + ICP-MS	²³⁹ Pu : 1,30-2,07 Bq/kg

2. Traitement des échantillons

2.1. Protocole utilisé

Les différentes analyses s'effectuent après remise en solution des échantillons. On présente ici le protocole de lixiviation utilisé. Ce protocole doit permettre de remettre en solution tout l'Am et le Pu. L'Am et le Pu étant d'origine anthropique (essais nucléaires atmosphériques), on s'attend à ce qu'il soit adsorbé à la surface des particules (et pas incorporé dans les silicates). Solution de lixiviation en milieu acide, les phénomènes de sorption/complexation étant facilités à des $\text{pH} < 2$ (déprotonation des sites). Le protocole doit également intégrer une phase de destruction de la matière organique car cette dernière peut complexer l'Am et le Pu. Une étape calcination des échantillons avant la remise en solution est donc nécessaire. Les différentes étapes du prétraitement des échantillons jusqu'à la remise en solution sont résumées à la figure II.4.

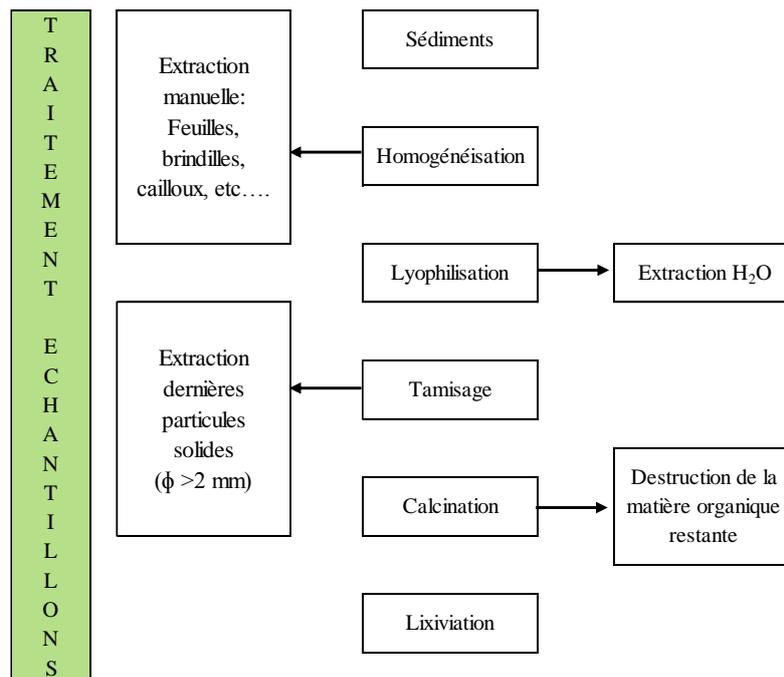


Figure II. 4 : Schéma récapitulatif des différentes étapes du prétraitement des échantillons jusqu'à la remise en solution (lixiviation).

2.2. Etapes de traitement des échantillons

Les différents traitements des échantillons (figure II.4) sont détaillés comme suit :

2.2.1. Homogénéisation

L'homogénéisation consiste à enlever à la main les plus gros des morceaux de matière organique et inorganique présents dedans (feuilles, brindilles de bois, petits cailloux) afin de faciliter ensuite la déposition des échantillons (sols ou sédiments) dans les plateaux de lyophilisation.

2.2.2. Lyophilisation

La lyophilisation consiste à ôter l'eau d'un produit liquide, pâteux ou solide, à l'aide de la surgélation puis une évaporation sous vide de la glace sans la faire fondre.

Le principe de base est que lorsque l'on réchauffe de l'eau à l'état solide à très basse pression, l'eau se sublime, c'est-à-dire qu'elle passe directement de l'état solide à l'état gazeux.

La vapeur d'eau (ou de tout autre solvant) quitte le produit et on la capture par congélation à l'aide d'un condenseur, ou piège froid.

Cette technique permet de conserver à la fois le volume, l'aspect et les propriétés de l'échantillon (sol/sédiment) traité.

Les échantillons sont répartis de façon la plus uniforme possible dans les plateaux, en faisant attention de ne pas dépasser 2 cm de hauteur à l'intérieur des plateaux (Figure II.5). Ensuite, les échantillons sont placés au lyophilisateur et le programme de lyophilisation montré à la figure II.6 est lancé.



Figure II. 5 : Echantillon (sédiment) frais placé dans un des plateaux de lyophilisation

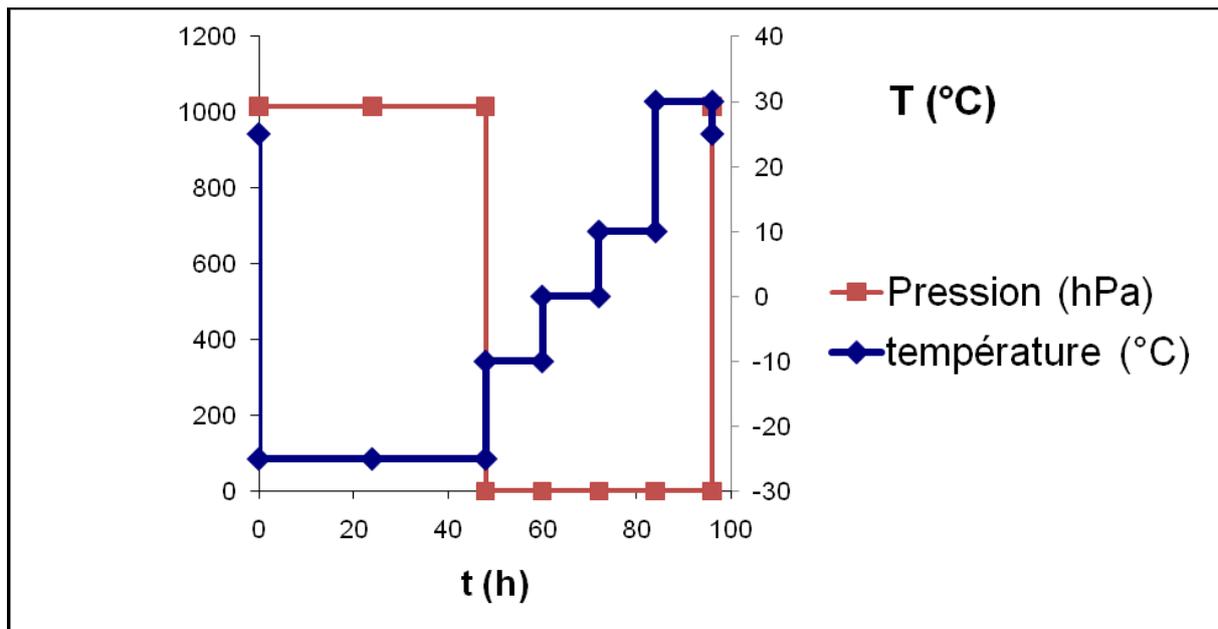


Figure II. 6 : Graphique représentant le programme de pression et température utilisé pour la lyophilisation
 L'intérêt de la lyophilisation est d'extraire l'eau présente dans l'échantillon afin de ne pas perturber les pH de lixiviation et aussi de rendre répétables les manipulations.

2.2.3. Tamisage

Le tamisage permet d'enlever les derniers petits cailloux, coquillages ou brindilles restants. Les tamis utilisés ont un diamètre de port de 2 mm. Cette étape a été effectuée sous sorbonne du fait de la poussière créée par le tamisage. En effet les échantillons (sols/sédiments) étant desséchés, la moindre friction engendrait des poussières très volatiles (Figure II.7).



Figure II. 7 : Echantillons (Sédiments) lyophilisés passés au tamis 2 mm sous sorbonne

2.2.4. Calcination

Après l'étape de tamisage, les échantillons (sols/sédiments) sont mis dans des béchers en pyrex et sont placés dans des fours programmables avec le programme de chauffage montré à la figure II.8.

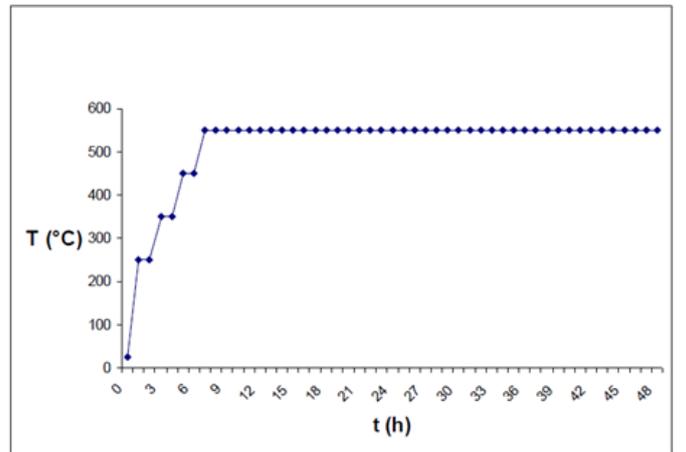


Figure II. 8 : Graphique représentant le programme de température utilisé pour la calcination

La calcination est une technique de préparation d'échantillon utilisée en chimie analytique qui consiste à chauffer l'échantillon à haute température sous air ou sous atmosphère neutre pour provoquer des réactions physiques et chimiques et mettre ainsi l'échantillon dans un état de référence. En effet, un certain nombre de propriétés des matériaux dépendent de la température et de l'historique de l'échantillon comme par exemple de l'humidité.

La calcination permet de l'abstraire de ces effets et donc d'avoir des mesures reproductibles, de pouvoir comparer différents échantillons.

La calcination permet aussi de transformer les matières organiques restantes en dioxyde de carbone et graphite, transformer le calcaire en oxyde de calcium et oxyder les oxydes de fer présents dans les sols et sédiments. Ceci permettra de libérer les radioéléments potentiellement complexés dans ces phases.

Le fer réduit ayant une couleur verdâtre, on pourra facilement vérifier la bonne calcination de l'échantillon par le changement de couleur, soit l'oxydation du fer présent (obtention du Fe_2O_3) (Figure II.9).

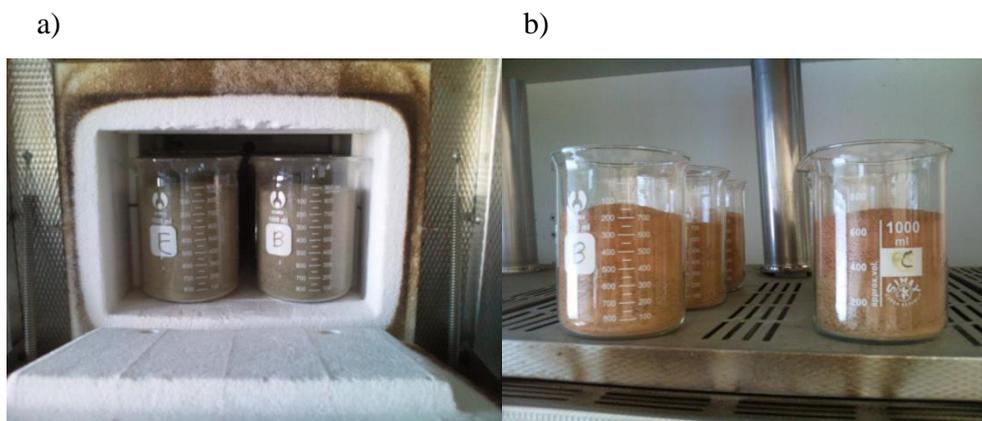


Figure II. 9. a) : Sédiments lyophilisés et tamisés avant calcination. b) : Sédiments lyophilisés et tamisés avant calcination

2.2.5. Lixiviation

Provenant du latin *lixivium* (lessive), la lixiviation désigne une technique de lessivage de produits solides (sol/sédiment) par un solvant approprié (l'acide nitrique souvent), de façon à en extraire les parties solubles. Le lixiviat, liquide que produit l'opération, peut ensuite être traité pour en extraire et quantifier les éléments d'intérêt (Am et Pu).

Cette lixiviation s'est tout d'abord effectuée sur 100 g afin de mieux détecter l'Am et le Pu, mais les effets de matrice plus importants ont contrebalancé les avantages liés à une masse plus importante. Par conséquent, la lixiviation s'est finalement effectuée sur une masse de 10 g de cendres par échantillon selon le protocole montré au tableau II.2.

Tableau II. 2 : Différents étapes du protocole de lixiviation utilisée

Protocole de lixiviation utilisé	
Etape	Procédure
1	Dissolution de 10 g de sol/sédiment dans HNO ₃ concentré + chauffage à reflux pendant 5 heures
2	Evaporation à sec
3	Redissolution dans de l'eau régale (1/3 HNO ₃ concentré-2/3 HCl concentré) + chauffage à reflux pendant 5 heures.
4	Filtration après refroidissement de la solution (filtres Whatman)
5	Evaporation à sec
6	Redissolution dans 60 mL d'HNO ₃ 3M

2.3. Analyse des solutions de lixiviation

Il est important de quantifier les éléments qui sont d'intérêt pour l'analyse ICP-MS-HR à savoir :

-Les radioéléments (U, Th) : l'uranium de par sa quantité peut affecter les analyses d'Am et Pu par ICP-MS-HR, soit par sa trainée de pic sur les masses adjacentes (239, 240 et 241) ou bien par la formation de ses hydrures (UH et UH₂) qui tombent sur les masses adjacentes (23 et 240) (Xiao *et al.*, 2014).

-Le Th comme tétravalent pourrait suivre le comportement du Pu et se concentrer dans la fraction Pu ce qui peut engendrer un effet de matrice important lors de l'analyse par ICP-MS-HR.

-Les interférents isobariques polyatomiques notamment le Pb, Hg, Bi et Tl, ces derniers peuvent constituer, en solution, des espèces polyatomiques qui tombent sur les masses d'intérêt (239, 241) lors de l'analyse par spectrométrie de masse (ICP-MS-HR) (Pointurier *et al.*, 2008).

-Les éléments majeurs (Na, Ca, K, Mg, Fe) qui peuvent, à forte teneur, générer un effet de matrice important perturbant ainsi l'analyse par ICP-MS-HR en solution.

3. Démarche analytique pour l'analyse d'Am et Pu dans les solutions de lixiviation

Après les différents prétraitements de l'échantillon (sol/sédiment) (montrés précédemment), 10 g de sédiment ou de sol sec est calciné et lixivié en 60 mL d'HNO₃ 3M tout en ajoutant une quantité de 5 mBq en ²⁴³Am comme traceur chimique. La solution de lixiviation est ensuite filtrée (en utilisant des filtres 0,45 µm en PTFE) et chargée sur la résines DGA pour séparer l'Am et le Pu des différents éléments cités ci-dessus. Enfin les fractions Am et Pu collectées seront analysées par la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif et haute résolution (ICPMS-HR) et un système d'introduction de l'échantillon de haute efficacité APEX-Q (ESI) combiné à une membrane de désolvation (ACM) (Figure II.10).

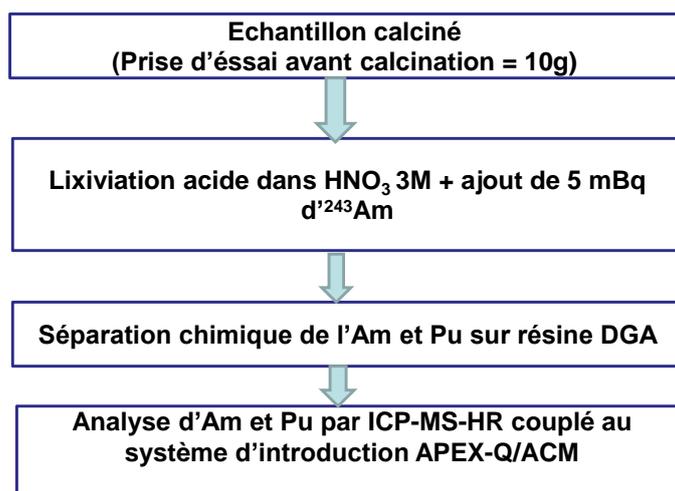


Figure II. 10 : Schéma récapitulatif de la démarche analytique utilisée

3.1. Séparation sur colonne

La séparation d'Am et de Pu des différents interférents, du Th et U et du maximum de la charge saline est réalisé sur une colonne contenant la résine DGA Normale.

La résines Eichrom® DGA Normale est une résine pour extraction chromatographique dans laquelle le groupement d'extraction utilisé est le N,N,N',N'-tetra-n-octyldiglycolamide (Figure II.11).

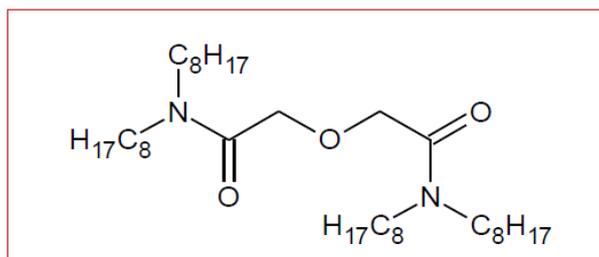


Figure II. 11 : Formule topologique du groupement extractant de la résine DGA Normale

Cette résine montre une grande affinité pour l'Am(III) et le Pu(IV) aussi bien en milieu acide nitrique qu'en acide chlorhydrique. Ceci peut être expliqué par les deux équilibres suivants :



M = Lanthanides / Actinides, X = ions Cl ou NO₃

Pour les manipulations, on utilise le montage expérimental montré à la figure II.12 où on contrôle le débit (1,5 mL/min) en utilisant une pompe péristaltique de la marque Ismatec.

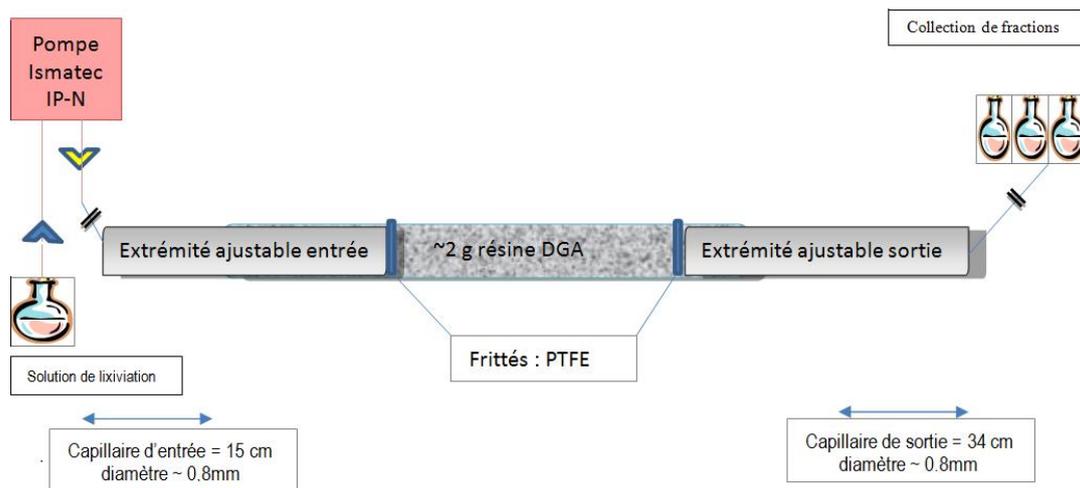


Figure II. 12 : Schéma expérimental du montage de la séparation d'Am et Pu

Une estimation des différents volumes de solution à utiliser peut être faite à partir de la relation $V_e = V_m + K_d \times V_m$ avec V_e : volume d'élution (mL), V_m : volume mort de la colonne (mL) déterminé expérimentalement et K_d : coefficient de distribution (mL/g). Une estimation des différents volumes de solutions de rinçage, à utiliser pour éluer 99,9% des différents éléments, peut être calculée en utilisant l'intervalle $[V_e - 3\sigma ; V_e + 3\sigma]$ avec V_e : volume d'élution (mL), σ : est la largeur à mi-hauteur du pic, de type gaussien, déterminée expérimentalement.

3.2. Expériences de batch

Les conditions de sorption/élution sont définies sur la base des valeurs de K_d publiées dans la littérature ; des analyses complémentaires ont été réalisées pour Eu, Ca.

Après avoir effectué les traitements préalables des échantillons (sols/sédiments), j'ai entamé la série de manipulations visant à mesurer les valeurs de K_d dans différents milieux ainsi que la cinétique de sorption de l'euprium sur la résine DGA, afin de les comparer aux données dans la littérature.

Toutes les manipulations ont été réalisées en respectant un rapport solide/liquide d'environ 20 afin que les résultats soient comparables aux données de la littérature.

4. Les techniques de mesure utilisés

4.1. La Spectrométrie de masse

Deux appareils ont été utilisés l'ICP-MS à quadripôle et l'ICP-MS-HR couplé au système d'introduction Apex-Q/ACM.

4.1.1. Spectrométrie de Masse Couplée à un Plasma Inductif (ICP-MS à quadripôle)

L'ICP-MS (Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectroscopy) est une méthode d'analyse multi-éléments. Le principe consiste à introduire la solution à analyser dans le nébuliseur à l'aide d'une pompe péristaltique. La solution transformée en aérosol sera mélangée à de l'argon. Ce nuage de micro-gouttelettes est ensuite vaporisé, dissocié, atomisé et ionisé par une température élevée (entre 6473 et 8273 °C) à l'aide d'un plasma. Ce dernier est entretenu par des champs magnétiques et électriques à l'intérieur de la bobine d'induction d'un générateur de hautes fréquences. Le faisceau d'ions ainsi créé est aspiré par l'interface d'échantillonnage. Ce dernier permet de transférer un échantillon représentatif des ions du plasma vers la chambre à vide élevé où les lentilles stoppent les photons et focalisent les ions pour les amener au quadripôle pour la séparation de masse. Enfin, les ions transmis par le quadripôle sont détectés dans le détecteur par un ensemble multiplicateur d'électrons. Le signal se traduit en nombre de coups, une interface informatique assure le transfert des données afin qu'elles soient traitées. Cette technique est utilisée pour analyser les éléments majeurs (Fe, Al et Ca) ainsi que les éléments interférents cités auparavant dans les solutions de lixiviations des différents échantillons. Les incertitudes sur les éléments sont généralement entre 4 et 9%. L'appareil utilisée est le 'Elément XSERIES 2 du Thermoscientific' (Figure II.13).

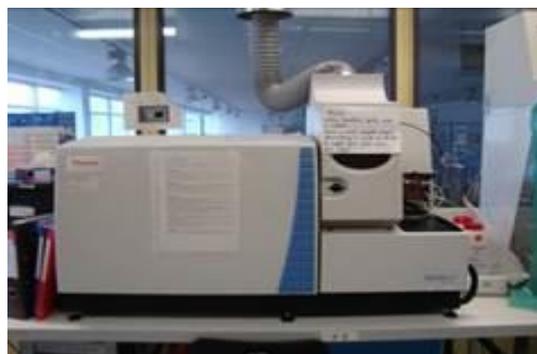


Figure II. 13 : Elément XSERIES 2 du Thermoscientific

4.1.2. ICP-MS-HR couplé au système d'introduction Apex-Q/ACM

Il s'agit de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif et haute résolution (ICPMS-HR) et un système d'introduction de l'échantillon de haute efficacité APEX-Q (ESI) combiné à une membrane de désolvatation (ACM).

Cette deuxième technologie d'ICP-MS est caractérisée par une filtration en masse via une configuration de type Nier-Johnson inversée. Elle correspond à l'association d'un secteur magnétique et d'un secteur électrostatique permettant la réalisation d'une double focalisation.

Ceci aboutit à l'obtention d'une meilleure sensibilité et d'une meilleure résolution comparée à l'ICP-MS quadripolaire. L'analyse reste multi élémentaire, rapide (moins que pour un ICP-MS quadripolaire) et sélective. Les limites de détection s'en trouvent conséquemment améliorées et atteignent le ppq pour les ions non interférés. L'élément XR de Thermoscientific (Figure II.14) possède ce type d'instrument mis en service commun depuis 2004. C'est un ICP-MS (Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometer) de type HR (High Resolution) (Figure II.14).



Figure II. 14 : Element XR du Thermoscientific

4.2. La chromatographie ionique

Cette technique permet l'identification et la quantification des ions contenus dans un milieu aqueux. Ce dernier constitue la phase mobile (éluant) et la phase stationnaire est constituée par un solide (colonne de séparation) qui joue le rôle d'échangeur d'ions. La colonne est composée d'une résine chargée soit positivement (pour séparer des anions) soit négativement (pour séparer des cations). Les ions migrent au sein de la colonne en fonction de leur taille, de leur charge et de leur degré d'hydratation. Chaque espèce ionique est ainsi séparée et détectée par un conductimètre à la sortie de la colonne. La concentration de l'espèce ionique dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité. Cette technique est utilisée pour

déterminer les concentrations des anions et cations majeurs (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}) dans les solutions de lixiviation des différents échantillons. La précision de la mesure est inférieure à 5%. L'appareil utilisée est le 'PROFESSIONNAL IC 850 Metrohm' (Figure II.15).



Figure II. 15 : PROFESSIONNAL IC 850 Metrohm

5. Références bibliographiques

Pointurier, F., Hémet, P., and Hubert, A. (2008). Assessment of plutonium measurement in the femtogram range by ICP-MS; correction from interfering polyatomic species. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **23**, 94-102.

Xiao, G., Saunders, D., Jones, R. L., and Caldwell, K. L. (2014). Determination of ^{241}Am in Urine Using Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **301**, 285-291.

CHAPITRE IV : Résultats et discussion

Table des matières

CHAPITRE IV : Résultats et discussion.....	87
Table des matières.....	87
Liste des figures.....	88
Liste des tableaux.....	90
Liste des principaux symboles et abréviations.....	91
1. Introduction (méthodologie) :.....	92
2. Approche Kd:.....	94
3. Optimisation du protocole 1 et effet du Ca :.....	100
3.1. La problématique du calcium :.....	100
3.2. Effet de matrice/choix du standard interne :.....	102
3.3. Mise au point du protocole 1 :.....	104
4. Application du protocole 1 avec Am :.....	105
4.1. Mesure de l'américium par ICP-MS-HR après séparation chimique sur DGA selon le protocole 1 :.....	105
4.2. Optimisation du protocole 1/Protocole 2 :.....	106
4.3. Vérification du protocole 2 par ICP-MS à quadripôle :.....	108
4.4. Vérification du protocole 2 par ICP-MS-HR :.....	108
4.5. Vérification du protocole 2 sur matrice environnementale :.....	111
4.6. Origine de l'effet de matrice et optimisation du protocole 2 :.....	112
5. Optimisation du protocole 2 (protocole 3) :.....	113
5.1. Purification de la fraction de l'américium :.....	113
5.2. Elution et purification de la fraction plutonium :.....	114
5.3. Ajustement pour la séparation de La et du Ce de la fraction Am :.....	117
5.4. Utilisation de de l'Ir comme standard interne :.....	117
5.5. Vérification du protocole 3 sur matrice environnementale :.....	118
6. Optimisation du protocole 3/protocole 4 :.....	121
6.1. Etape de purification de la faction du plutonium :.....	121
6.2. Vérification du protocole 4 sur matrice environnementale :.....	121
6.3. Validation du protocole 4 :.....	123
7. Bilan et perspectives :.....	126
8. Référence :.....	129
9. Annexe.....	131
9.1. La fiche de référence pour le matériau de référence AIEA-385 :.....	131
9.2. Composition de la solution synthétique 1 :.....	136
9.3. Composition de la solution synthétique 2 :.....	136
9.4. Composition de la solution synthétique 3 :.....	136
9.5. Liste des potentiels Rédox :.....	137

Liste des figures

FIGURE IV. 1 : DEMARCHE SUIVIE POUR LE DEVELOPPEMENT DES DIFFERENTS PROTOCOLES DE PURIFICATION.....	94
FIGURE IV. 2 : VALEURS KD DES RADIOELEMENTS AM(III), U(VI), PU(IV), TH(IV) DANS HNO ₃	95
FIGURE IV. 3 : VALEURS KD DES RADIOELEMENTS AM(III), U(VI), PU (IV), TH(IV) DANS LE MILIEU HCL.....	96
FIGURE IV. 4 : VALEURS KD DES MAJEURS CA(II), AL(III), FE(III), K(I), MG(II) DANS HNO ₃	96
FIGURE IV. 5 : VALEURS KD DES MAJEURS CA(II), AL(III), FE(III), K(I), MG(II) DANS HCL.....	97
FIGURE IV. 6 : VALEURS KD DES INTERFERENTS POLYATOMIQUES PB(II), TL(I), BI(III), HG DANS HNO ₃	97
FIGURE IV. 7 : VALEURS KD DES INTERFERENTS POLYATOMIQUES PB(II), TL(I), BI(III), HG DANS HCL.....	98
FIGURE IV. 8 : CONDITIONS D'ACIDITE ADEQUATES POUR LA SEPARATION DE L'AM ET PU SUR RESINE DGA.....	99
FIGURE IV. 9 : PROTOCOLE 1 POUR LA SEPARATION, CONCENTRATION ET QUANTIFICATION DE L'AM.....	100
FIGURE IV. 10 : KD DU CA EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN HNO ₃	101
FIGURE IV. 11 : KD DU CA EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN CA.....	101
FIGURE IV. 12 : MESURES DE L'AMERICIUM, THALLIUM ET BISMUTH PAR ICP-MS-HR SOLUTION EN PRESENCE DE CALCIUM.....	103
FIGURE IV. 13 : EVOLUTION DU SIGNAL DE L'AMERICIUM EN PRESENCE DE CALCIUM AVEC OU SANS CORRECTION DE L'EFFET DE MATRICE.....	103
FIGURE IV. 14 : PROFILS D'ELUTION DES ELEMENTS CA, AL, FE, K, MG, PB, TH, EU, U, HG ET BI.....	104
FIGURE IV. 15 : SIGNAUX MESURES AUX MASSES ATOMIQUES 239 ET 241.....	105
FIGURE IV. 16 : TRAINEE DE PIC DE L' ²³⁸ U SUR LES MASSES 239 ET 241.....	106
FIGURE IV. 17 : PROTOCOLE 2.....	107
FIGURE IV. 18 : RENDEMENT EU, CONCENTRATION EN U DE LA FRACTION AM PURIFIEE D'APRES LE PROTOCOLE 2. LES INCERTITUDES POUR LE RENDEMENT DE CHIMIE EN EU ET LA TENEUR DE L'U DANS LA FRACTION EU/AM SONT RESPECTIVEMENT 4% ET 12%.....	108
FIGURE IV. 19 : A). CONCENTRATIONS ²⁴¹ AM DE LA SOLUTION SYNTHETIQUE 2 MESUREE PAR ICP-MS-HR ET CALCULEE PAR GRAVIMETRIE. ESTIMATION DU RENDEMENT DE CHIMIE EN AM ET DE L'EFFET DE MATRICE. B). CONCENTRATIONS ²⁴¹ AM DE LA SOLUTION SYNTHETIQUE 3 MESUREE PAR ICP-MS-HR ET CALCULEE PAR GRAVIMETRIE. ESTIMATION DU RENDEMENT DE CHIMIE EN AM ET DE L'EFFET DE MATRICE.....	110
FIGURE IV. 20 : CONCENTRATIONS ²⁴¹ AM CERTIFIEE ET MESUREE PAR ICP-MS-HR POUR LE MATERIAU DE REFERENCE AIEA385. INDICATION SUR LE RENDEMENT DE LA CHIMIE AM ET L'EFFET DE MATRICE.....	110
FIGURE IV. 21 : TENEUR EN U DANS LES FRACTIONS AM DES DIFFERENTS ECHANTILLONS....	111
FIGURE IV. 22 : ANALYSES ²⁴¹ AM DANS GAR-GOLF ET GIR-BLAY PAR ICP-MS-HR ET SPECTROMETRIE-ALPHA. ESTIMATION DU RENDEMENT ANALYTIQUE ET DE L'EFFET DE MATRICE POUR L'ANALYSE PAR ICP-MS-HR.....	112
FIGURE IV. 23 : PROTOCOLE 3 POUR LA SEPARATION, PURIFICATION ET LA CONCENTRATION DE L'AM ET LE PU.....	114
FIGURE IV. 24 : ANALYSES ICP-MS A QUADRIPOLE DES FRACTIONS D'ELUTION DU PROTOCOLE 3.....	116
FIGURE IV. 25 : POURCENTAGE D'ELUTION DES TERRES RARES ET DU TH DANS LES FRACTIONS HNO ₃ 0,01M (F-AM) EN BLEU, HCL 0,1M EN ROUGE ET NH ₂ OH-HCL (F-PU) EN VERT.....	117

FIGURE IV. 26 : PROTOCOLE 3 DE SEPARATION ET PURIFICATION D'AM ET PU.....	118
FIGURE IV. 27 : TENEUR EN U DES FRACTIONS AM ET PU DES ECHANTILLONS GAR-GOLF ET GIR-BLAY.....	119
FIGURE IV. 28 : ANALYSES ²⁴¹ AM DANS GAR-GOLF ET GIR-BLAY PAR ICP-MS-HR ET SPECTROMETRIE ALPHA. ESTIMATION DU RENDEMENT ANALYTIQUE ET DE L'EFFET DE MATRICE POUR L'ANALYSE PAR ICP-MS-HR.	119
FIGURE IV. 29 : EFFET DE MATRICE ET CHARGE SALINE MESURES DANS LES FRACTIONS AM PURIFIEES (PROTOCOLE 2 ET 3) DE L'ECHANTILLON GAR-GOLF	120
FIGURE IV. 30 : PROTOCOLE 4 POUR LA SEPARATION ET LA PURIFICATION D'AM ET PU.....	121
FIGURE IV. 31 : COMPARAISON DE LA TENEUR EN SELS DISSOUS ET DE L'EFFET DE MATRICE DANS LES FRACTIONS PURIFIEES AM ET PU DE L'ECHANTILLON GAR-GOLF.....	123
FIGURE IV. 32 : ANALYSES ²⁴¹ AM DANS DEUX ALIQUOTES DE L'ECHANTILLON GAR-GOLF PAR ICP-MS-HR ET SPECTROMETRIE ALPHA. ESTIMATION DU RENDEMENT ANALYTIQUE ET DE L'EFFET DE MATRICE POUR L'ANALYSE PAR ICP-MS-HR.....	124
FIGURE IV. 33 : ANALYSES ²³⁹ PU DANS DEUX ALIQUOTES DE L'ECHANTILLON GAR-GOLF PAR ICP-MS-HR. ESTIMATION DU RENDEMENT ANALYTIQUE ET DE L'EFFET DE MATRICE POUR L'ANALYSE PAR ICP-MS-HR.....	124
FIGURE IV. 34 : A). CONCENTRATIONS ²⁴¹ AM CERTIFIEE ET MESUREE PAR ICP-MS-HR POUR LE MATERIAU DE REFERENCE AIEA385. INDICATION SUR LE RENDEMENT DE LA CHIMIE AM ET L'EFFET DE MATRICE B). CONCENTRATIONS ²³⁹ PU CERTIFIEE ET MESUREE PAR ICP-MS- HR POUR LE MATERIAU DE REFERENCE AIEA385. INDICATION SUR LE RENDEMENT DE LA CHIMIE PU ET L'EFFET DE MATRICE.	124
FIGURE IV. 35 : SCHEMA RECAPITULATIF DE L'EVOLUTION DES DIFFERENTS PROTOCOLES DE LA METHODOLOGIE DEVELOPPEE POUR LA SEPARATION ET LA CONCENTRATION D'AM ET PU.....	125
FIGURE IV. 36 : DIFFERENTS ENDROITS D'ECHANTILLONNAGE DANS L'ESTUAIRE DE LA LOIRE (PERON <i>ET AL.</i> , 2016).....	126
FIGURE IV. 37 : LES CINQ CENTRALES NUCLEAIRES SITUEES EN AMANT DE L'ESTUAIRE DE LA LOIRE. LES CINQ CENTRALES SONT ENCERCLEES EN BLEU SUR LA FIGURE.	127
FIGURE IV. 38 : PROTOCOLE 5 POUR LA SEPARATION, PURIFICATION, CONCENTRATION ET QUANTIFICATION DE L'AM, PU, TH ET U.....	128

Liste des tableaux

TABLEAU IV. 1 : INTERFERENTS ISOBARIQUES DE L'AM	92
TABLEAU IV. 2 : CONCENTRATIONS 241AM DU STANDARD CERTIFIE AIEA-385 RECALCULEES EN TENANT COMPTE DE LA DECROISSANCE RADIOACTIVE DU 241PU	109
TABLEAU IV. 3 : CONCENTRATIONS DU CA DANS LA FRACTION AM PURIFIEE POUR LES ECHANTILLONS GAR-GOLF ET GIR-BLAY.....	113
TABLEAU IV. 4 : CONCENTRATIONS DES ELEMENTS TERRES RARES ET DU TH DANS LA FRACTION AM PURIFIEE POUR LES ECHANTILLONS GAR-GOLF.	113
TABLEAU IV. 5 : ANALYSE DE LA SOLUTION DE STANDARD INTERNE EN IR A 40 PPT PAR ICP- MS-HR	118
TABLEAU IV. 6 : DOSAGE DU FE, AL, CA, MG, Y, LA, CE ET TH DANS LA FRACTION AM DE L'ECHANTILLON GAR-GOLF PAR ICP-MS-HR.	120
TABLEAU IV. 7 DETERMINATION DU RAPPORT (238U1H/238U) ET DE LA TENEUR EN URANIUM DANS LA FRACTION PU DE L'ECHANTILLON GAR-GOLF.....	122
TABLEAU IV. 8 : DOSAGE DU FE, AL, CA, MG, Y, LA, CE ET TH DANS LA FRACTION PU DE L'ECHANTILLON GAR-GOLF PAR ICP-MS-HR.	122

Liste des principaux symboles et abréviations

Symbole Abréviation	Signification	Unité
Am	Americium	-
Al	Aluminium	-
Au	Or	-
Bi	Bismuth	-
Ca	Calcium	-
Ce	Cérium	-
cps	Coups	-
Eu	Europium	-
F-Am	Fraction américium	-
F-Pu	Fraction plutonium	-
Fe	Fer	-
Hf	Hafnium	-
Hg	Mercure	-
In	Indium	-
Ir	Iridium	-
Kd	Coefficient de distribution du soluté entre les phases solide et liquide	mL.g-1
La	Lanthane	-
Mg	Magnésium	-
Pb	Plomb	-
ppb	Partie par milliard	µg.L-1
ppt	Partie par trillion	ng.L-1
ppq	Partie par quadrillion	pg.L-1
Pt	Platine	-
Pu	Plutonium	-
Ta	Tantale	-
Th	Thorium	-
Tl	Thalium	-
TODGA	N, N, N', N'-tétra-n-octyldiglycolamide	-
U	Uranium	-
Y	Yttrium	-

1. Introduction (méthodologie) :

Le développement méthodologique correspond à une approche pas à pas qui va être présentée dans ce chapitre permettant de séparer l'américium et le plutonium des éléments majeurs tels que Ca, Fe, Al, K, Mg...etc constituant la matrice de l'échantillon, des éléments formant des interférences isobariques polyatomiques (Tl, Pb, Bi, Hg, Hf, Ir, Pt, Ta, Au) et monoatomiques (Pu) (tableau IV.I) (Varga, 2007 ; Becker, 2005 ; Betti *et al.*, 2000 ; Pointurier *et al.*, 2008 ; Zhongtang *et al.*, 2016 ; Zhongtang *et al.*, 2017 ; Croudace *et al.*, 2017) et des deux actinides naturels U et Th.

Parmi les interférents polyatomiques listés ci-dessus, l'Hf, le Ta, l'Au, et les deux éléments platinoïdes (Ir et Pt) sont des éléments précieux et généralement localisés dans des endroits restreints dans le monde, par conséquent on ne les retrouve pas dans les sédiments et sols sujets de l'étude. Il reste néanmoins à séparer l'américium (Am) du reste d'interférents polyatomiques (Tl, Pb, Bi, Hg).

La stratégie de séparation de l'américium des éléments majeurs et interférents repose sur une approche empirique de type Kd (coefficient moyen de distribution). Le schéma de séparation chimique proposé a ensuite été vérifié en laboratoire en utilisant tout d'abord l'euporium considéré comme analogue chimique de l'américium puis ensuite l'américium.

La démarche schématisée Figure IV.1 servira de base pour la présentation des résultats dans le document. Un bilan sera réalisé en fin de chapitre.

Tableau IV. 1 : Interférents isobariques de l'Am

Analyte		Abondance relative (%)
m/z=241	²⁴¹ Am	-
	²⁴¹ Pu ⁺	-
	²⁴⁰ PuH ⁺	-
	¹⁷⁹ Hf ¹⁴ N ¹⁶ O ₃	13,5
	¹⁷⁸ Hf ¹⁴ N ¹⁶ O ₃ ¹ H	27
	¹⁹³ Ir ¹⁶ O ₃	62,3
	¹⁹⁵ Pt ¹⁴ N ¹⁶ O ₂	33,5
	¹⁹⁴ Pt ¹⁴ N ¹⁶ O ₂ ¹ H	32,7
	²⁰⁹ Bi ³² S ⁺	95
	²⁰⁹ Bi ¹⁶ O ₂ ⁺	99,6
	²⁰⁸ Pb ¹⁶ O ₂ ¹ H	52,1
	²⁰⁶ Pb ³⁵ Cl ⁺	18,3
	²⁰⁵ Tl ³⁶ Ar ⁺	0,24
	²⁰⁴ Pb ³⁷ Cl ⁺	0,34
	²⁰⁷ Pb ³⁴ S ⁺	0,93

	$^{204}\text{Hg}^{37}\text{Cl}$	1,67
	$^{201}\text{Hg}^{40}\text{Ar}^+$	13,1
^{243}Am	$^{180}\text{Hf}^{14}\text{N}^{16}\text{O}_3^1\text{H}$	34,7
	$^{181}\text{Ta}^{14}\text{N}^{16}\text{O}_3$	98,9
	$^{196}\text{Pt}^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^1\text{H}$	25
	$^{195}\text{Pt}^{16}\text{O}_3$	33,6
	$^{194}\text{Pt}^{16}\text{O}_3^1\text{H}$	32,7
	$^{197}\text{Au}^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$	99,2
	$^{208}\text{Pb}^{35}\text{Cl}^+$	39,7
	$^{207}\text{Pb}^{36}\text{Ar}^+$	0,075
	$^{206}\text{Pb}^{37}\text{Cl}^+$	5,8
	$^{209}\text{Bi}^{34}\text{S}^+$	75,8
	$^{203}\text{Tl}^{40}\text{Ar}^+$	29,4

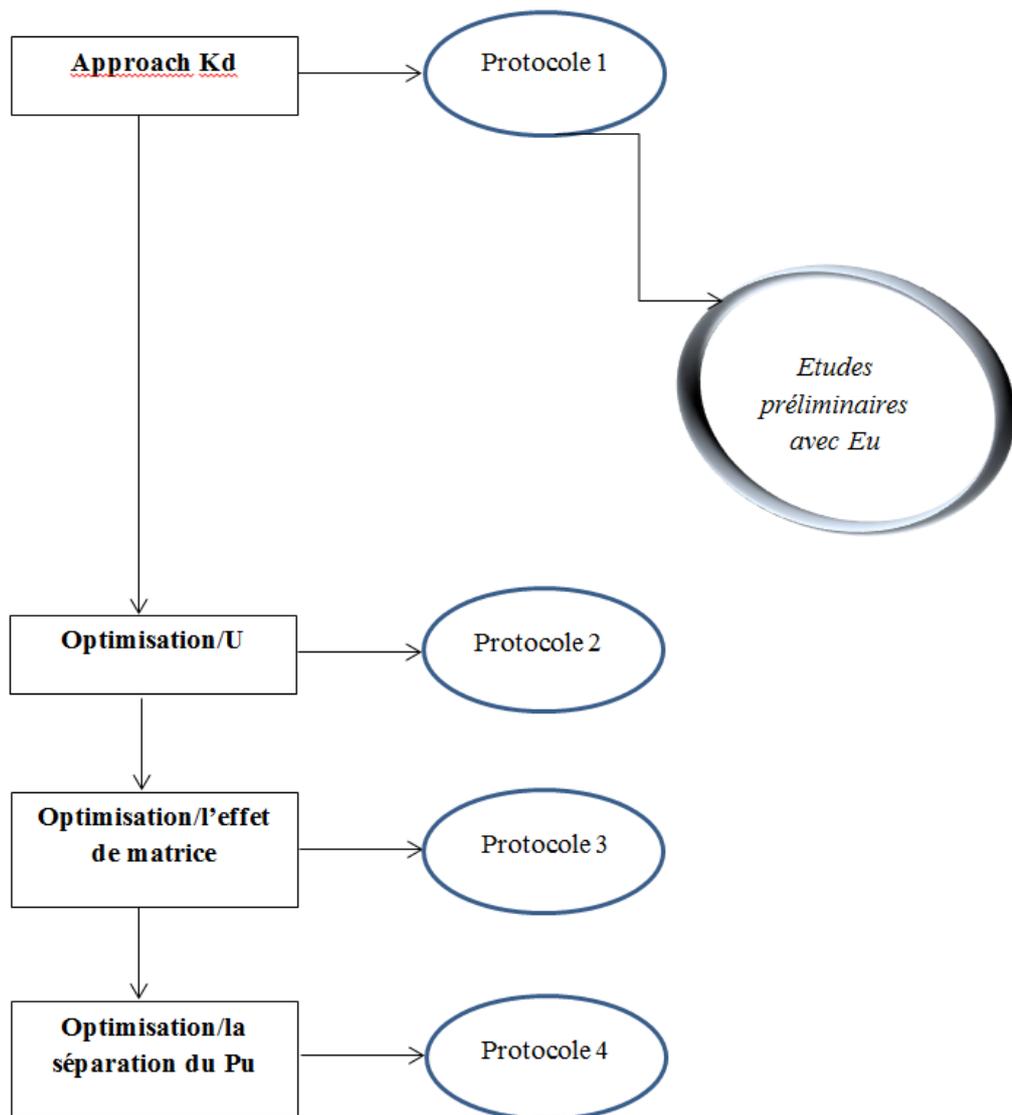


Figure IV. 1 : Démarche suivie pour le développement des différents protocoles de purification

2. Approche Kd:

Définition : Le Kd est défini comme étant le coefficient de distribution du soluté (élément étudié) entre une phase solide (organique) et une phase liquide (aqueuse). Il définit l'adsorption sur une résine. Dans notre cas, il est calculé en utilisant les relations suivantes :

$$\text{Coefficient de distribution (Kd)} = \frac{\text{CX}_{\text{solide}} \text{ par gramme TODGA}}{\text{CX}_{\text{solution}} \text{ par mL de solution}}$$

$$Kd = \frac{(C_B - C_A)/W}{C_A/V}$$

Kd est le coefficient de distribution en **mL/g**.

X : élément donné

C_B et C_A sont les concentrations du soluté avant et après équilibre en **mol/L**.

W est la masse de la résine DGA en **g**.

V est le volume de la solution en **mL**.

L'ensemble des valeurs K_d pour les éléments d'intérêt (radioéléments, majeurs et interférents) issu de la littérature pour différentes conditions d'acidité sont données respectivement aux figures IV.2, IV.3, IV.4, IV.5, IV.6, IV.7

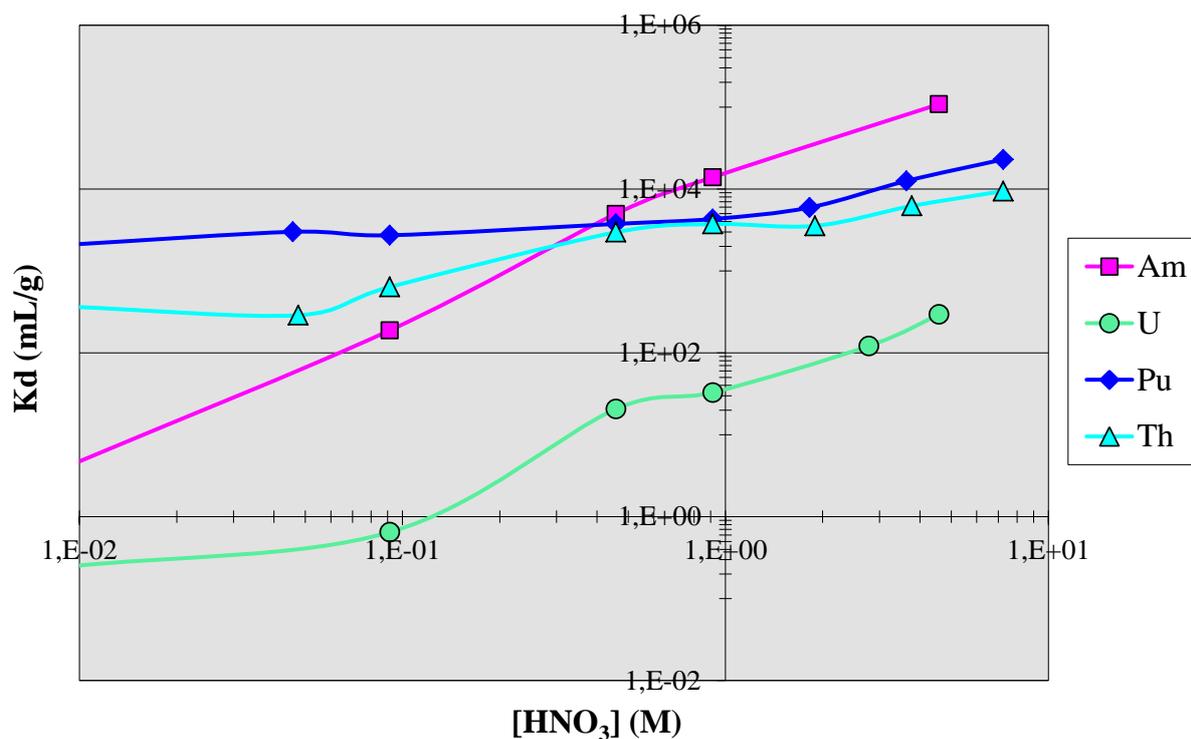


Figure IV. 2 : Valeurs K_d des radioéléments Am(III), U(VI), Pu(IV), Th(IV) dans HNO_3 (Horwitz *et al.*, 2005)

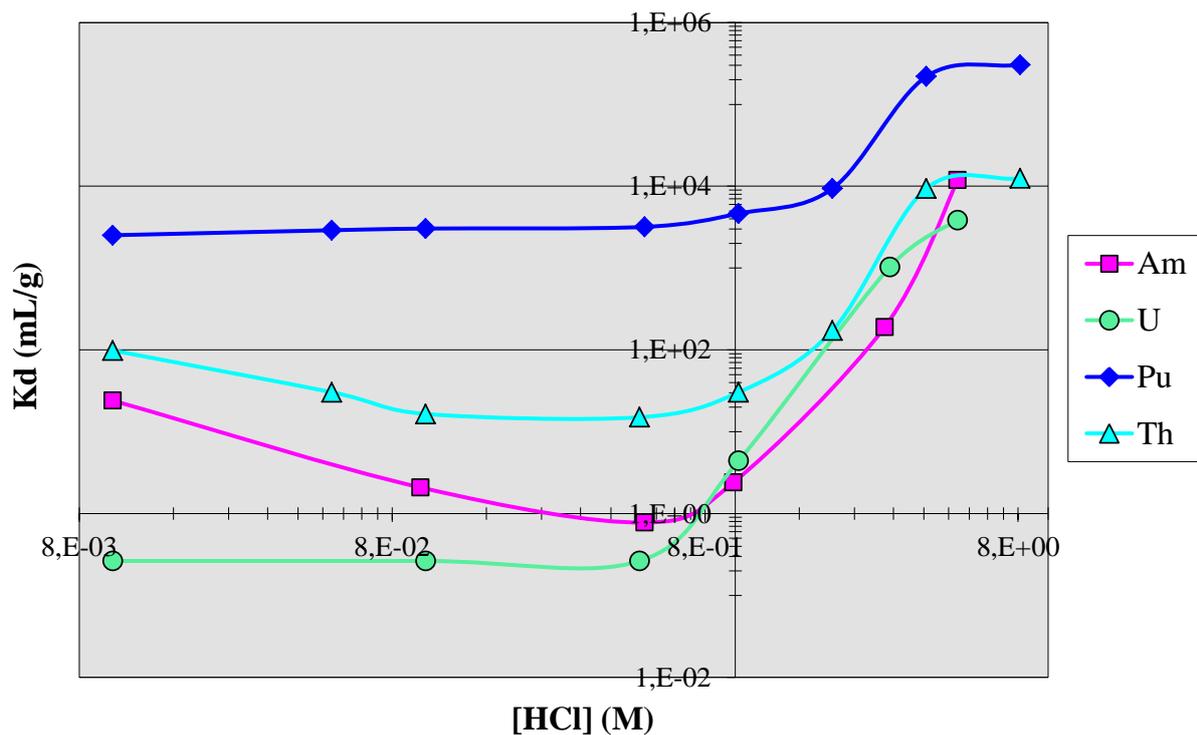


Figure IV. 3 : Valeurs Kd des radioéléments Am(III), U(VI), Pu (IV), Th(IV) dans le milieu HCl (Horwitz *et al.*, 2005)

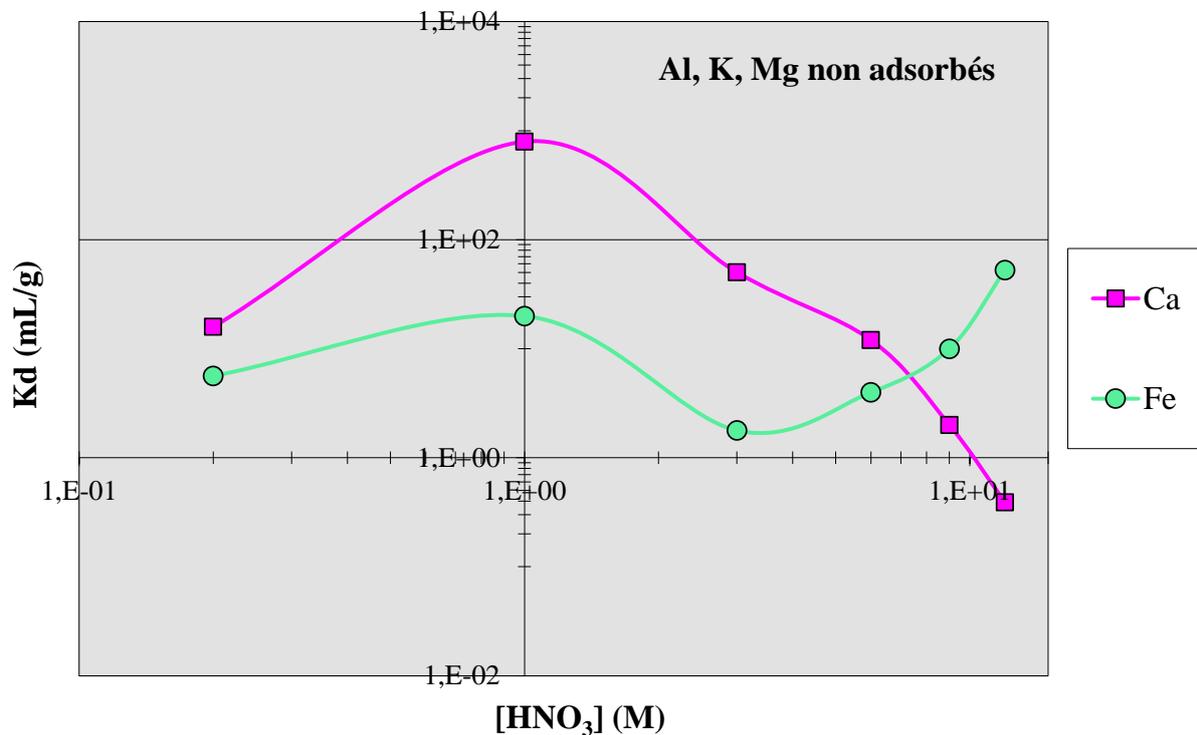


Figure IV. 4 : Valeurs Kd des majeurs Ca(II), Al(III), Fe(III), K(I), Mg(II) dans HNO₃ (Pourmand *et al.*, 2010)

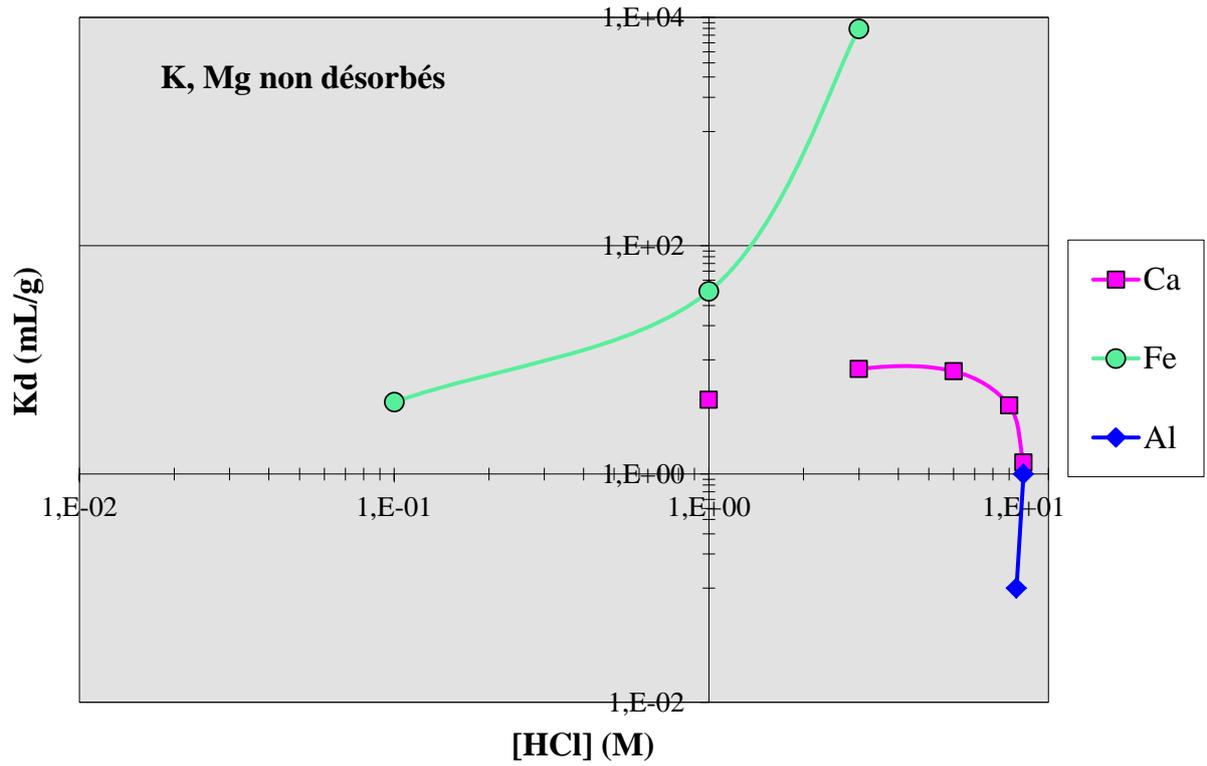


Figure IV. 5 : Valeurs K_d des majeurs Ca(II), Al(III), Fe(III), K(I), Mg(II) dans HCl (Pourmand *et al.*, 2010)

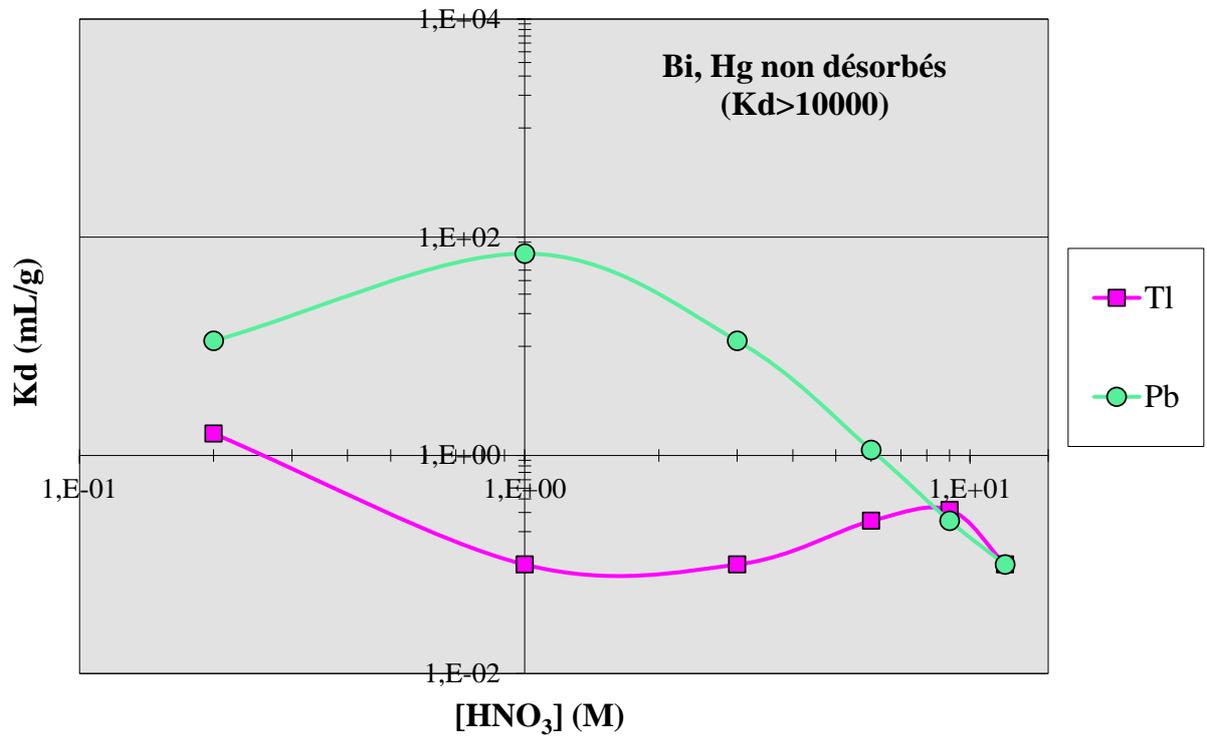


Figure IV. 6 : Valeurs K_d des interférents polyatomiques Pb(II), Tl(I), Bi(III), Hg dans HNO₃ (Pourmand *et al.*, 2010)

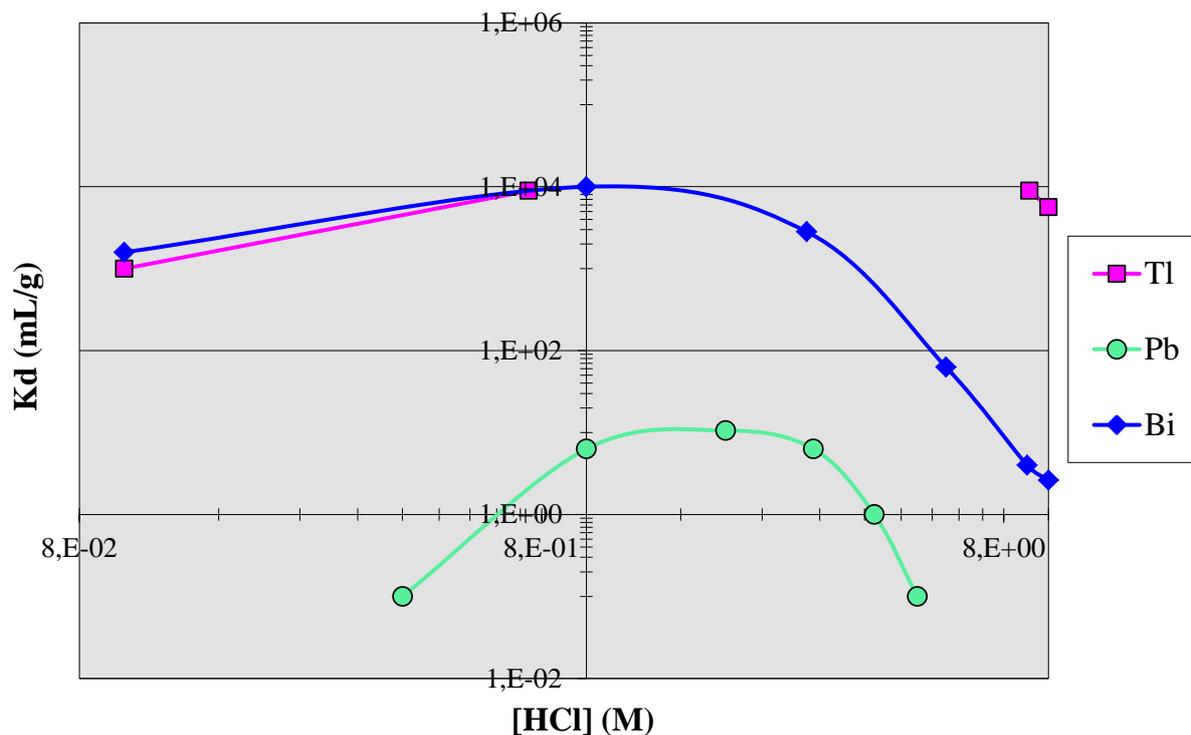


Figure IV. 7 : Valeurs Kd des interférents polyatomiques Pb(II), Tl(I), Bi(III), Hg dans HCl (Pourmand *et al.*, 2010)

L'exploitation des figures ci-dessus nous permet de choisir les milieux de sorption, désorption et séparation de l'Am et Pu sur résine DGA à savoir :

Le milieu HNO₃ 3M permet la rétention de nos deux éléments d'intérêts (Am et Pu) et l'éluion d'une grande partie des éléments majeurs et interférents polyatomiques (Ca, Fe, Al, K, Mg, Tl, Pb). Le Bi, l'U et le Hg restent sorber sur la résine.

Le milieu HNO₃ 0,1M permet l'élimination de l'uranium.

Le milieu HCl 0,1M permet d'éluier l'Am avec le Th alors que le Pu, Hg et le Bi restent fixer sur la colonne tout au long de la séparation (Figure IV.8).

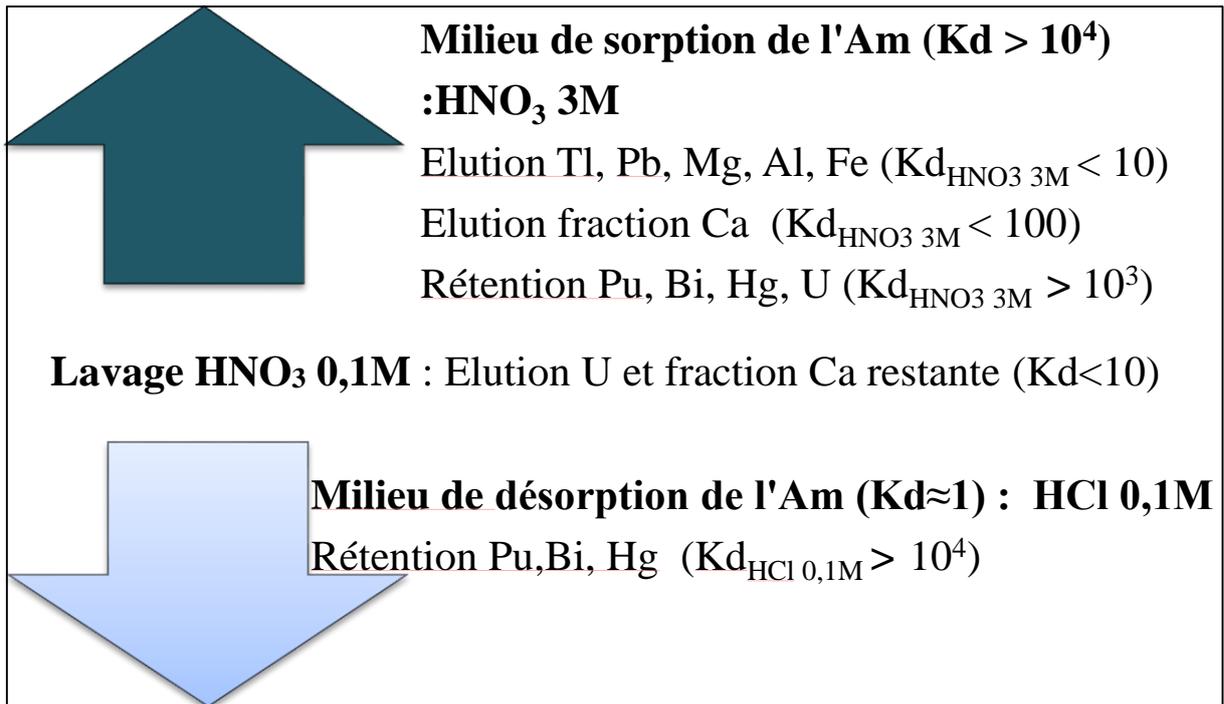


Figure IV. 8 : Conditions d'acidité adéquates pour la séparation de l'Am et Pu sur résine DGA
 Sur la base de ces données, on peut donc envisager le schéma Figure IV.9 (protocole 1) pour séparer/concentrer l'américium avec une seule résine (Kazi *et al.*, 2014).

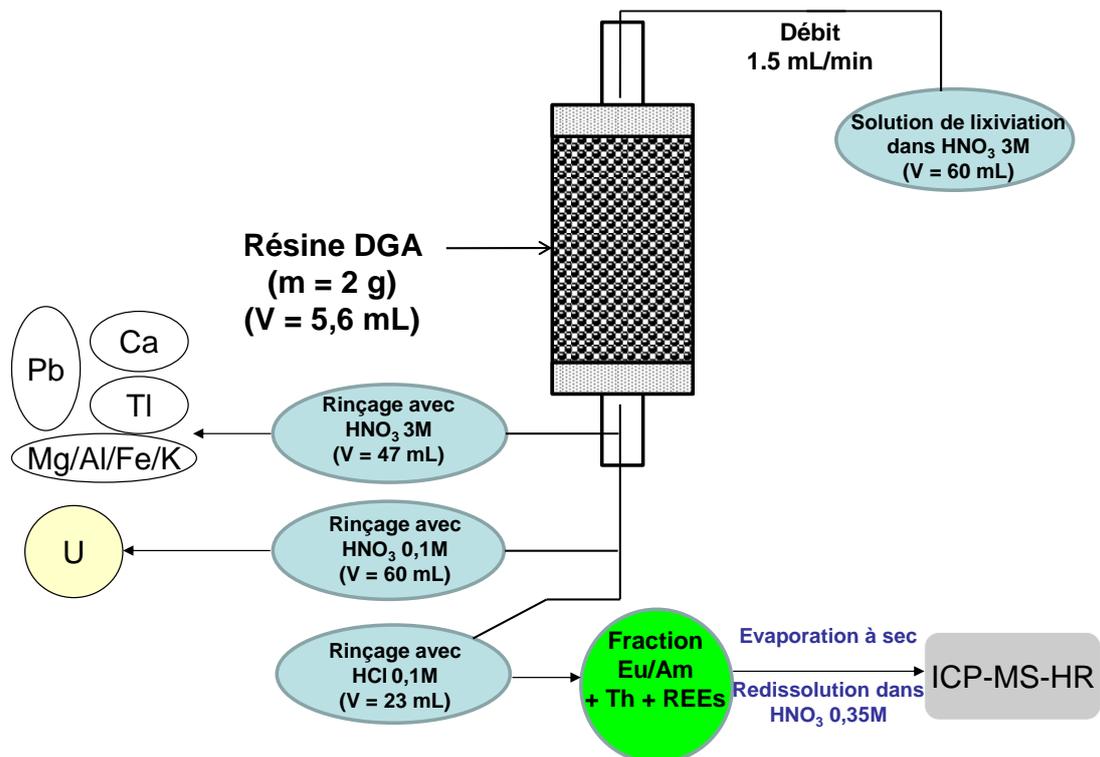


Figure IV. 9 : Protocole 1 pour la séparation, concentration et quantification de l'Am
Ce protocole a donc été testé avec Eu. L'effet du calcium (qui suit le comportement de l'Eu lors du rinçage avec HCl 0,1M) sur le procédé a été particulièrement suivi/étudié.
Le protocole ainsi validé a été ensuite appliqué à l'américium. Les résultats de ce travail font l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

3. Optimisation du protocole 1 et effet du Ca :

Une étape simplifiée du protocole est de fixer les actinides directement à partir de la solution de lixiviation. Une étape de pré concentration est en général réalisée pour éliminer les majeurs (Ca, Al, Fe, Mg, K).

L'élément majeur le plus gênant est le Ca, il est adsorbé et peut donc entrer en compétition avec la rétention des actinides. Pour rappel, la quantité de Ca est importante dans les échantillons sédiments et sols étudiés avec des concentrations qui varient entre 20 et 60g par Kg de sédiment/sol sec lixivié (Chapitre II). Ce premier point a été évalué de manière « théorique » par modélisation sur des solutions synthétiques et de lixiviation avec l'Eu. Les résultats de ce travail seront présentés dans une première partie. Une analyse de faisabilité a été réalisée à l'aide de l'Eu.

3.1. La problématique du calcium :

Les valeurs K_d calculées à partir des expériences en batch sont représentées sur la figure IV.10. Dans le domaine de concentration étudié, la résine DGA montre une grande affinité pour le calcium ($K_d \approx 10^3 \text{ mL/g}$) (Figure IV.10). Plus la concentration en Ca augmente, plus le phénomène de saturation de la résine a lieu. A partir d'une concentration en Ca égale à 10^{-3} M (40 mg/L), les valeurs K_d diminuent et le Ca n'est plus sorbé sur la résine DGA (Figure IV.11).

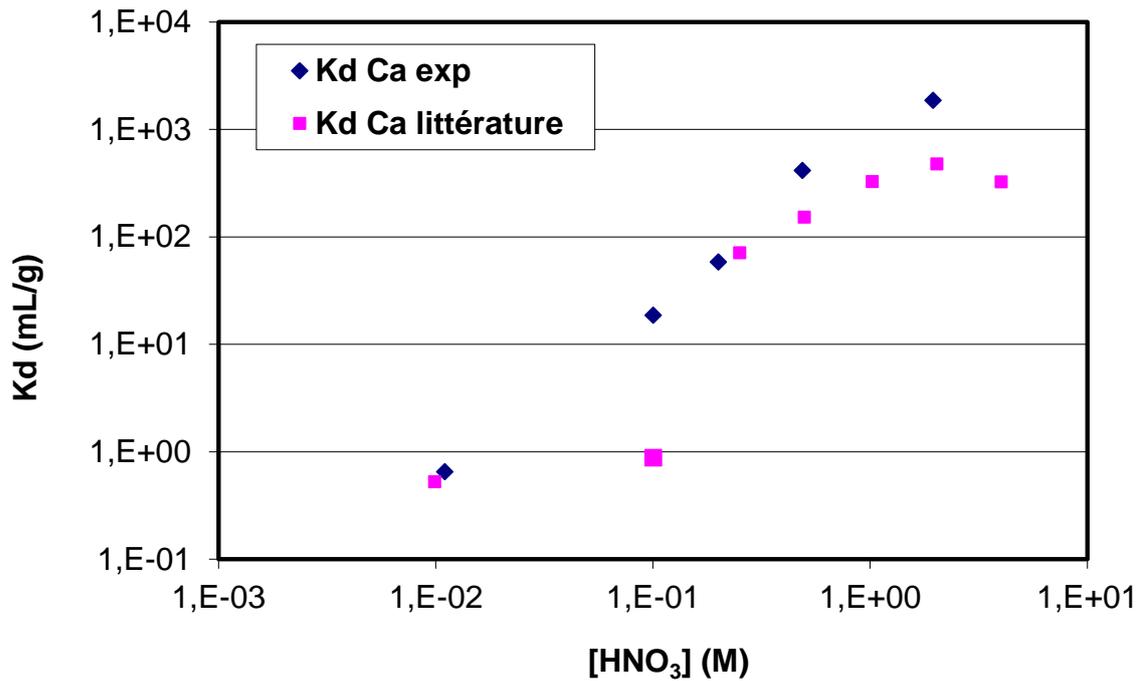


Figure IV. 10 : Kd du Ca en fonction de la concentration en HNO₃

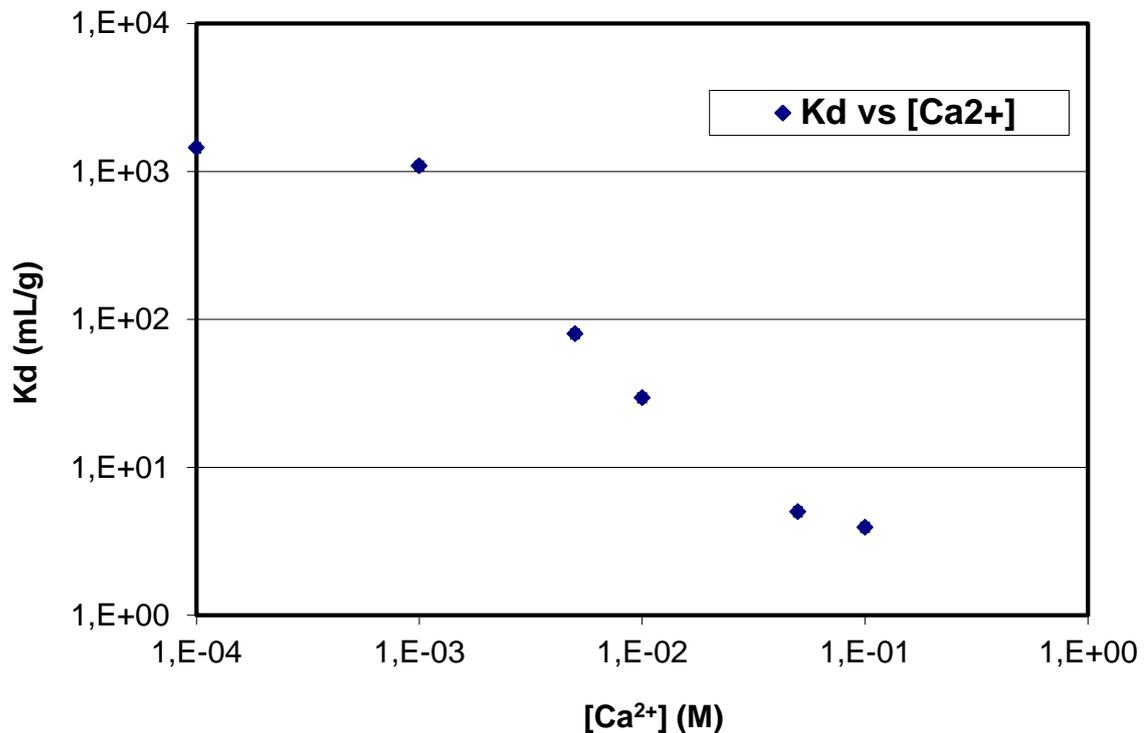
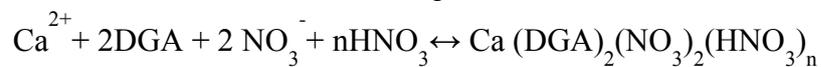


Figure IV. 11 : Kd du Ca en fonction de la concentration en Ca

Le calcium est adsorbé sur la résine DGA selon l'équilibre suivant :



Le seuil de la saturation de la résine DGA en Ca a été étudié expérimentalement pour l'Eu pour deux concentrations en Ca à partir d'une solution synthétique Il n'en

reste pas moins que le Ca restant en quantité importante dans la colonne et suit le comportement de l'Am dans le protocole 1. Une étude a été réalisée pour voir l'effet du Ca sur la sensibilité de l'américium lors de la mesure par ICP-MS-HR.

3.2. Effet de matrice/choix du standard interne :

L'effet de matrice est provoqué par la présence en fortes concentrations des éléments facilement ionisables constituant la matrice de l'échantillon tels que les alcalins et les alcalino-terreux.

Il se traduit par les dérives à court et long terme qui affectent la réponse des spectromètres de masse à source ICP provenant du cumul des variations de différentes caractéristiques instrumentales survenant au cours d'une séance d'analyse qui sont les suivantes :

- les variations d'efficacité de nébulisation provenant des variations de propriétés physiques des solutions ou du bouchage progressif des cônes.
- les variations d'efficacité d'ionisation au sein du plasma dues à des concentrations variables en éléments facilement ionisables dans la matrice.
- les variations de l'efficacité d'extraction des ions du plasma dues à l'altération de la géométrie de l'état de surface des cônes.
- les variations d'efficacité de transmission des ions au niveau des lentilles électrostatiques dues aux effets de charge d'espaces qui résultent de la répulsion mutuelle des ions positifs au sein d'un faisceau très dense de particules de même charge et qui aboutissent à transmettre préférentiellement dans l'analyseur les ions lourds aux dépens des ions légers.

L'effet de matrice se corrige en utilisant la standardisation interne qui consiste à ajouter dans toutes les solutions à analyser (étalons et solutions d'analyses des échantillons), un standard interne à la même concentration. Le standard interne se caractérise par une masse atomique et un potentiel d'ionisation proches de ceux de l'analyte et une teneur basse à l'état naturel dans les échantillons (Christian *et al.* 2000). Le standard interne le mieux adapté pour corriger l'effet de matrice doit avoir le même comportement que l'analyte dans le plasma (augmentation ou diminution du signal).

Le choix du standard interne pour l'analyse de l'américium a été déterminé en mesurant la réponse de ce dernier et celles de deux standards internes ^{205}Tl et ^{209}Bi , couramment utilisés vers les hautes masses atomiques, en présence de calcium à différentes concentrations :

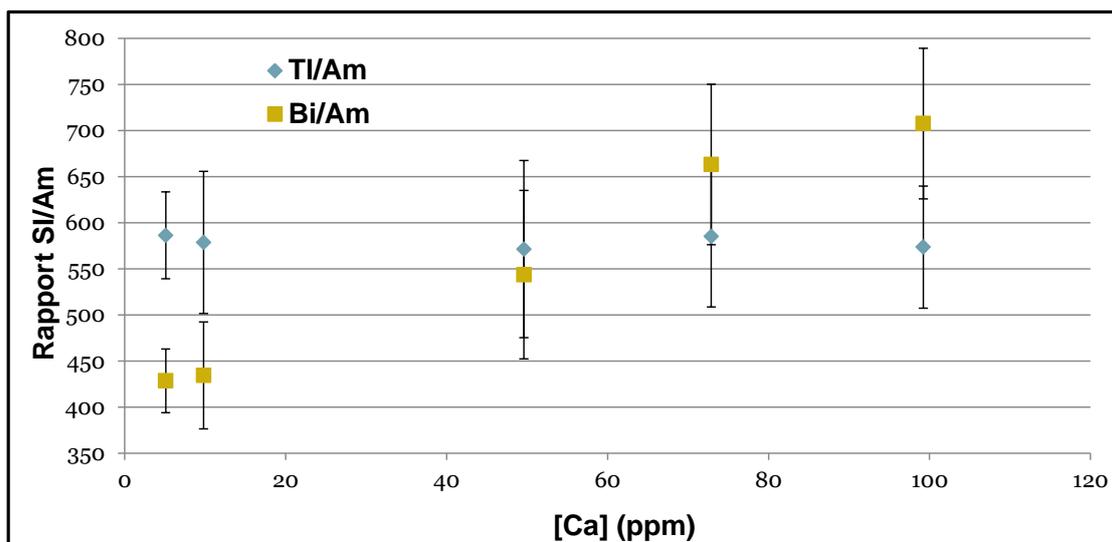


Figure IV. 12 : Mesures de l'américium, thallium et bismuth par ICP-MS-HR solution en présence de calcium
 La Figure IV.12 montre le rapport du signal de l'américium normalisé à ceux du bismuth et thallium. Le rapport reste constant lorsque le standard interne a le même comportement que l'américium dans le plasma. On observe un rapport Am/Tl constant pour une concentration en calcium variant de 10 à 100 ppm alors que le rapport Am/Bi diminue pour des valeurs de concentrations croissantes en calcium. Par conséquent, le thallium est le standard interne le plus adapté pour corriger l'effet de matrice sur le signal de l'américium en présence de calcium (jusqu'à 100 ppm) comme le montre la figure IV.13.

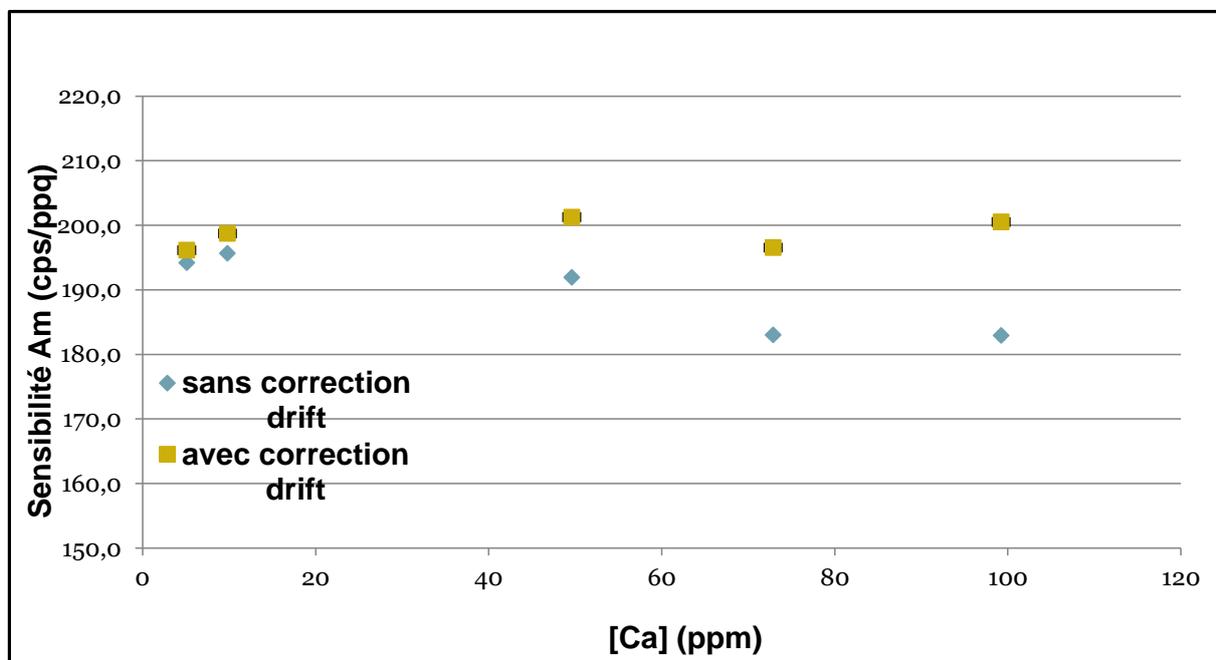


Figure IV. 13 : Evolution du signal de l'américium en présence de calcium avec ou sans correction de l'effet de matrice

3.3. Mise au point du protocole 1 :

La mise en place du protocole 1 a été réalisée avec l'eupremium. Les analyses quantitatives des différentes fractions collectées au cours du protocole ont été effectuées par ICP-MS à quadripôle et chromatographie ionique (CI). Une estimation des différents volumes de solution à utiliser peut être faite à partir de la relation $V_e = V_m + K_d \times V_m$ avec V_e : volume d'élution (mL), V_m : volume mort de la colonne (mL) déterminé expérimentalement et K_d : coefficient de distribution (mL/g). Une estimation des différents volumes de solutions de rinçage, à utiliser pour éluer 99,9% des différents éléments, peut être calculée en utilisant l'intervalle $[V_e - 3\sigma ; V_e + 3\sigma]$ avec V_e : volume d'élution (mL), σ : est la largeur à mi-hauteur du pic, de type gaussien, déterminée expérimentalement. Les profils d'élution des éléments contenus dans une solution de lixiviation « Gar-Golf », obtenus après passage sur la colonne DGA selon le protocole 1, sont présentés sur la figure IV.14.

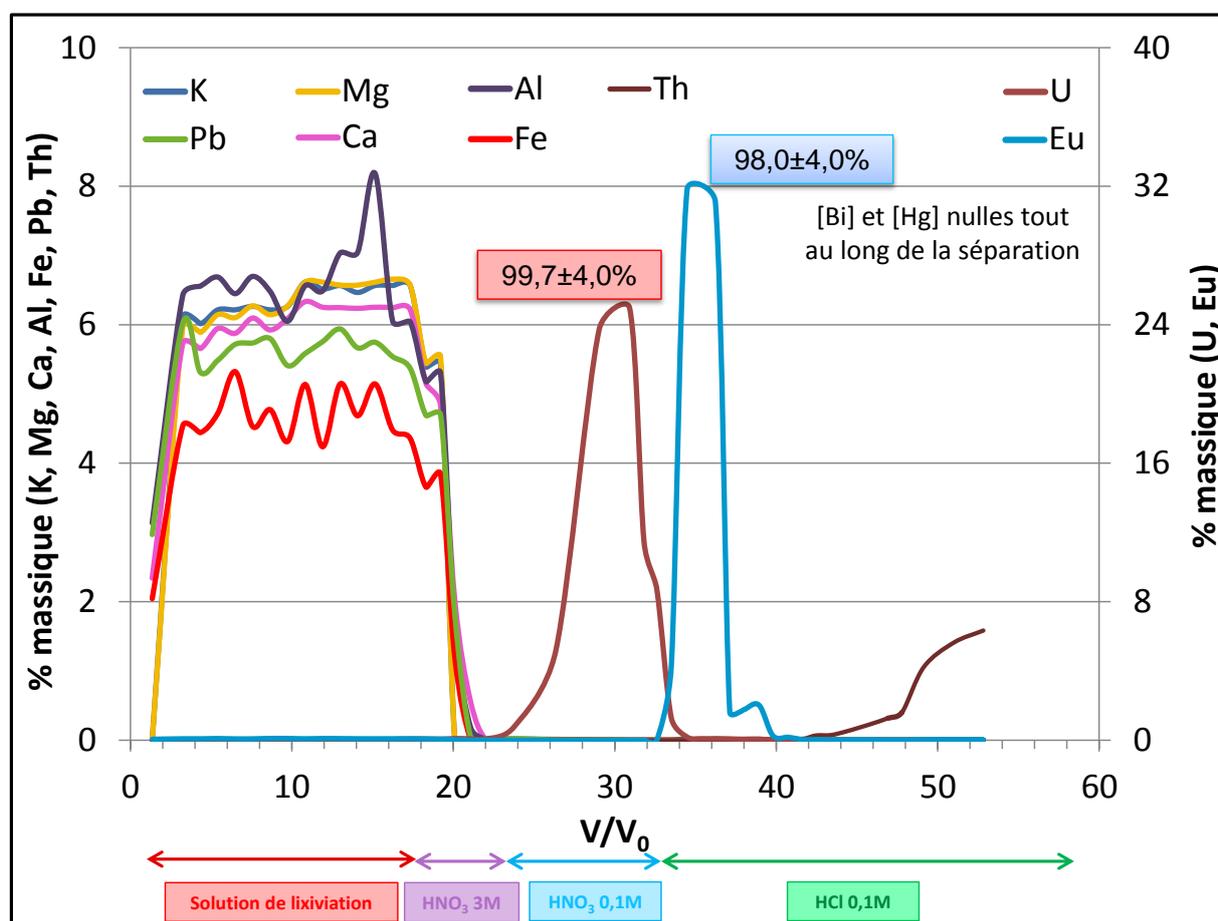


Figure IV. 14 : Profils d'élution des éléments Ca, Al, Fe, K, Mg, Pb, Th, Eu, U, Hg et Bi
L'analyse de la figure IV.14 montre une cohérence avec l'approche K_d utilisée pour le développement du protocole 1 à savoir :

-L'élimination des éléments majeurs (Al, Fe, Mg, K) et du plomb (Pb) par le rinçage avec HNO₃ 3M.

- La fixation du mercure et bismuth sur la résine DGA tout au long du protocole 1.
- L'élimination de l'uranium par le rinçage avec HNO₃ 0,1M.
- L'élution successive de l'euporium (américium) et du thorium par le rinçage avec HCl 0,1M.

4. Application du protocole 1 avec Am :

4.1. Mesure de l'américium par ICP-MS-HR après séparation chimique sur DGA selon le protocole 1 :

Les contraintes analytiques du protocole 1 impliquent l'utilisation d'un équipement limitant la contamination en provenance de l'environnement de travail. Les fractions d'élution de l'américium ont été évaporées à sec à l'aide du dispositif fermé Evapo-Clean®. D'autre part, l'analyse des ultra-traces d'actinides a été réalisée avec le système d'introduction APEX-Q combiné à une membrane de désolvatation (ACM) (chapitre II). Ce dernier permet d'une part d'augmenter la sensibilité de l'instrument d'un facteur 5 par rapport à son fonctionnement à une résolution en masse de 300 et d'autre part de réduire la formation des oxydes et hydrures. Le protocole 1 a été appliqué sur un blanc de chimie, une solution de lixiviation de l'échantillon sédiment Gar-Gol, une solution de lixiviation de l'échantillon sédiment Gar-Golf et deux solutions de lixiviation de l'échantillon sol Gir-Blay. Les fractions Am obtenues sont évaporées à sec puis reprises dans 2 mL de standard interne de TI à 80 ppt pour l'analyse solution par ICP-MS-HR (Figure IV.15).

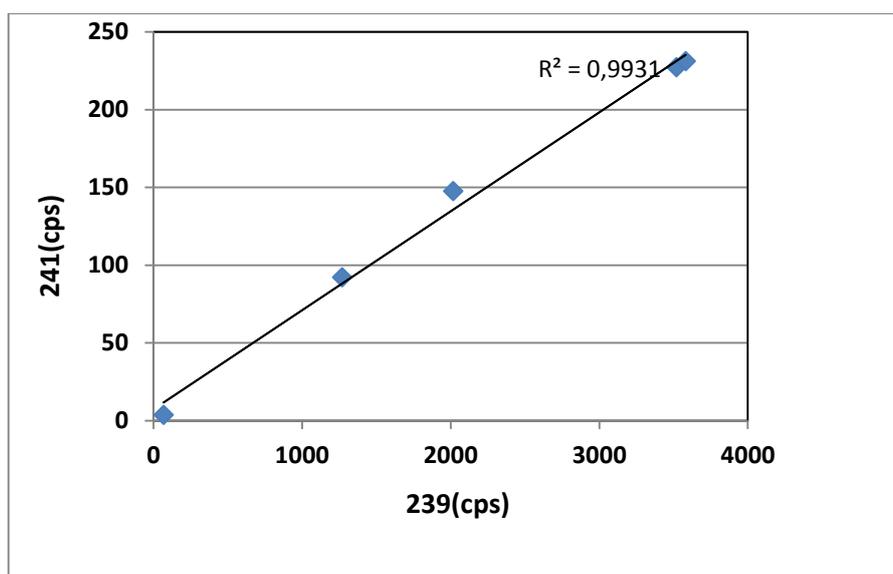


Figure IV. 15 : Signaux mesurés aux masses atomiques 239 et 241

Le signal mesuré à la masse 241 n'est pas dû à la présence de l'américium puisqu'un signal d'un ordre de grandeur plus grand est aussi observé à la masse 239 du plutonium alors que la fraction d'élution de l'américium ne contient pas de plutonium. La bonne corrélation observée sur la figure IV.15 met en évidence une origine commune expliquée par l'effet de la trainée de pic de l' ^{238}U (M), présent à une teneur importante dans la fraction américium, sur les masses 239 (M+1) et 241 (M+3).

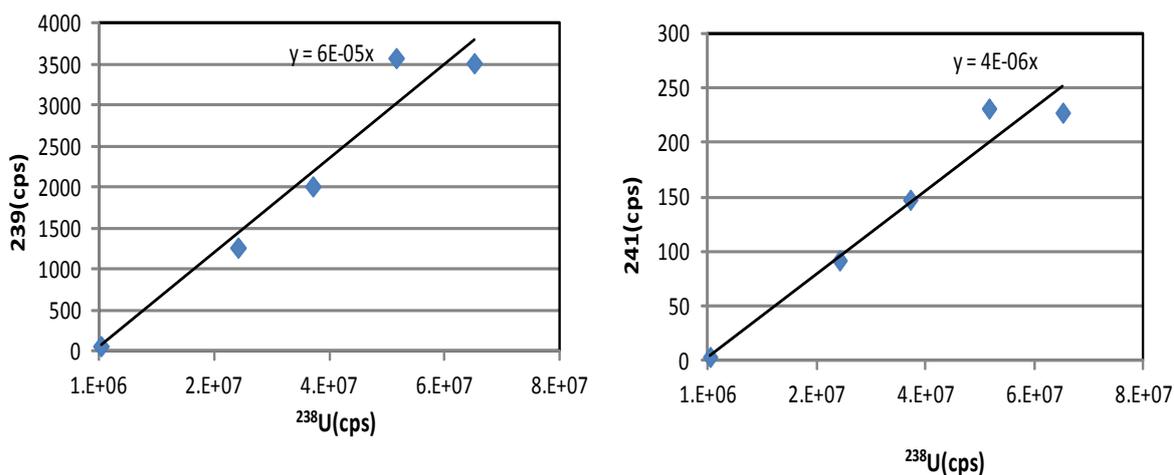


Figure IV. 16 : Trainée de pic de l' ^{238}U sur les masses 239 et 241

Comme le montre la figure IV.16, la trainée de pic de l'uranium impacte fortement les masses 239 et 241 lorsqu'il est mesuré à partir d'un signal de l'ordre de 20 Mcps. Seul le blanc chimie en uranium (1×10^6 cps) n'impacte pas de manière significative les masses 239 et 241.

Les pentes des droites signaux $239/241 = f(^{238}\text{U})$ expriment les valeurs des rapports $M+1/M$ et $M+3/M$ avec $M = ^{238}\text{U}$ et sont cohérentes avec les valeurs expérimentales mesurées en début de chaque session d'analyse à l'aide d'une solution d'uranium préparée à une concentration de 20 ppt ($^{238}\text{U} = 600000$ cps).

4.2. Optimisation du protocole 1/Protocole 2 :

La quantité d'uranium résiduelle dans la fraction Am a été quantifiée par ICP-MS à quadripôle et elle est égale à $17,7 \pm 2,1$ ppb.

En considérant une valeur égale à $3,6 \times 10^{-6}$ pour le rapport ($241/^{238}\text{U}$) et un signal égal à 10cps sur la masse 241 issu de la trainée de pic de l'U équivalent au nombre de coups d' ^{241}Am dans le blanc, il a été estimé que la teneur en uranium restant dans la fraction Am ne doit pas dépasser 100 ppt (un signal ^{238}U de l'ordre de 2,8Mcps). Cette valeur est en accord avec une autre approche fixant la teneur d'U à 0,5 ppb (Xiao *et al.*, 2014). L'étape d'élution

de l'uranium en HNO_3 0,1M a été élargie au maximum. En considérant une élution idéale de type gaussien, le volume de rinçage, doit permettre d'éliminer 99,9% de l'U présent dans la solution de lixiviation c'est-à-dire une teneur résiduelle égale à $6,64 \pm 0,52$ ppb.

L'analyse ICP-QMS montre une quantité d'U de $13,1 \pm 1,6$ ppb, cette quantité est relativement basse par rapport à celle trouvée pour le protocole 1, mais elle reste gênante pour la quantification de l'Am (supérieure au seuil fixé précédemment (0,1 ppb)). Ceci est donc expliqué par une trainée du pic : peut être lié à la porosité du matériau et des réactions de dissociation contrôlés par la cinétique. Un deuxième passage sur colonne s'avère donc nécessaire pour diminuer la quantité d'U dans la fraction Am. Le protocole 2 est ainsi montré à la figure IV.17.

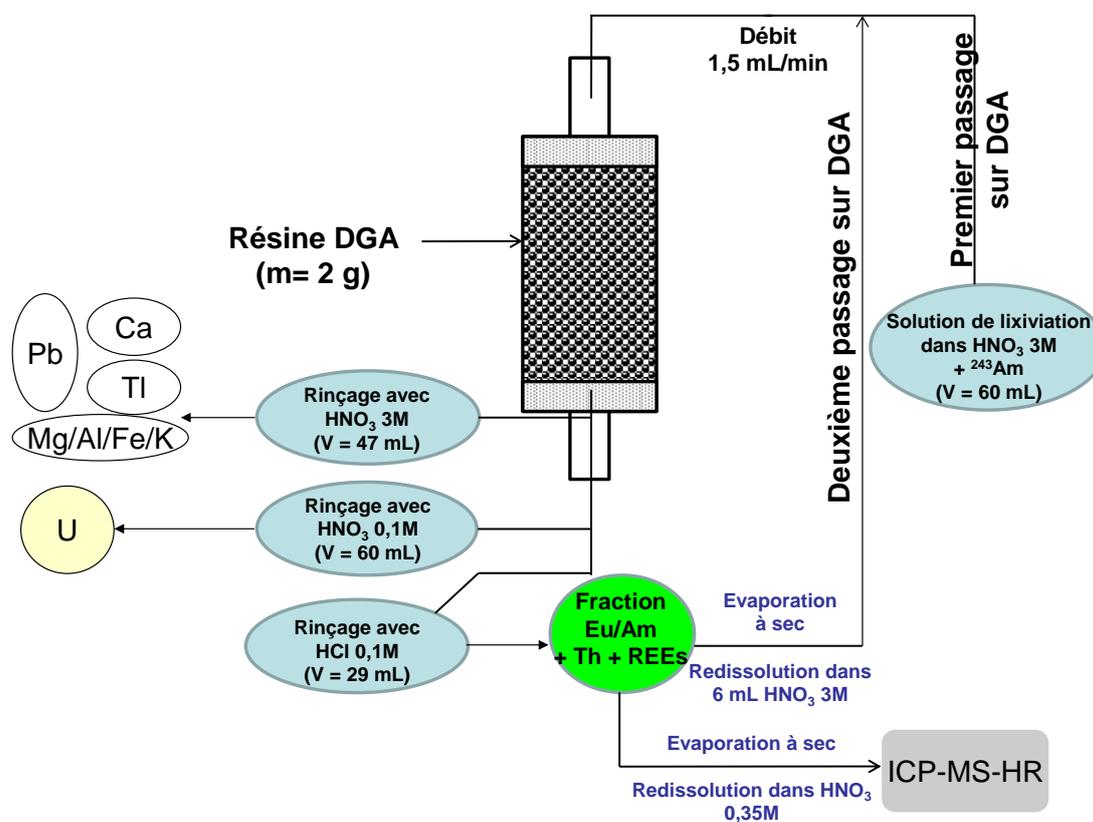


Figure IV. 17 : Protocole 2

Ce protocole développé consiste à élargir l'étape du rinçage avec HNO_3 0,1M. La fraction Am obtenue est évaporée sous Evapo-Clean[®]. Le résidu sec est repris dans 6 mL d' HNO_3 3M pour être chargé sur la résine DGA. La fraction Am issue du deuxième passage sur la résine a été élargie autant que possible pour ne pas impacter le rendement et contient donc du Th.

4.3. Vérification du protocole 2 par ICP-MS à quadripôle :

Le nouveau protocole a été appliqué à une solution synthétique (1) (contenant Eu, Th, U, Fe, Bi, Pb, Tl et Ca), dont la composition chimique est présentée en annexe, et à une solution de lixiviation de l'échantillon sédiment Gar-Golf. Les analyses ICP-MS à quadripôle ont montré que le nouveau protocole conduit à séparer $97,9 \pm 3,3$ % d'Eu (Am).

Dans le protocole 2, les deux passages sur résine DGA permettent d'éliminer 99,999% d'uranium présent au départ dans l'échantillon. La teneur en uranium de la deuxième fraction d'élution de l'euporium est de 33 ± 4 ppt.

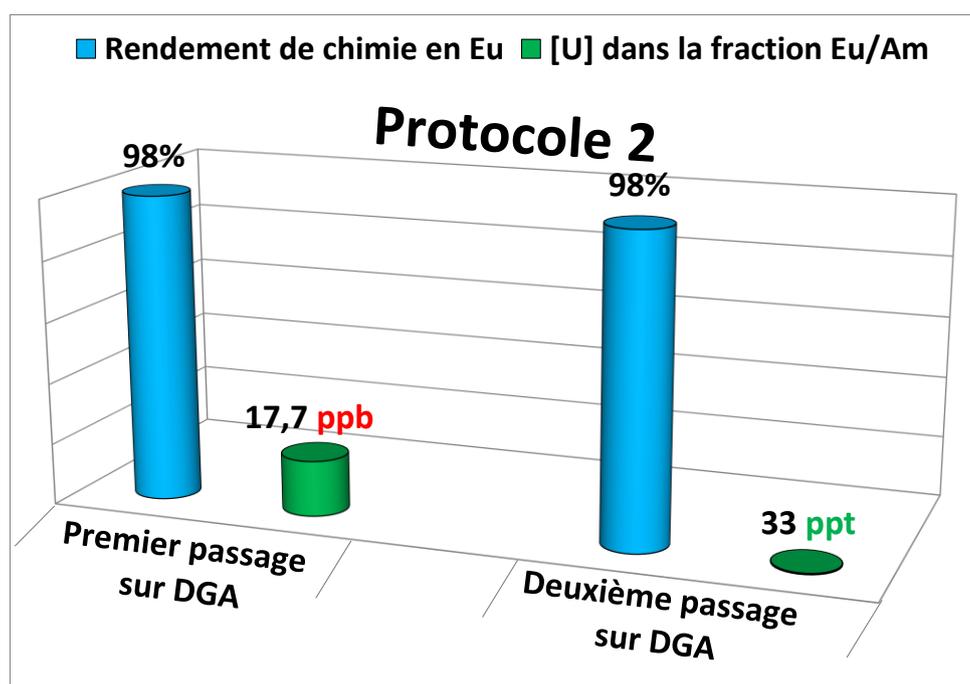


Figure IV. 18 : Rendement Eu, concentration en U de la fraction Am purifiée d'après le protocole 2. Les incertitudes pour le rendement de chimie en Eu et la teneur de l'U dans la fraction Eu/Am sont respectivement 4% et 12%

4.4. Vérification du protocole 2 par ICP-MS-HR :

Le protocole 2 a été vérifié sur deux solutions synthétiques (2, 3) et un matériau de référence certifié (AIEA-385) provenant de l'Agence Internationale d'Énergie Atomique. Les compositions chimiques des solutions synthétiques 2, 3 et de l'AIEA-385 sont présentées en annexe. Les deux solutions synthétiques ainsi que la solution de lixiviation de l'AIEA-385 sont dopées avec 5 mBq d' ^{243}Am pour la détermination du rendement de la chimie et seules les solutions synthétiques ont été dopées avec 50 mBq d' ^{241}Am . Les fractions d'élution Am issues du deuxième passage ont été évaporées à sec sous Evapo-Clean®. Les résidus sont repris dans un volume de 2 mL d'une solution de standard interne de thallium à une

concentration de 80 ppt préparée dans HNO₃ 0,35M pour l'analyse par ICP-MS-HR solution. Les résultats trouvés sont donnés dans les figures IV.19, IV.20 et IV.21.

Les valeurs certifiées de l'AIEA-385 ont été corrigées de la décroissance radioactive du ²⁴¹Pu en utilisant les relations suivantes :

$$N_B = \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} N_A^0 (e^{-i\lambda_A t_{1/2}} - e^{-i\lambda_B t_{1/2}}) + N_B^0 e^{-i\lambda_B t_{1/2}}$$

$$A_A = \lambda_A \cdot N_A$$

$$A_B = \lambda_B \cdot N_B$$

Avec : A est l'activité en Bq, λ est une constante radioactive caractéristique de chaque élément en s⁻¹ (λ = Ln(2)/t_{1/2}), t_{1/2} est la période (le temps de demi vie de l'élément) en s, N_B⁰ est le nombre d'atomes de l'²⁴¹Am avant la décroissance du ²⁴¹Pu et N_B est le nombre d'atomes de l'²⁴¹Am après la décroissance du ²⁴¹Pu.

Les valeurs certifiées originales de l'²⁴¹Am dans l'AIEA-385 en janvier 1996 (date d'élaboration de l'AIEA-385) et les valeurs certifiées de l'²⁴¹Am corrigées de la décroissance du ²⁴¹Pu dans l'AIEA-385 en juillet 2015 (date de l'analyse) sont données dans le tableau IV.2 :

Tableau IV. 2 : Concentrations ²⁴¹Am du standard certifié AIEA-385 recalculées en tenant compte de la décroissance radioactive du ²⁴¹Pu

Valeurs certifiées originales de l' ²⁴¹ Am dans l'AIEA-385 en janvier 1996		Valeurs certifiées corrigées de l' ²⁴¹ Am dans l'AIEA-385 en juillet 2015	
Valeur de référence (Bq/Kg)	Intervalle de confiance à 95 % (Bq/Kg)	Valeur de référence (Bq/Kg)	Intervalle de confiance à 95 % (Bq/Kg)
3,84	3,78-4,01	4,32	4,26-4,48

a)

b)

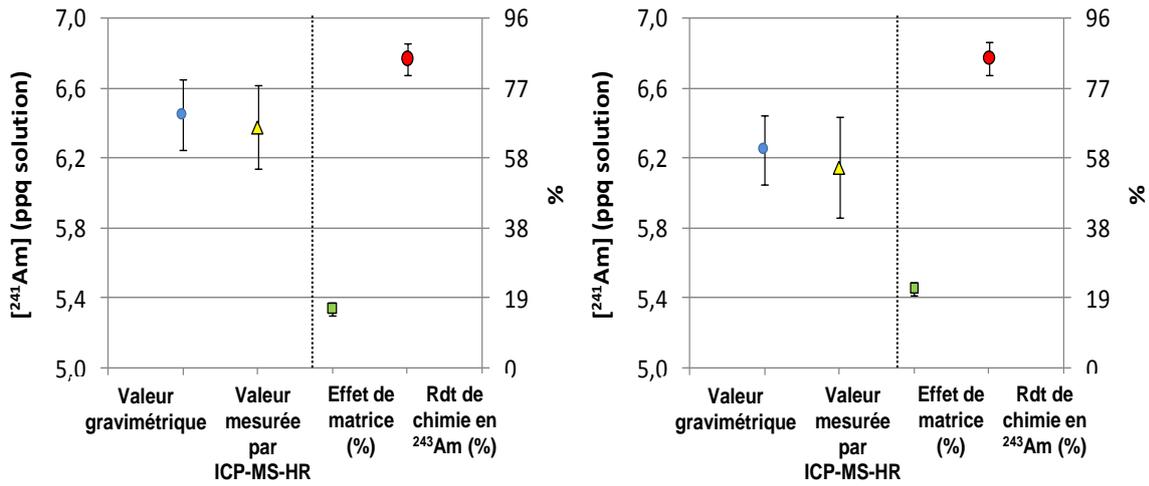


Figure IV. 19 : a). Concentrations ^{241}Am de la solution synthétique 2 mesurée par ICP-MS-HR et calculée par gravimétrie. Estimation du rendement de chimie en Am et de l'effet de matrice. b). Concentrations ^{241}Am de la solution synthétique 3 mesurée par ICP-MS-HR et calculée par gravimétrie. Estimation du rendement de chimie en Am et de l'effet de matrice.

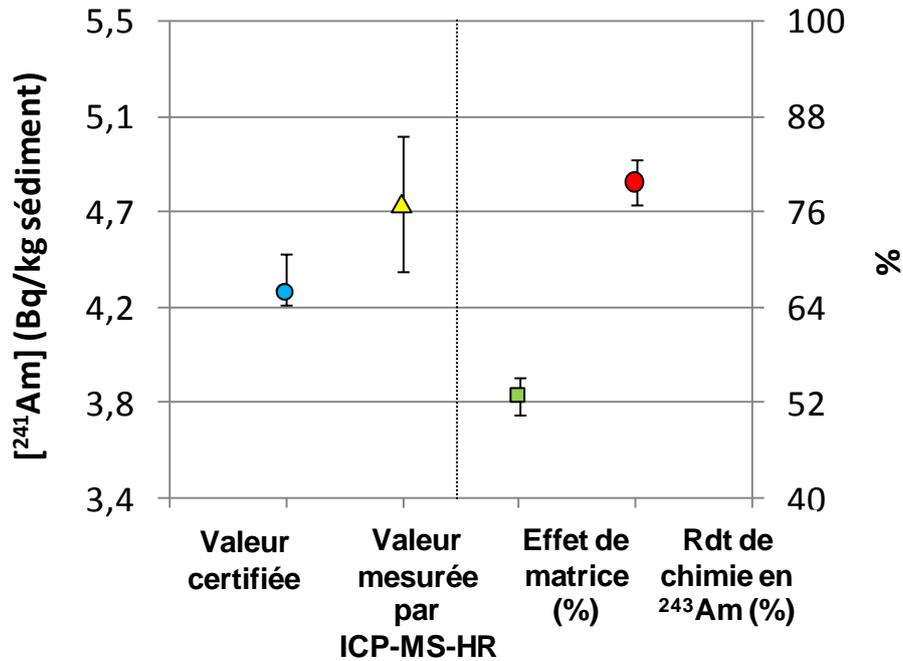


Figure IV. 20 : Concentrations ^{241}Am certifiée et mesurée par ICP-MS-HR pour le matériau de référence AIEA385. Indication sur le rendement de la chimie Am et l'effet de matrice.

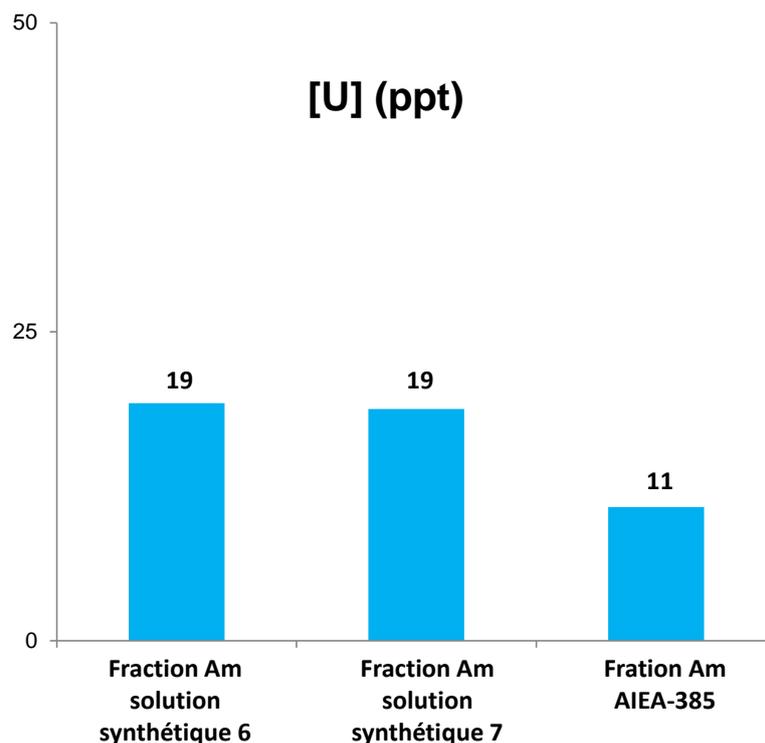


Figure IV. 21 : Teneur en U dans les fractions Am des différents échantillons

Le protocole 2 conduit à purifier l'américium avec un rendement égal à $85,1 \pm 4,6 \%$, calculé à partir de la mesure du traceur ^{243}Am . Les concentrations de l' ^{241}Am mesurées par ICP-MS-HR dans les deux solutions synthétiques 2 et 3 sont en accord avec les valeurs théoriques (test d'écart normalisé ≤ 1). Par ailleurs, le protocole 2 a conduit à séparer 79.8% de l'américium de l'IAEA-385. La concentration en ^{241}Am mesurée par ICP-MS-HR est en accord avec la valeur certifiée (test d'écart normalisé ≤ 1). Aussi, il a été observé que toutes les fractions Am ont une teneur en U ($[U] < 100$ ppt) adéquate pour l'analyse par ICP-MS-HR.

4.5. Vérification du protocole 2 sur matrice environnementale :

L'étape suivante était d'appliquer la méthode à deux échantillons environnementaux dénommés Gar-Golf et Gir-Blay qui ont été prélevés autour des deux centrales nucléaires de Golfech et Blayais (France). Les concentrations en Am de ces échantillons obtenues par spectrométrie alpha égales à $140 \pm 82 \text{mBq.kg}^{-1}$ pour l'échantillon Gar-Golf et $36 \pm 14 \text{mBq.kg}^{-1}$ pour l'échantillon Gir-Blay. Elles sont 100 fois plus faible que celle du standard certifié AIEA-385. Les deux solutions de lixiviation préparées à partir des deux échantillons ont été dopées avec 5 mBq d' ^{243}Am pour la détermination du rendement analytique. Les fractions d'éluion Am ont été évaporées à sec sous Evapo-Clean® puis reprises dans 2 mL

d'une solution de standard interne de thallium pour l'analyse par ICP-MS-HR. Les résultats d'analyse par ICP-MS-HR sont reportés dans la figure IV.22.

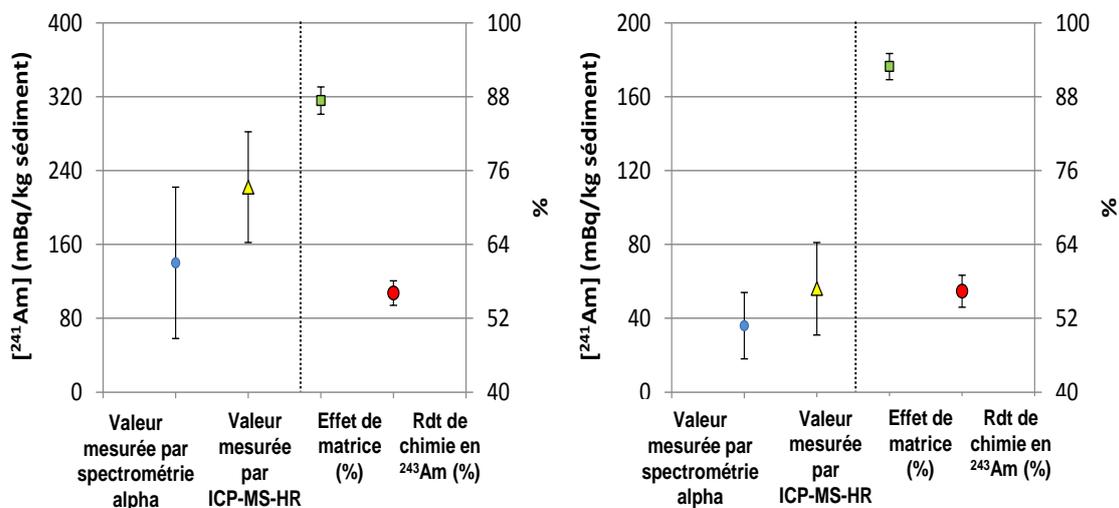


Figure IV. 22 : Analyses ²⁴¹Am dans Gar-Golf et Gir-Blay par ICP-MS-HR et spectrométrie-alpha. Estimation du rendement analytique et de l'effet de matrice pour l'analyse par ICP-MS-HR.

Le protocole 2 a permis de séparer $56,1 \pm 2,0$ % de l'américium contenu dans les deux échantillons Gar-Golf et Gir-Blay. Les concentrations en ²⁴¹Am des deux échantillons mesurées par ICP-MS-HR sont cohérentes dans l'erreur de mesure (2σ) avec celles obtenues en spectrométrie alpha. Néanmoins, un effet de matrice pendant l'analyse ICP-MS-HR quantifié à 80% avec les standards internes ²⁰⁵Tl et ¹⁹³Ir reste à être expliqué.

4.6. Origine de l'effet de matrice et optimisation du protocole 2 :

La forte dérive du signal en ICP-MS est connue (Duersch *et al.*, 1998) et s'explique par l'effet de matrice ou la présence d'éléments à des teneurs très élevées par rapport à celle de l'élément à analyser. Le faisceau ionique de l'élément minoritaire à analyser se trouve repoussé par le large faisceau des éléments majoritaires.

Dans le schéma de séparation proposé (Figure IV.18), la fraction Am collectée en HCl 0,1M contient les terres rares, le Th et le calcium à l'état de trace.

Le tableau IV.3 montre que la teneur en Ca de la fraction Am purifiée mesurée égale à $13,4 \pm 0,4$ dans l'échantillon Gar-Golf et $5,4 \pm 0,2$ ppb dans l'échantillon Gir-Blay ce qui ne peut pas expliquer l'effet de matrice observé lors de la mesure de l'²⁴¹Am par ICP-MS-HR solution.

En revanche, l'étape de pré-concentration de l'échantillon (10 g) et la séparation incomplète d'éléments tels que les terres rares et le thorium lors du protocole 2 ont conduit à récupérer

ces éléments à des teneurs fortes dans la fraction américium. Les concentrations des terres rares et du thorium dans l'échantillon Gar-Golf, reportées dans le tableau IV.4 ont permis d'estimer une teneur en sels dissous égale à 228ppm pouvant être à l'origine du fort effet de matrice appelé « charge d'espace ». En effet, la perte du signal d'américium résulte de la répulsion mutuelle des ions positifs au sein d'un faisceau très dense de particules de même charge (Christian *et al.*, 2000).

Tableau IV. 3 : Concentrations du Ca dans la fraction Am purifiée pour les échantillons Gar-Golf et Gir-Blay

Echantillon	[Ca] (ppb)
F-Am-Gar-Golf	13,4 ± 0,4
F-Am-Gir-Blay	5,4 ± 0,2

Tableau IV. 4 : Concentrations des éléments terres rares et du Th dans la fraction Am purifiée pour les échantillons Gar-Golf.

Elément	Concentration (ppm)
Ce	181 ± 15
Eu	6,4 ± 0,5
Th	0,057 ± 0,006
Sm	17 ± 2
La	10 ± 1
Yb	11,9 ± 0,5
Lu	0,75 ± 0,04
[charge saline] (ppm)	228 ± 15

5. Optimisation du protocole 2 (protocole 3) :

La démarche a consisté à améliorer la purification de la fraction Am en ajoutant une étape de séparation des terres rares et du thorium dans le protocole 2. Le protocole 3 fait donc figurer les améliorations apportées au schéma de purification de l'américium et les étapes de séparation du plutonium.

5.1. Purification de la fraction de l'américium :

Le milieu HCl 0,1M ne semble pas être le mieux adapté pour éluer l'américium car celui-ci entraîne en même temps l'élution des terres rares. En utilisant l'approche empirique de type K_d , l'autre milieu acide privilégiant l'élution de l'américium sans entraîner les terres rares est le HNO_3 0,01 ($K_{d\text{Am}}$ inférieur à 10 mL.g⁻¹, $K_{d\text{terres rares}}$ supérieur à 1000 mL.g⁻¹) (Groska *et al.*, 2016 ; Horwitz *et al.*, 2005 ; Pourmand *et al.*, 2010).

5.2. Elution et purification de la fraction plutonium :

Dans la solution de lixiviation, le Pu est sous forme de Pu(IV) et probablement Pu(III). Pour fixer tous le Pu sur la résine DGA, le Pu (III) doit être transformé en Pu (IV). Le Pu(III) peut être oxydé en Pu (IV) par l'ajout d'un oxydant comme l'eau oxygénée (H₂O₂) ou le nitrite de sodium (NaNO₂) dans la solution de lixiviation. Ceci permet l'oxydation du Pu(III) en Pu (IV) (annexe 5) (Evans *et al.*, 2003 ; Lee *et al.*, 2008 ; Zakir *et al.*, 2014) puis sa fixation sur résine DGA dans toutes les étapes de lavage du protocole 3.

Le Pu sera ensuite élué avec une solution réductrice de chlorhydrate d'hydroxylamine (NH₂OH, HCl). Cette solution permet de réduire le Pu (IV) en Pu(III) (Alvarez *et al.*, 1996 ; Lee *et al.*, 2008 ; Lehto *et al.*, 2011) et par conséquent son élution (désorption de la résine DGA). La réaction régissant ce processus est expliquée par la réaction suivante :



On peut donc envisager le schéma montré à la Figure IV.23.

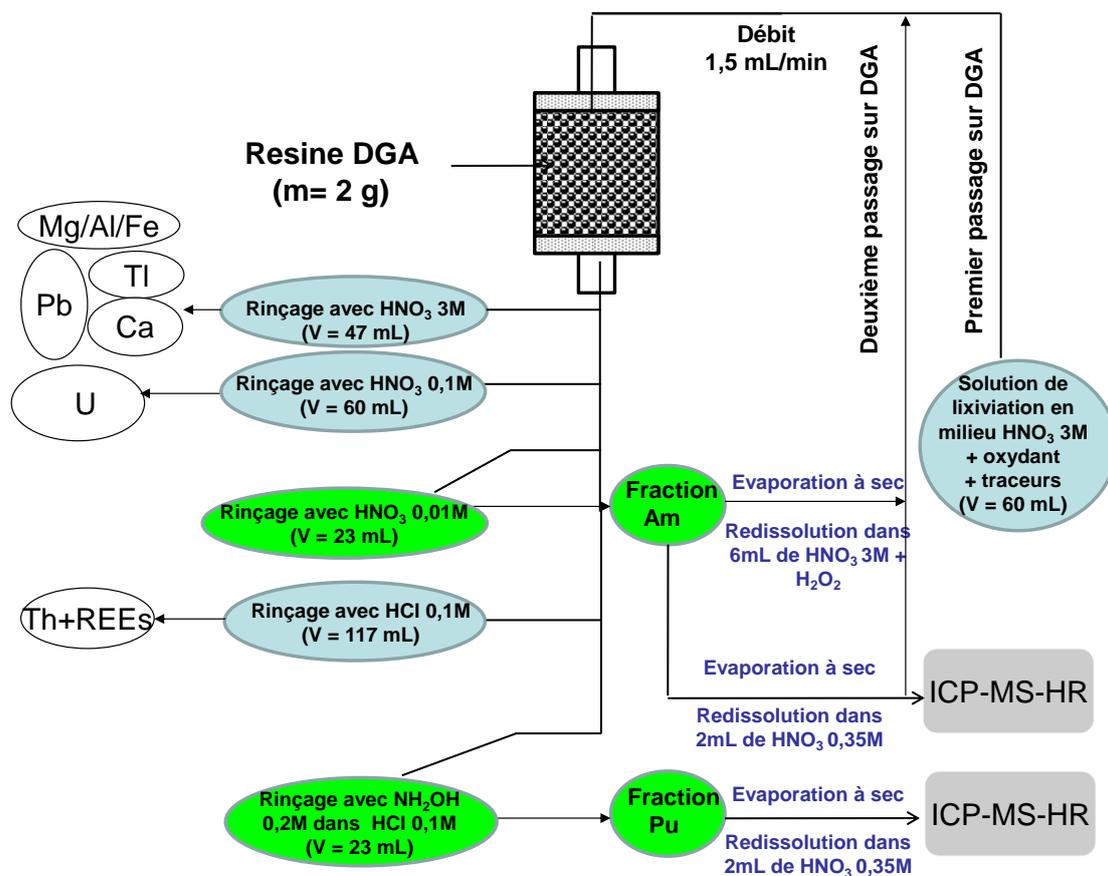


Figure IV. 23 : Protocole 3 pour la séparation, purification et la concentration de l'Am et le Pu. Les isotopes du Pu présents dans les échantillons environnementaux sont ²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu et ²⁴¹Pu (Lehto *et al.*, 2011). L'isotope ²⁴²Pu est utilisé comme traceur pour déterminer le

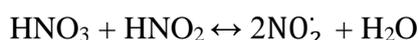
rendement d'extraction du plutonium de l'échantillon en cas d'analyse quantitative (Lehto *et al.*, 2011).

L'ICP-MS-HR n'est pas en mesure de séparer le ^{238}Pu de l' ^{238}U puisqu'il faudrait une résolution en masse égale à 193763. La mesure des isotopes ^{239}Pu et ^{240}Pu par ICP-MS-HR est peut quant à elle être affectée par la présence d'interférents polyatomiques (Pb, Bi, Tl, Hg, Hf, Ir, Pt) (Pointurier *et al.*, 2008), des hydrures d'U (UH et UH₂) et de l'uranium (trainée de pic de l'uranium à la masse 238 (^{238}U)).

Etant donné que le taux d'hydrure (UH/U) mesuré est de l'ordre de 2×10^{-5} et en se fixant un signal UH égale à 20 coups sur la masse 239, il ne faudrait pas dépasser une teneur en ^{238}U de l'ordre de 40ppt (1×10^6 coups) dans la fraction du plutonium.

Le protocole 3 a été appliqué en premier lieu, sans l'utilisation des traceurs, à une série d'échantillons environnementaux (Gar-Gol, Gar-Golf et Gir-Blay). Les résidus des fractions Am et Pu ont été repris dans le blanc nitrique HNO₃ 0,35M et analysés par ICP-MS-HR. En effet, l'absence de l' ^{243}Am et le ^{242}Pu (traceurs) dans ces échantillons a été vérifiée.

Le protocole 3 a été appliqué ensuite à deux échantillons Gar-Golf et Gir-Blay en utilisant le nitrite de sodium (NaNO₂) comme oxydant. Malgré un dégazage préalable de la solution de lixiviation au préalable, il a été constaté un dégagement gazeux sous forme de bulles d'air dans la colonne (résine) persistant durant tout le processus de séparation. Le mécanisme réactionnel de ce processus est expliqué par la réaction suivante (Mckenzie *et al.*, 2016) :



Les bulles d'air formés dans la résine créent des chemins préférentiels ce qui peut perturber l'échange solide-liquide et éventuellement colmater les sites actifs réactionnels de la résine.

A la lumière de ce qui précède, l'eau oxygénée (H₂O₂) est retenu comme oxydant pour la suite de ce développement. La réaction régissant l'oxydation du Pu (III) en Pu (IV) est présentée comme suit :



Le protocole 3 a été appliqué à nouveau à la solution de lixiviation de l'échantillon Gar-Golf en utilisant H₂O₂ comme oxydant. Les différentes fractions d'élution collectées, celle de l'américium en HNO₃ 0,01M, celle des terres rares et du thorium en HCl 0,1M, ainsi que celle du plutonium en NH₂OH.HCl, ont été analysées par ICP-MS à quadripôle (Figure IV.24).

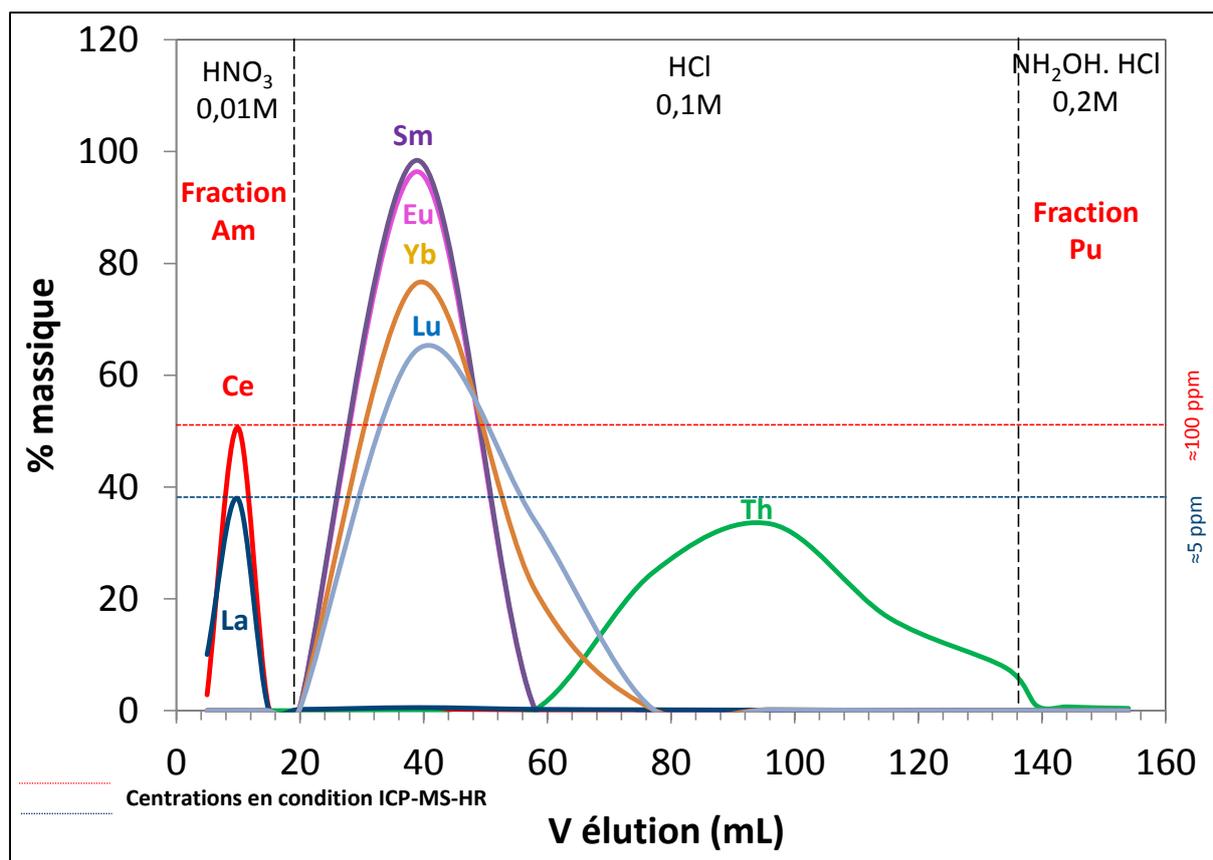


Figure IV. 24 : Analyses ICP-MS à quadripôle des fractions d'éluat du protocole 3.

L'analyse de la figure IV.24 nous donne plusieurs informations :

- (i) La fraction NH₂OH-HCl (milieu sensé éluer le Pu) contient en résidus une faible quantité de terres rares et de Th. Ceci, dans les conditions d'analyse par ICP-MS-HR (reprise dans 2mL de solution) correspond à une concentration égale à 911ppb (< 1 ppm). Par conséquent, d'un point de vue effet de matrice, cette fraction s'avère prometteuse pour l'analyse du Pu par ICP-MS-HR.
- (ii) Le rinçage avec HCl 0,1M permet de séparer le Th et les terres rares à l'exception du Ce et du La. Ces éléments sont présents dans la fraction HNO₃ 0,01M (milieu sensé éluer l'Am) et présentent des pourcentages d'éluat respectivement de 54,4 et 48,5% (Figure IV.25) pour Ce et La.
- (iii) Les droites discontinues rouge et bleu de la figure correspondent aux concentrations respectives du Ce et La dans les conditions d'analyse par ICP-MS-HR (reprise dans 2 mL de solution). Ces concentrations (100 ppm pour le Ce et 5 ppm pour le La) sont élevées et peuvent conduire à une dérive importante du signal lors de la mesure de l'Am par ICP-MS-HR. L'ajout d'une étape de rinçage pour éluer le La et le Ce est recommandé.

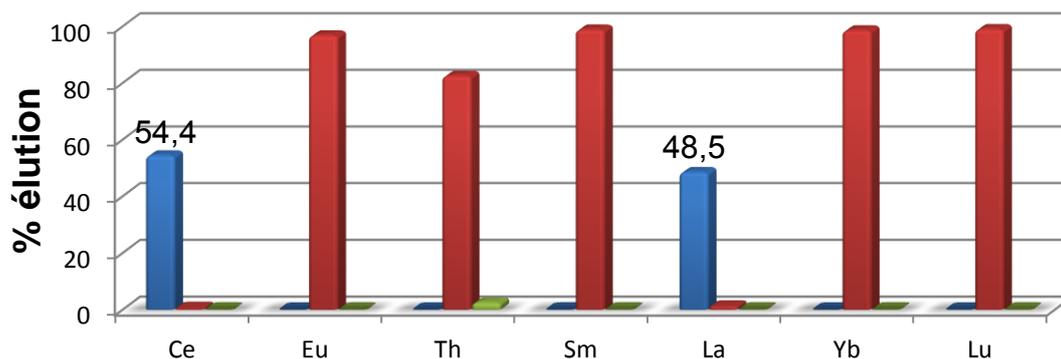


Figure IV. 25 : Pourcentage d'élution des terres rares et du Th dans les fractions HNO₃ 0,01M (F-Am) en bleu, HCl 0,1M en rouge et NH₂OH-HCl (F-Pu) en vert

5.3. Ajustement pour la séparation de La et du Ce de la fraction Am :

L'ajout d'une étape de rinçage en HCl 3M permet d'éluer le La et le Ce ($K_d < 20$ mL/g) sans entraîner l'Am (k_d supérieur à 350 mL/g) (Maxwell *et al.*, 2013).

Le protocole de séparation mis en place devrait permettre ainsi de purifier quantitativement les matrices des fractions Am, Pu et de séparer les éléments des terres rares et thorium. Le protocole ainsi optimisé correspond à celui de la figure IV.26.

5.4. Utilisation de de l'Ir comme standard interne :

L'iridium est un élément qui appartient à la famille des platinoïdes, il est considéré comme un élément extra-terrestre et il est très rare dans la croûte terrestre. L'Ir peut être utilisé comme standard interne mais il forme des interférences polyatomiques sur les masses des actinides (239, 240, 241 et 242) (Pointurier *et al.*, 2008). Le tableau IV.5 montre que l'analyse du standard interne d'iridium préparé à une concentration de 40 ppt dans HNO₃ 0,35M présentent des signaux mesurés aux masses 239, 241, 242 et 243 qui ne sont pas significativement différents de ceux mesurés dans la solution HNO₃ 0,35M. Par ailleurs, les fractions purifiées d'américium et de plutonium ont un signal sur la masse 193 (¹⁹³Ir) qui représente 0,81% (< 1%) du signal du standard interne.

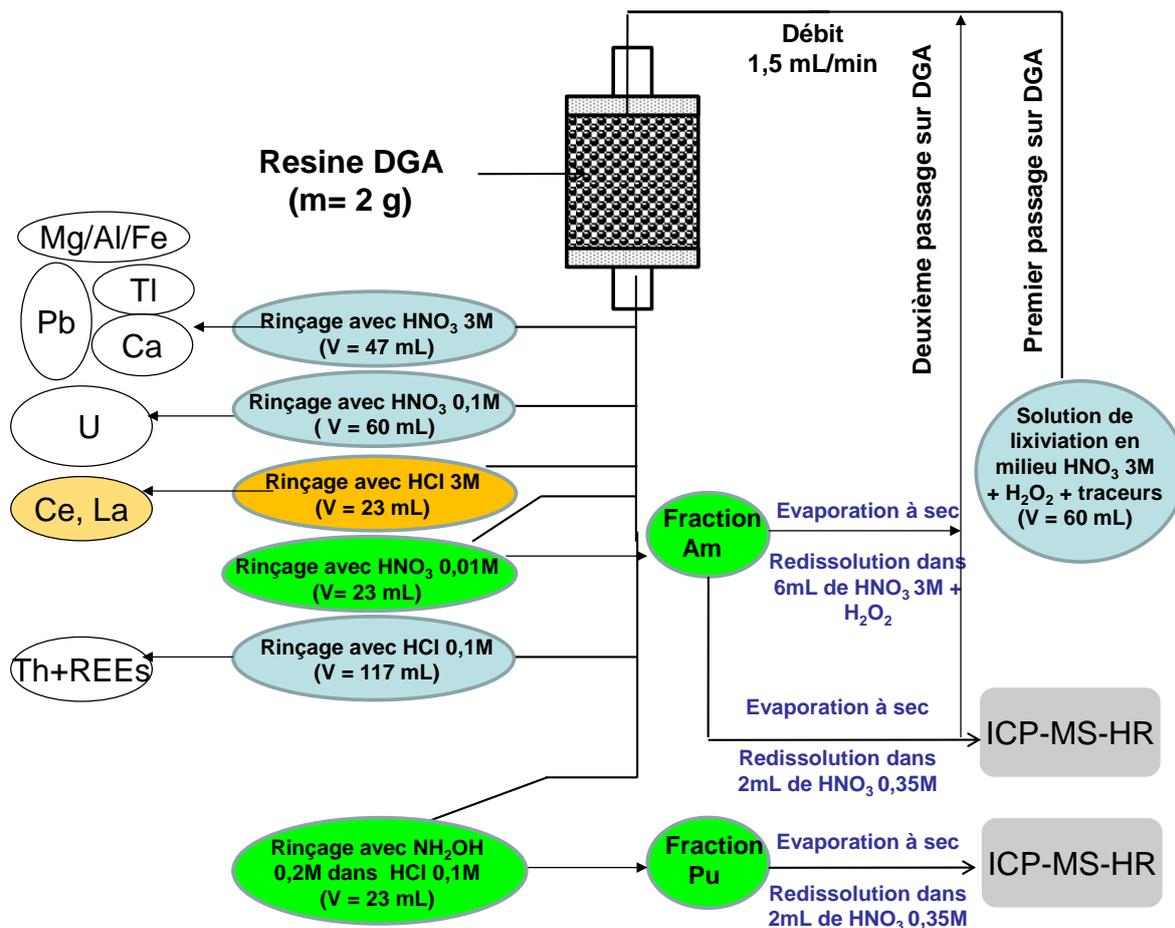


Figure IV. 26 : Protocole 3 de séparation et purification d'Am et Pu.

Tableau IV. 5 : Analyse de la solution de standard interne en Ir à 40 ppt par ICP-MS-HR

	¹⁹¹ Ir (LR)	¹⁹³ Ir (LR)	²³⁹ Pu (LR)	²⁴¹ Am (LR)	²⁴² Pu (LR)	²⁴³ Am (LR)
Blanc nitrique (HNO ₃ 0,35M)	194,44	141,7	7,8	3,9	8,1	6,6
Standard interne en IR à 40 ppt	164330	278867,8	9,4	4,6	7,5	4,1

5.5. Vérification du protocole 3 sur matrice environnementale :

Après avoir optimisé le protocole 3, il a été appliqué aux deux échantillons environnementaux précédents (Gar-Golf et Gir-Blay), les fractions Am et Pu sont évaporées à sec. Les résidus sont repris dans 2 mL d'une solution de standard interne d'Ir à 40 ppt. Les résultats de l'analyse ICP-MS-HR des fractions Am et Pu sont montrés dans les figures IV.27 et IV.28.

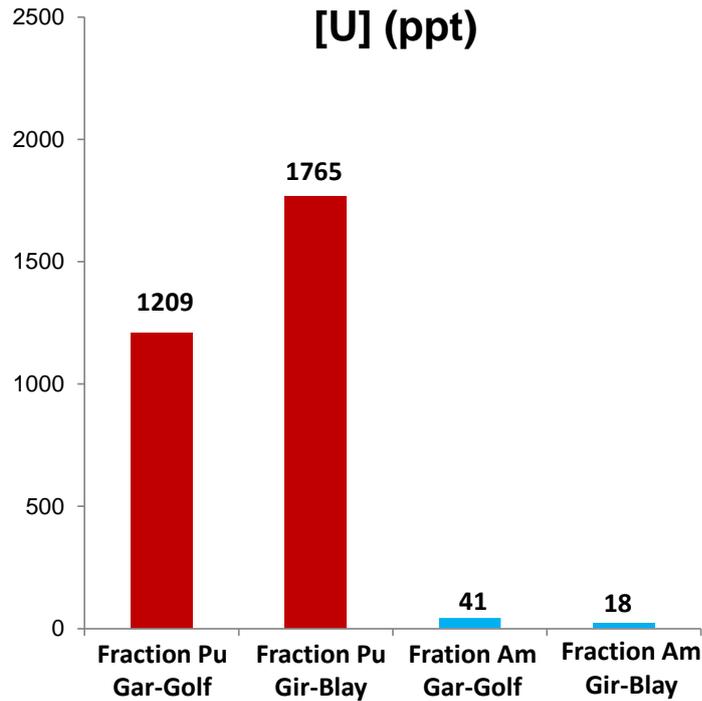


Figure IV. 27 : Teneur en U des fractions Am et Pu des échantillons Gar-Golf et Gir-Blay

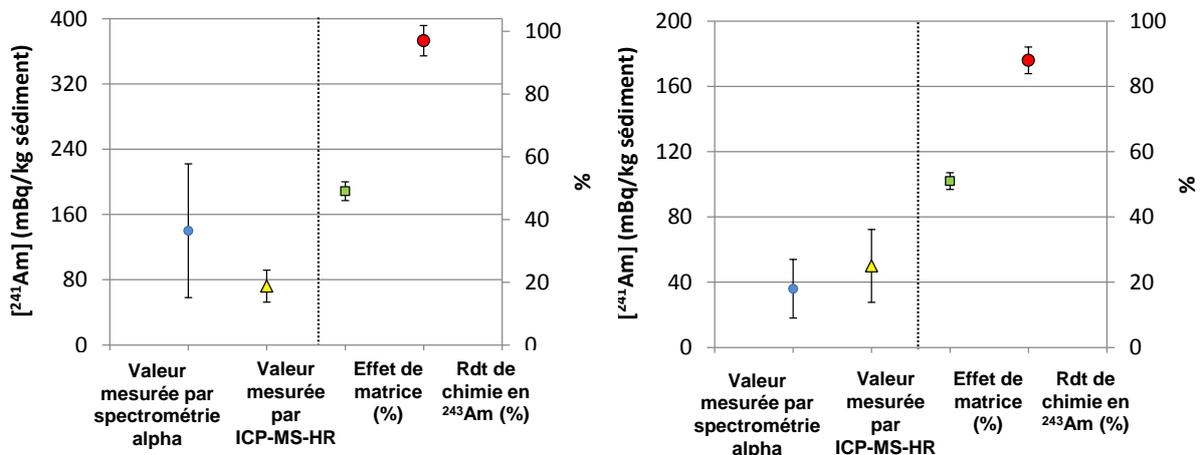


Figure IV. 28 : Analyses ²⁴¹Am dans Gar-Golf et Gir-Blay par ICP-MS-HR et spectrométrie alpha. Estimation du rendement analytique et de l'effet de matrice pour l'analyse par ICP-MS-HR.

La figure IV.27 montre que la teneur en U des fractions Pu des deux échantillons Gar-Golf et Gir-Blay (1,2 ppb, 1,8 ppb) est supérieure au seuil fixé précédemment (40 ppt pour les fractions Pu), ce qui affecte les résultats de quantification du Pu par ICP-MS-HR. En revanche la teneur en U des fractions Am des deux échantillons Gar-Golf et Gir-Blay (41 et 18 ppt) est inférieure au seuil fixé précédemment (100 ppt pour les fractions Am). Ceci rend la quantification de l'²⁴¹Am envisageable par ICP-MS-HR et les résultats de l'analyse sont montrés dans la figure IV.28. Cette quantification est en accord avec celle effectuée par spectrométrie alpha, néanmoins, avec un effet de matrice (49 ± 3 %) réduit par rapport à celui

observé avec le protocole 2 ($87 \pm 5 \%$) et avec un meilleur rendement de chimie en ^{243}Am (estimé autour de 80%).

Afin de comprendre l'origine de cet effet de matrice dans les fractions Am ($49 \pm 3 \%$), des analyses complémentaires ont été réalisées en utilisant l'ICP-MS-HR pour doser les éléments majeurs (Fe, Al, Ca, Mg), le Th, Y et les terres rares légères La et Ce dans la fraction Am de l'échantillon Gar-Golf (tableau IV.6).

Tableau IV. 6 : Dosage du Fe, Al, Ca, Mg, Y, La, Ce et Th dans la fraction Am de l'échantillon Gar-Golf par ICP-MS-HR.

Elément	Concentration (ppb)
Fe	$13,4 \pm 2,6$
Al	$3,5 \pm 0,5$
Ca	34 ± 5
Mg	$4,2 \pm 0,9$
Y	5205 ± 996
La	$0,6 \pm 0,1$
Ce	$0,6 \pm 0,1$
Th	$0,06 \pm 0,01$
[Charge saline] (ppm)	$5,3 \pm 1,0$
Taux en sels dissous (%) ($\cdot 10^{-4}$)	$5,3 \pm 1,0$

On observe que la teneur en sels dissous est plus réduite dans la fraction Am avec le protocole 3 ($5,3 \pm 1,0$ ppm) (tableau IV.6) qu'avec le protocole 2 (228 ± 15 ppm) (tableau IV.4), ce qui est cohérent avec un effet de matrice moins important (Figure IV.29).

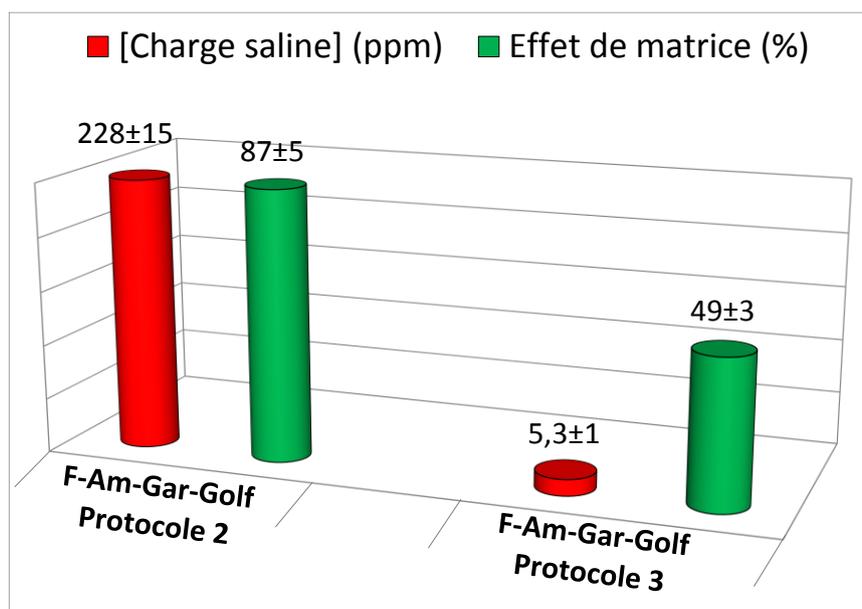


Figure IV. 29 : Effet de matrice et charge saline mesurés dans les fractions Am purifiées (protocole 2 et 3) de l'échantillon Gar-Golf

6. Optimisation du protocole 3/protocole 4 :

6.1. Etape de purification de la fraction du plutonium :

Avec une teneur en uranium dans la fraction Pu limitée à 40 ppt pour qu'il n'y ait pas d'effet sur la masse 239, un deuxième passage sur la résine DGA s'avère nécessaire. Le protocole 4 est ainsi montré (Figure IV.30).

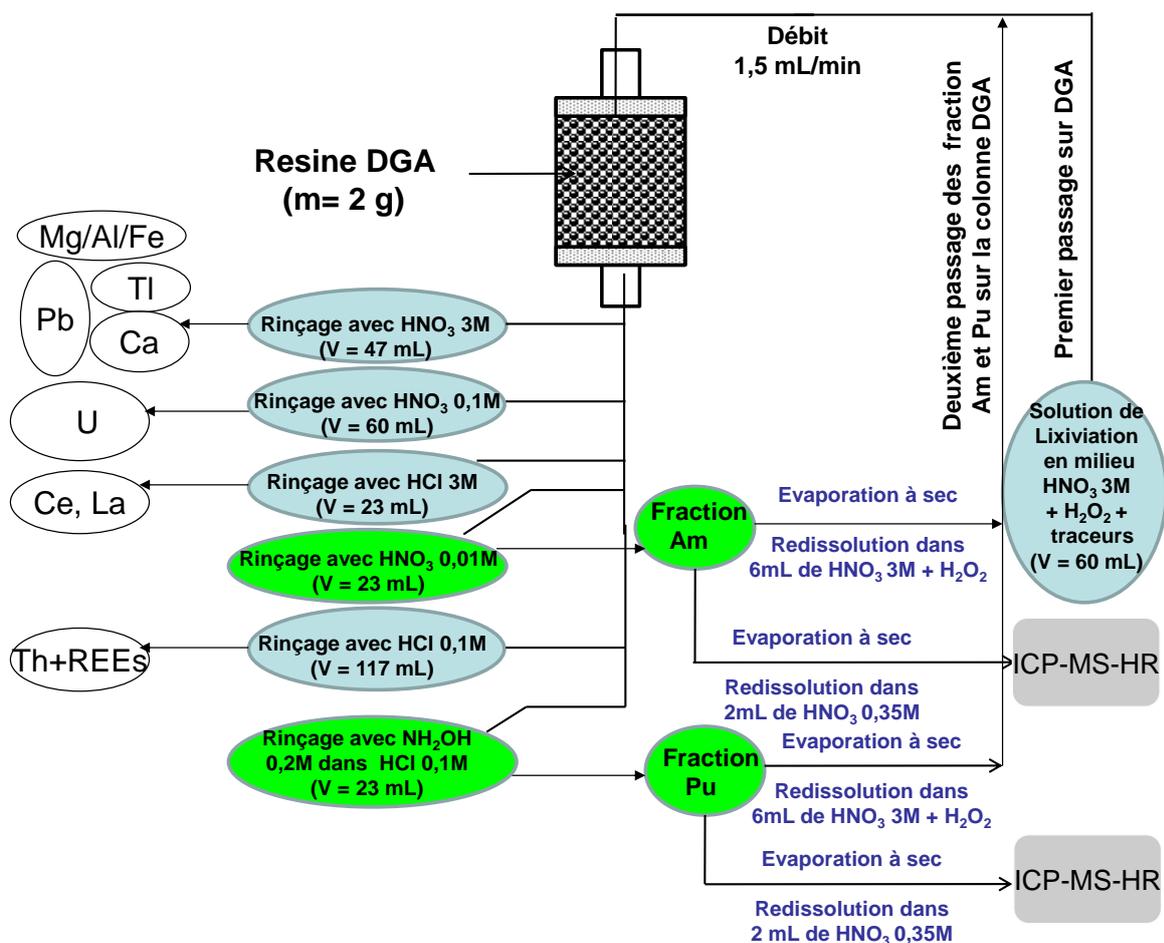


Figure IV. 30 : Protocole 4 pour la séparation et la purification d'Am et Pu

6.2. Vérification du protocole 4 sur matrice environnementale :

Le protocole 4 a été appliqué à l'échantillon Gar-Golf sans l'ajout du traceur chimique (²⁴²Pu). La fraction Pu a été évaporée à sec. Le résidu a été repris dans 2 mL d'une solution de HNO₃ 0,35M (blanc nitrique) puis il a été analysé par ICP-MS-HR équipé du dispositif Apex-Q/ACM. Le taux d'hydrure d'uranium (²³⁸U¹H/²³⁸U) est mesuré en utilisant une solution d'U

à 20 ppt dans HNO₃ 0,35M. La teneur en uranium de la fraction Pu est mesurée en utilisant un étalon d'U à 5 ppt. Les résultats de l'analyse sont montrés dans le tableau IV.7.

Tableau IV. 7 Détermination du rapport (²³⁸U¹H/²³⁸U) et de la teneur en uranium dans la fraction Pu de l'échantillon Gar-Golf.

	²³⁶ U(LR) (cps)	²³⁸ U(LR) (cps)	²³⁹ Pu(LR) (cps)	²⁴¹ Am(LR) (cps)	²⁴² Pu(LR) (cps)	²⁴³ Am(LR) (cps)	[²³⁸ U] (ppt) (cps)	²³⁸ U ¹ H/ ²³⁸ U(LR) (*10 ⁻⁵)
Blanc HNO ₃ 0,35M	25	860	10,5	4,4	15,4	7,3	-	-
F-Pu (Gir-Golf)	45	554864	241,8	12,2	22,9	15,1	19,0 ± 0,5	-
Blanc HNO ₃ 0,35M	27,8	750	12	7	10	8	-	-
Etalon 5 ppt U	8,8	145854	4	1	22	3	5,0 ± 0,3	-
Solution d' U à 20 ppt		583159	16	6	-	-	19,9 ± 0,3	2,8 ± 0,6

Ces résultats montrent que le deuxième passage de la fraction Pu sur la colonne DGA (protocole 4) permet d'obtenir une teneur en U de 19 ppt inférieur au seuil permis de 40 ppt. Avec un taux d'hydrure d'uranium de l'ordre de $2,8 \times 10^{-5}$, l'uranium présent à 19 ppt dans la fraction Pu donnerait un signal de l'ordre de 15 cps sur la masse 239, en accord avec l'analyse d'une solution U à 20 ppt.

De la même manière qu'avec la fraction Am et afin d'estimer l'effet de matrice dans la fraction Pu, le dosage des éléments majeurs (Fe, Al, Ca et Mg), Th, Y, La et Ce a été réalisé par ICP-MS-HR (tableau IV.8). L'effet de matrice a été estimé à 15 ± 2 %.

Tableau IV. 8 : Dosage du Fe, Al, Ca, Mg, Y, La, Ce et Th dans la fraction Pu de l'échantillon Gar-Golf par ICP-MS-HR.

Elément	Concentration (ppb)
Fe	59 ± 10
Al	12 ± 1
Ca	388 ± 36
Mg	36 ± 6
Y	3,7 ± 0,5
La	0,08 ± 0,01
Ce	4,4 ± 0,6
Th	0,24 ± 0,03
[Charge saline] (ppm)	0,50 ± 0,04
Taux en sels dissous (%) (*10 ⁻⁵)	5,0 ± 0,4

On observe que la teneur en sels dissous est plus faible dans la fraction Pu (0.50 ± 0.04 ppm) (tableau IV.8) que dans la fraction Am ($5,3 \pm 1$ ppm) (tableau IV.6). Par conséquent, elle génère un effet de matrice relativement moindre de 15 ± 2 % comme le montre la figure suivante :

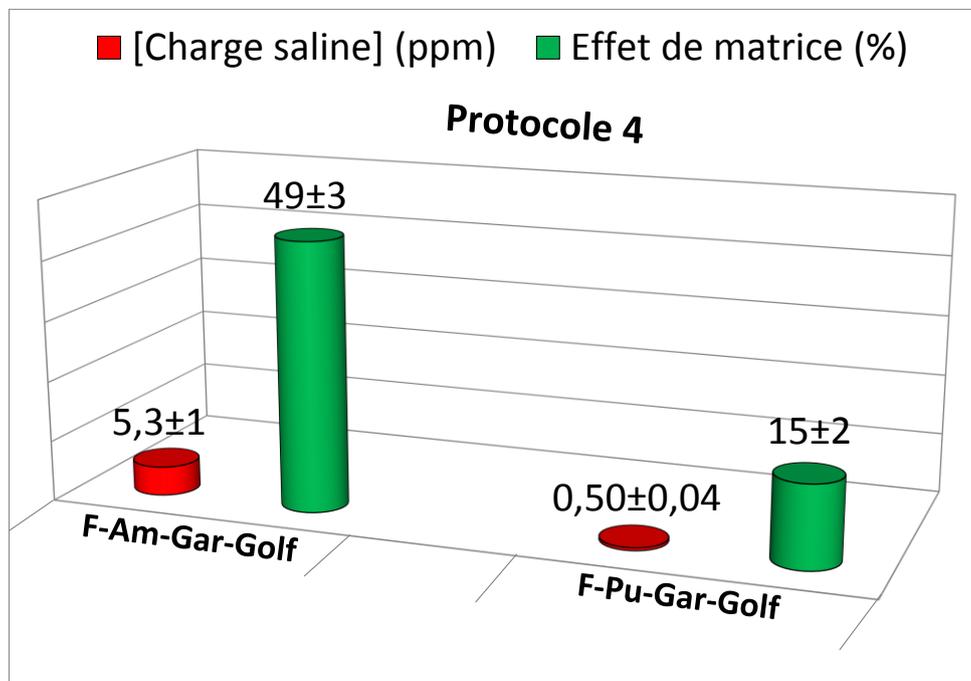


Figure IV. 31 : Comparaison de la teneur en sels dissous et de l'effet de matrice dans les fractions purifiées Am et Pu de l'échantillon Gar-Golf.

6.3. Validation du protocole 4 :

Après avoir ajusté, optimisé et finalisé le protocole de séparation, purification et pré-concentration de l'Am et du Pu (protocole 4) et afin de le valider, il a été appliqué, en utilisant l' ^{243}Am et le ^{242}Pu comme traceurs chimiques pour l'Am et le Pu respectivement, sur deux aliquotes de l'échantillon Gar-Golf (test de répétabilité et de reproductibilité), ainsi que sur un échantillon de référence AIEA-385 (test de justesse). Les fractions Am et Pu sont évaporées à sec. Les résidus sont repris dans 2 mL d'une solution de standard interne en Ir à 40 ppt. Les analyses des concentrations en Am et Pu sont présentées aux figures IV.32, IV.33 et IV.34.

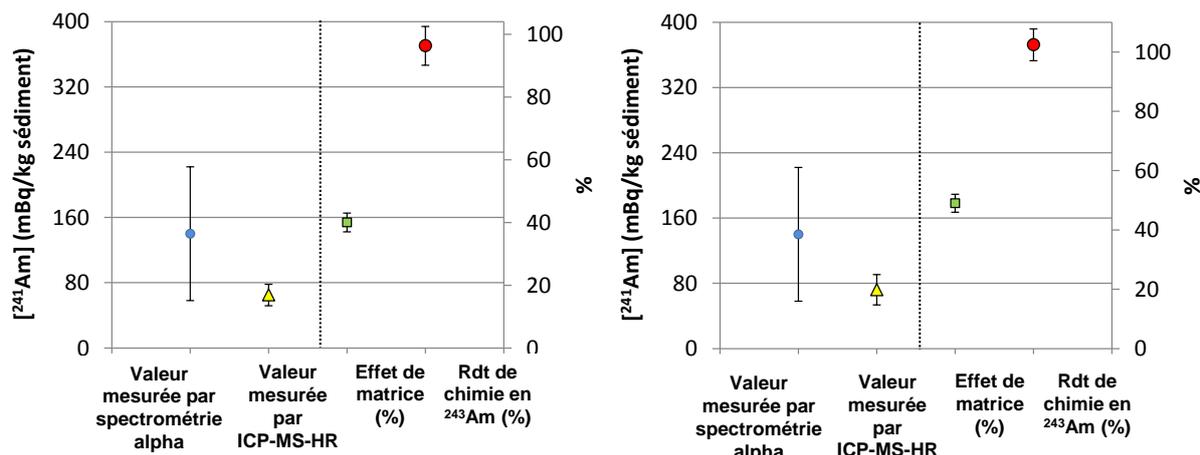


Figure IV. 32 : Analyses ²⁴¹Am dans deux aliquotes de l'échantillon Gar-Golf par ICP-MS-HR et spectrométrie alpha. Estimation du rendement analytique et de l'effet de matrice pour l'analyse par ICP-MS-HR.

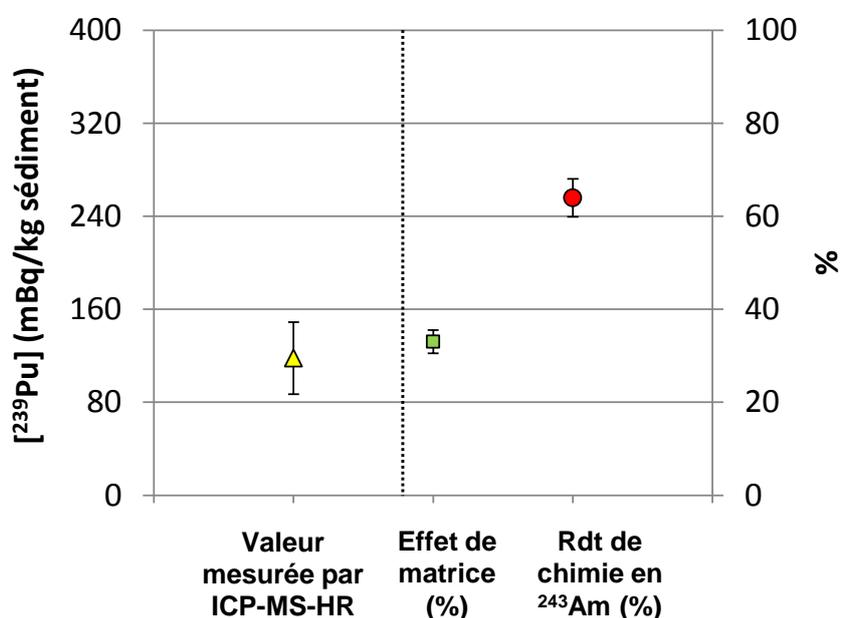


Figure IV. 33 : Analyses ²³⁹Pu dans deux aliquotes de l'échantillon Gar-Golf par ICP-MS-HR. Estimation du rendement analytique et de l'effet de matrice pour l'analyse par ICP-MS-HR.

Figure IV. 34 : a). Concentrations ²⁴¹Am certifiée et mesurée par ICP-MS-HR pour le matériau de référence AIEA385. Indication sur le rendement de la chimie Am et l'effet de matrice b). Concentrations ²³⁹Pu certifiée et mesurée par ICP-MS-HR pour le matériau de référence AIEA385. Indication sur le rendement de la chimie Pu et l'effet de matrice.

Le schéma récapitulatif montrant l'évolution des différents protocoles de la méthodologie développée pour la séparation et la concentration d'Am et Pu est ainsi montré à la figure IV.35.

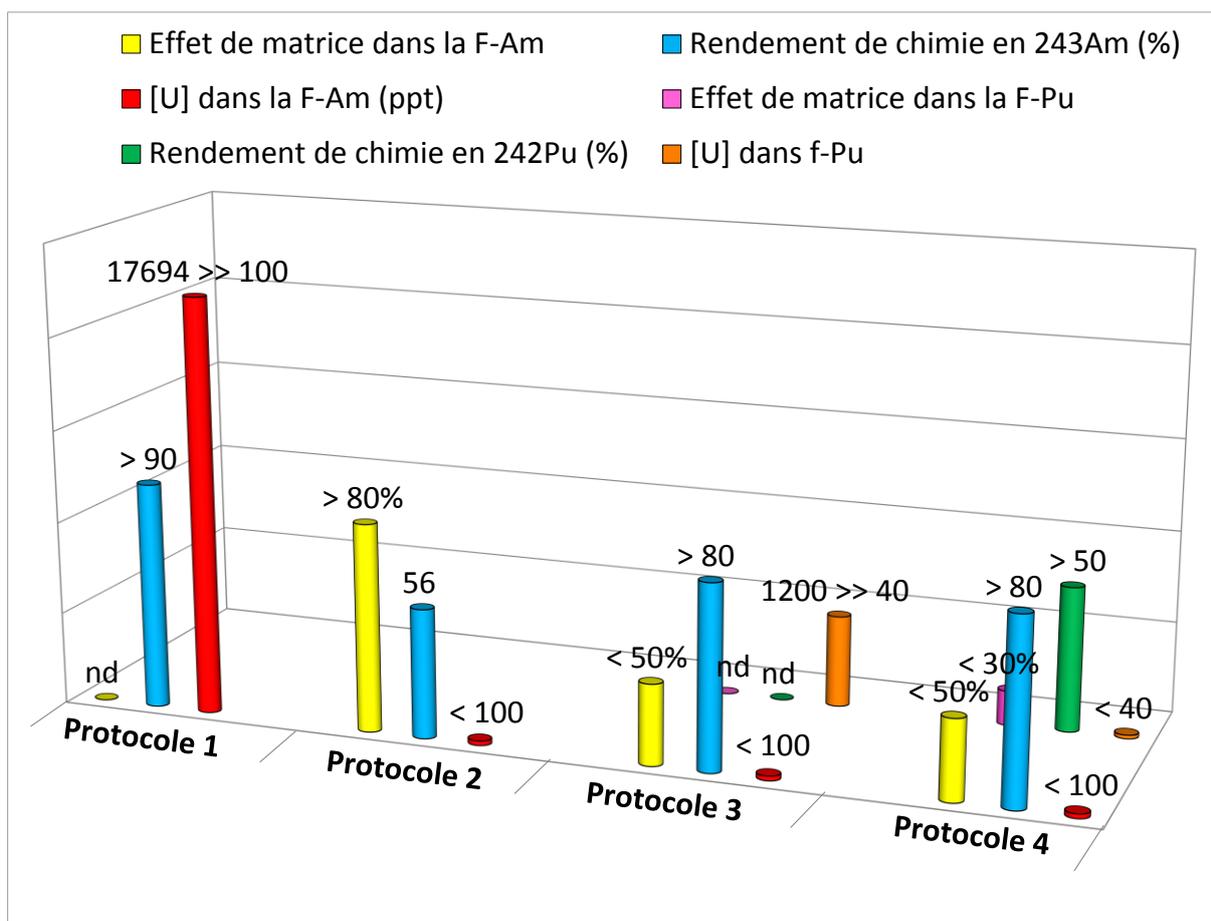


Figure IV. 35 : Schéma récapitulatif de l'évolution des différents protocoles de la méthodologie développée pour la séparation et la concentration d'Am et Pu.

7. Bilan et perspectives :

La méthodologie développée permet aujourd'hui de doser des quantités d'Am et de Pu à l'échelle des ultra-traces avec un gain de temps de l'ordre de 4 par rapport à une mesure par spectrométrie alpha. Elle a comme avantage également d'avoir utilisé une seule résine d'extraction chromatographique (DGA).

Cette méthodologie est validée pour des échantillons environnementaux ayant une contenance en éléments majeurs (Fe, Al, Ca, Mg) et interférents (Bi, Tl, Pb, Hg, U) ne dépassant pas des valeurs respectivement de l'ordre de 60×10^3 , 50×10^3 , 60×10^3 , 20×10^3 , 1, 1, 100, 1 et 2 mg lixivié/kg de (sédiment/sol) sec.

La méthode développée sera utilisée pour déterminer le contenu en Am et Pu dans différents échantillons prélevés à différents endroits de l'estuaire de la Loire (Figure IV.36) (Péron *et al.*, 2016). Cet état des lieux servira à déterminer un point zéro (concentrations seuils en Am et Pu) et ensuite (dans le futur) à étudier l'impact radiologiques des cinq centrales nucléaires (Chinon, St-Laurent, Dampierre, Belleville, Civaux) situées en amont de l'estuaire (Figure IV.37).

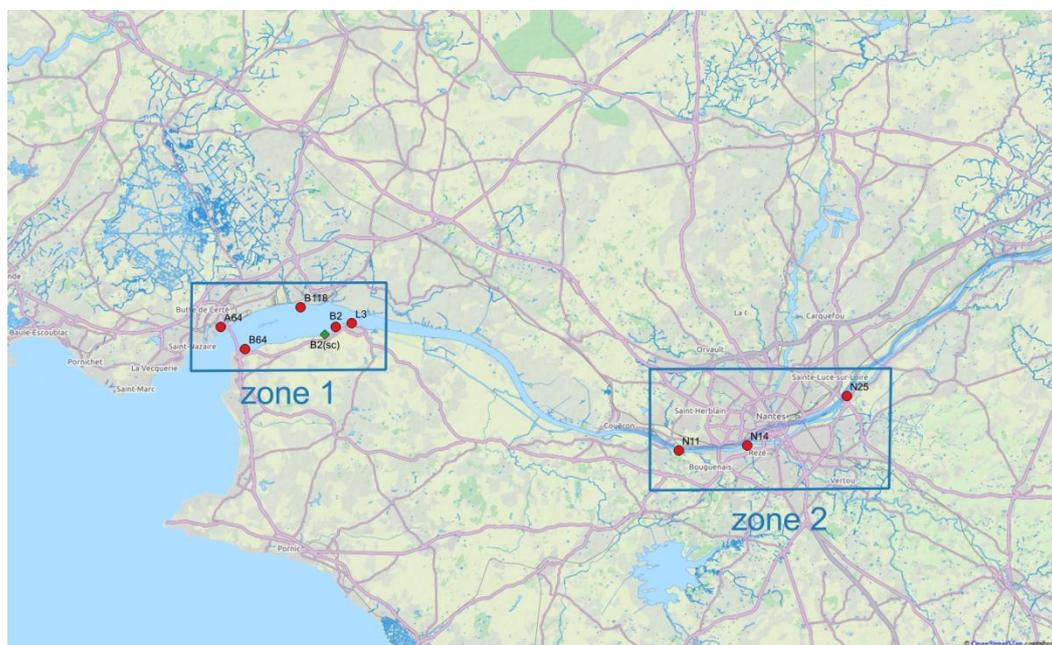


Figure IV. 36 : Différents endroits d'échantillonnage dans l'estuaire de la Loire (Péron *et al.*, 2016).



Figure IV. 37 : Les cinq centrales nucléaires situées en amont de l'estuaire de la Loire. Les cinq centrales sont encadrées en bleu sur la figure.

La méthode développée permet en plus d'Am/Pu une séparation/concentration de L'U et du Th *via* l'utilisation d'une seule résine. Un travail supplémentaire demanderait à être complété avec l'utilisation de traceurs (^{236}U pour doser l' ^{238}U et le ^{230}Th pour doser le ^{232}Th) si intérêt selon le schéma suivant (protocole 5) :

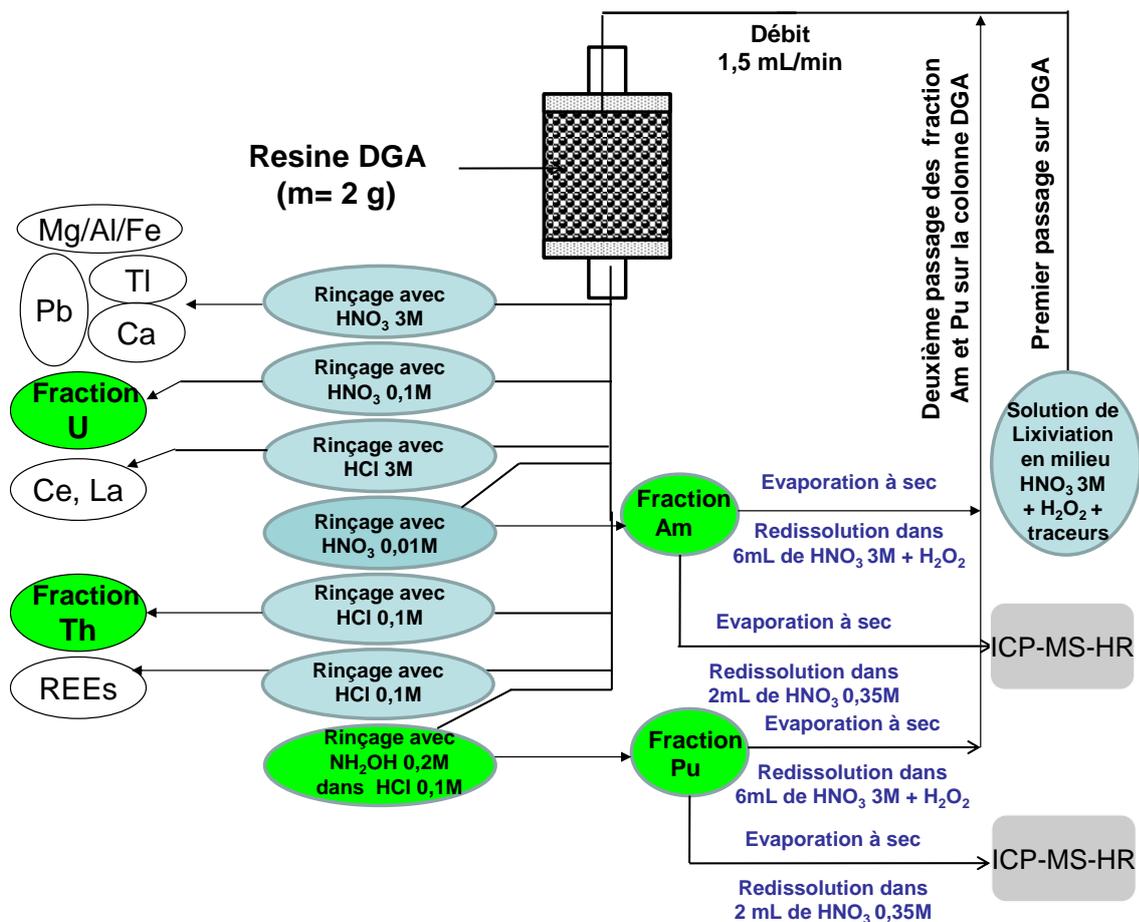


Figure IV. 38 : Protocole 5 pour la séparation, purification, concentration et quantification de l'Am, Pu, Th et U.

8. Référence :

- Alvarez, A., and Navarro, N. (1996). Method for actinides and Sr-90 determination in urine samples. *Applied Radiation and Isotopes*. **47**, 869-873.
- Becker, J.S. (2005). Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation ICP-MS for isotope analysis of long-lived radionuclides. *International Journal of Mass Spectrometry*. **242**, 183–195.
- Betti, M., Menichetti, L., Barrero Moreno, J.M., and Fuoco, R. (2000). A preliminary study for the determination of long-lived radionuclides (second transition group 4-d) in environmental samples by ion chromatography inductively coupled plasma-mass spectrometry IC-ICP-MS. *Microchemical Journal*. **67**, 285-290.
- Christian, P., Le Fèvre, B., and Joannon, S. (2000). Dilution Isotopique et Spectrométrie de Masse à Source Plasma : une combinaison optimale pour l'analyse de haute précision des éléments en traces. *Canadian Journal Of Analytical Sciences and Spectroscopy*. **45**, 13-27.
- Croudace, L. W., Russel, B. C., and Warwick, P. W. (2017). Plasma source mass spectrometry for radioactive waste characterization in support of nuclear decommissioning: a review. *Journal of Analytical Atomic spectrometry*. **32**, 494–526.
- Duersch, B. S., Chen, Y., Ciocan, A., and Farnsworth, P. B. (1998). Optical measurements of ion density in the second vacuum stage of an inductively coupled plasma mass spectrometer. *Spectrochimica Acta Part B*. **53**, 569-579.
- Evans, P., Elahi, S., Lee, K., and Fairman, B. (2003). A rapid and accurate method for the determination of plutonium in food using magnetic sector ICP-MS with an ultra-sonic nebulizer and ion chromatography, *Journal of Environmental Monitoring*. **5**, 175–179.
- Groska, J., Vajda, N., Molnár, ZS., Bokori, E., Szeredy, P., and Zagyvai, M. (2016). Determination of actinides in radioactive waste after separation on a single DGA resin column. *Journal of Radioanalytical and Nuclear chemistry*. **309**, Issue **3**, 1145-1158.
- Horwitz, E. P., McAlister, D. R., Bond, A. H., and Barrans Jr, R. E. (2005). Novel extraction of chromatographic resins based on tetraalkyldiglycolamides: characterization and potential applications. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. **23**, 319-344.
- Kazi, Z.H., Cornett, J.R., Zhao, X., and Kieser, L. Americium and plutonium separation by extraction chromatography for determination by accelerator mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. **829**, 75–80.

- Lee, H. M., Kim, J. Y., Kim, W. H., Jung, E. C., and Jee, K. Y. (2008). Investigation of the oxidation states of Pu isotopes in a hydrochloric acid solution. *Applied Radiation and Isotopes*. **66**, 1975–1979.
- Lehto, J., and Hou, X. Chemistry and Analysis of Radionuclides. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim. Germany. 2011.
- Maxwell, S. L., Culligan, B. K., Utsey, R. C., McAlister, D. R., and Philip Horwitz, E. (2013). Rapid method for determination of ^{228}Ra in water samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **295**, 2181-2188.
- McKenzie, H., MacDonald-Taylor, J., McLachlan, F., Orr, R., and Woodhead, D. (2016). Modelling of nitric and nitrous acid chemistry for solvent extraction purposes. *Procedia Chemistry*. **21**, 481-486.
- Nygren, U., Rodushkin, I., Nilsson, C., and Baxter, D.C. (2003). Separation of plutonium from soil and sediment prior to determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **18**, 1426-1434.
- Péron, O., Gégout, C., Reeves, B., Rousseau, G., Montavon, G., and Landesman, C. (2016). Anthropogenic tritium in the Loire River estuary, France, *Journal of Sea Research*. **118**, 69-76.
- Pointurier, F., Hémet, P., and Hubert, A. (2008). Assessment of plutonium measurement in the femtogram range by ICP-MS; correction from interfering polyatomic species. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **23**, 94-102.
- Pourmand, A., and Dauphas, N. (2010). Distribution coefficients of 60 elements on TODGA resin : Application to Ca, Lu, Hf, U and Th isotope geochemistry. *Talanta*. **81**, 741-753.
- Varga, Z. (2007). Application of inductively coupled plasma sector field mass spectrometry for low-level environmental americium-241 analysis. *analytica chimica acta*. **587**, 165–169.
- Xiao, G., Saunders, D., Jones, R. L., and Caldwell, K. L. (2014). Determination of ^{241}Am in Urine Using Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **301**, 285-291.
- Zhongtang, W., Zheng, J., Cao, L., Tagami, K., and Uchida, S. (2016). A method for ultra-trace level ^{241}Am determination in large soil samples by SF-ICP-MS: with emphasis on the removal of spectral interferences and matrix effect. *Analytical Chemistry*. **88**, 7387–7394.
- Zhongtang, W., Zheng, J., Tagami, K., and Uchida, S. (2017). Extraction behaviors of interfering elements on TRU and DGA resins for ^{241}Am determination by mass spectrometry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **312**, 151-160.

9. Annexe

9.1. La fiche de référence pour le matériau de référence AIEA-385 :



International Atomic Energy Agency
Department of Nuclear Sciences and Applications
IAEA Environment Laboratories
Vienna International Centre, P.O. Box 100, 1400 Vienna, Austria

REFERENCE SHEET

CERTIFIED REFERENCE MATERIAL
IAEA-385

NATURAL AND ARTIFICIAL RADIONUCLIDES IN SEDIMENT
FROM THE IRISH SEA

Certified values for massic activities
(Based on dry mass)

Radionuclide	Certified value [Bq kg ⁻¹]	95% Confidence interval [Bq kg ⁻¹]
⁴⁰ K	607	604-612
¹³⁷ Cs	33.0	32.7-33.6
²²⁶ Ra	21.9	21.6-22.4
²²⁸ Ra	32.0	31.3-32.5
²³⁰ Th	30.6	30.0-33.6
²³² Th	33.7	32.8-33.9
²³⁴ U	27	26-28
²³⁸ U	29	28-30
²³⁸ Pu	0.44	0.42-0.48
²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	2.96	2.89-3.00
²⁴¹ Am [#]	3.84	3.78-4.01

[#] The values should be corrected for in-growth from ²⁴¹Pu

Reference date for decay correction: 1 January 1996

Information values for massic activities

(Based on dry mass)

Radionuclide	Information value [Bq kg ⁻¹]	95% Confidence interval [Bq kg ⁻¹]
⁹⁰ Sr	0.58	0.42-0.68
²¹⁰ Pb (²¹⁰ Po) [§]	32.9	31.2-35.3
²³⁵ U	1.34	1.25-1.44
²³⁹ Pu	1.92	1.30-2.07
²⁴⁰ Pu	1.18	0.97-1.32
²⁴⁴ Pu	30	26-32

§ ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po are considered to be in equilibrium

Reference date for decay correction: 1 January 1996

Origin and preparation of the material

A sample of about 250 kg of sediment was collected from the Irish Sea (54.3°N, 3.7°W) by the Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Science (CEFAS), Lowestoft, U.K., in 1995. The sediment, which was sent to IAEA-MEL for processing, was frozen for 2 hours at -40 °C, and then freeze-dried with a +5 °C/h temperature increase rate. Secondary drying was performed over 24 hours under 0.02 mbar pressure at a constant temperature of +40 °C. The sediment was then ground into powder, sieved through a 250 µm mesh and homogenized by mixing in a nitrogen atmosphere. The samples were bottled in polyethylene flasks under nitrogen gas, sealed with polyethylene caps and labeled with the code IAEA-385. The bottles containing 100 g of sediment powder each were sterilized according to ISO standards at 25 kGy in an irradiation facility.

Characterization study

The IAEA-385 candidate reference material was characterized in an interlaboratory comparison (ILC) with participation of 99 laboratories, including expert laboratories, from Australia, Austria, Bulgaria, Finland, France, Germany, Greece, Hungary, Japan, Morocco, Lithuania, New Zealand, Netherlands, Poland, Portugal, Serbia, Slovenia, Slovakia, South Africa, Spain, Sweden, U.K., U.S.A, and the IAEA Laboratories in Monaco and Seibersdorf.

Laboratories were requested to determine as many natural and anthropogenic radionuclides as possible by the analytical method of their choice. The following methods were used: gamma-spectrometry, low background gamma-spectrometry, alpha-spectrometry, and beta counting and/or mass spectrometry.

Assignment of values - Certification procedure

The assigned values were established on the basis of results reported by participating laboratories to the IAEA Marine Environment Laboratories in Monaco. The medians for the sets of individual data were chosen as the best estimations of the property values [1, 2] and are reported as certified values when:

- (i) at least 5 laboratory means were available, reported from at least 3 different laboratories and
- (ii) the relative uncertainty of the median did not exceed ±5% for activities higher than 100 Bq kg⁻¹, ±10% for activities from 1 to 100 Bq kg⁻¹ and ±20% for activities lower than 1 Bq kg⁻¹.

An activity value was considered as an information value if at least 5 laboratory means calculated from the results of at least 2 different laboratories were available.

The details concerning all reported results as well as the criteria for certification may be found in [3, 4]. The report IAEA/AL/151, IAEA/MEL/76, "Report on the Worldwide Intercomparison Exercise IAEA-385: Radionuclides in Irish Sea Sediment", IAEA, Monaco, 2005 may be downloaded free of charge from: http://nucleus.iaea.org/rpst/Documents/IAEA_AL_151.pdf. All other documents are available upon request.

Evidence on metrological traceability to the higher level standards used for calibration (traceability to SI) was provided by all laboratories and is summarized in the final report [3].

Based on the evidence provided, quality control procedures applied by the participating laboratories and their generally high quality performance in the IAEA proficiency tests, the Certification Committee decided to accept these assigned values as certified.

Statement on metrological traceability and uncertainty of assigned values

The property values assigned to the IAEA-385 Certified Reference Material are calculated as massic activities of each radionuclide, expressed in the derived SI unit Bq kg⁻¹. Measurement uncertainty associated with individual assigned values represents 95 % confidence interval of the mean of means.

Intended use

This Certified Reference Material is intended to be used for quality assurance/quality control of the analysis of radionuclides in sediment samples, for the development and validation of analytical methods and for training purposes. Based on the above metrological traceability statement, this material is not to be used as calibrator.

Instructions for use

The reference material is supplied in 100 g units. The minimum sample mass laboratories should take when using the IAEA-385 is 0.1 g for alpha spectrometry, 5 g for mass spectrometry and 10 g for radiometric methods (gamma spectrometry, alpha spectrometry and beta counting), depending on the radionuclide analyzed.

To overcome potential segregation effects due to storage, the material should be re-homogenized before use.

Homogeneity of the material

Sample homogeneity was checked by measuring the activity of ⁴⁰K, ¹³⁷Cs, ²¹⁰Po, ²³⁵U, ²³⁸U, ²³⁸Pu, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu and ²⁴¹Am in 44 bottles randomly chosen. Gamma spectrometry measurements (for ⁴⁰K, ¹³⁷Cs and ²⁴¹Am) were performed on 10 to 60 g aliquots. Massic activity of ²¹⁰Po, ²³⁵U, ²³⁸U, ²³⁸Pu, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu and ²⁴¹Am was determined, prior to radiochemical purification, on 0.1 to 5 g aliquots by alpha or mass spectrometry. Homogeneity of these results was checked using one-way analysis of variance. The coefficient of variation was below 10% for radionuclides measured by gamma spectrometry and 15% for radionuclides measured by alpha or mass spectrometry. The "between samples" variances showed no significant differences from the "within sample" variances for all radionuclides tested.

Dry mass determination

The average moisture content of the lyophilized sample after bottling, determined by drying several aliquots in an oven at 80 °C to constant mass (1-2 days), was found to be approximately 1.14%. Since moisture content can vary with ambient humidity and temperature, it is recommended to check it prior to analysis and to report all results on a dry mass basis.

Handling and storage

The original unopened bottle should be stored securely at ambient temperature in a dry place. Analysts are reminded to take appropriate precaution in order to avoid contamination of the material during handling.

Issue and expiry date

The issue date of this reference material is November 2008. The expiry date is November 2018. The IAEA is monitoring the long term stability of the material and customers will be informed in case of any observed change.

Legal disclaimer

The IAEA makes no warranties, expressed or implied, with respect to the data contained in this reference sheet and shall not be liable for any damage that may result from the use of such data.

Compliance with ISO Guide 31:2000

The content of this IAEA Reference Sheet is in compliance with the ISO Guide 31:2000: Reference materials – Content of certificates and labels [5].

Citation of this reference sheet

It is suggested to cite this reference sheet according to the following example, as appropriate to the citation format used: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Reference Sheet for IAEA-385, 'Natural and artificial radionuclides in sediment from the Irish Sea'. IAEA, Vienna, 5 pp. (The latest version published applies; see "Note" below).

Note

Certified values as stated in this reference sheet may be updated if more information becomes available. Users of this material should ensure that the reference sheet in their possession is current. The current version may be found in the IAEA's Reference Materials online catalogue:

<http://nucleus.iaea.org/rpst/ReferenceProducts/ReferenceMaterials>

Further information:

For further information regarding this material, please contact:

Radiometrics Laboratory
International Atomic Energy Agency
Environment Laboratories
4, Quai Antoine 1er
MC 98000 MONACO

Tel.: 377 97 97 72 72

Fax: 377 97 97 72 73

E-mail: NAEL-RML.Contact-Point@iaea.org

REFERENCES

- [1] POVINEC, P.P., PHAM, M.K., IAEA reference materials for quality assurance of marine radioactivity measurements, J. Radioanal. Nucl. Chem. 248 1 (2001) 211–216.
- [2] SANCHEZ-CABEZA, J.A., PHAM, M.K., POVINEC, P.P., IAEA programme on the quality of marine radioactivity data, J. Env. Radioact. 99 (2008) 1680–1686.
- [3] PHAM, M.K., SANCHEZ-CABEZA, J.A., POVINEC, P.P., Report on the Worldwide Intercomparison Exercise IAEA-385: Radionuclides in Irish Sea Sediment, IAEA/AL/151, IAEA/MEL/76, IAEA, Monaco (2005).

[4] PHAM, M.K., SANCHEZ-CABEZA, J.A., POVINEC, P.P., et al., A new Certified Reference Material for radionuclides in Irish Sea sediment (IAEA-385), Appl. Rad. Isot. 66 (2008) 1711–1717.

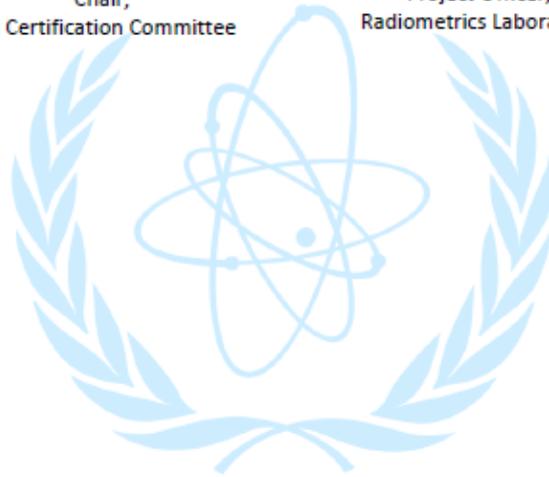
[5] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Reference materials – Content of certificates and labels, ISO Guide 31: 2000, ISO, Geneva (2000).



Mr Ales Fajgelj
Chair,
RM Certification Committee



Ms Mai Khanh Pham
Project Officer,
Radiometrics Laboratory



IAEA

International Atomic Energy Agency

Atoms for Peace

9.2. Composition de la solution synthétique 1 :

Elément	Concentration
Eu	15,3 ± 2,4 ppb
Pb	174,0 ± 2,3
Tl	172,1 ± 2,4 ppb
Th	262,2 ± 5,1 ppb
U	199,3 ± 2,2 ppb
Ca	1,2 ± 0,2 g/L
Fe	1,1 ± 0,3 g/L

9.3. Composition de la solution synthétique 2 :

Elément	Concentration
Bi	148,1 ± 2,2 ppb
Pb	167,0 ± 2,4 ppb
Tl	171,3 ± 2,2 ppb
Th	152,2 ± 2,2 ppb
U	181,7 ± 2,2 ppb
²⁴³ Am	11,1 ± 0,3 ppq
²⁴¹ Am	6,4 ± 0,3 ppq
Ca	5,1 ± 0,5 g/L
Fe	4,2 ± 0,7 g/L

9.4. Composition de la solution synthétique 3 :

Elément	Concentration
Bi	169,6 ± 2,3 ppb
Pb	188,7 ± 2,5 ppb
Tl	185,2 ± 2,3 ppb
Th	173,3 ± 2,3 ppb
U	175,5 ± 2,3 ppb
²⁴³ Am	10,8 ± 0,3 ppq
²⁴¹ Am	6,2 ± 0,3 ppq
Ca	5,3 ± 0,6 g/L
Fe	4,1 ± 0,7 g/L

9.5. Liste des potentiels Rédox :

s

		E° V/ESH		
Pu(VII)	↑	2,320	Pu(VI)	
H ₂ O ₂		1,776	H ₂ O	
O ₂		1,23	H ₂ O	
Pu(IV)		1,044	Pu(III)	
Pu(V)		1,014	Pu(III)	
NO ₃ ⁻		0,99	NO	
Pu(VI)		0,989	Pu(III)	
Pu(V)		0,985	Pu(IV)	
Pu(VI)		0,961	Pu(IV)	
Pu(VI)		0,938	Pu(V)	
NO ₂		0,90	NO	
O ₂		0,68	H ₂ O ₂	
U(V)		0,446	U(IV)	
U(VI)		0,267	U(IV)	
U(VI)		0,087	U(V)	
U(VII)		-0,006	U(III)	
U(V)		-0,053	U(III)	
CO ₂		-0,49	H ₂ C ₂ O ₄	
U(IV)		-0,553	U(III)	
U(III)		-1,646	U(0)	
N ₂		-1,87	NH ₃ OH ⁺	