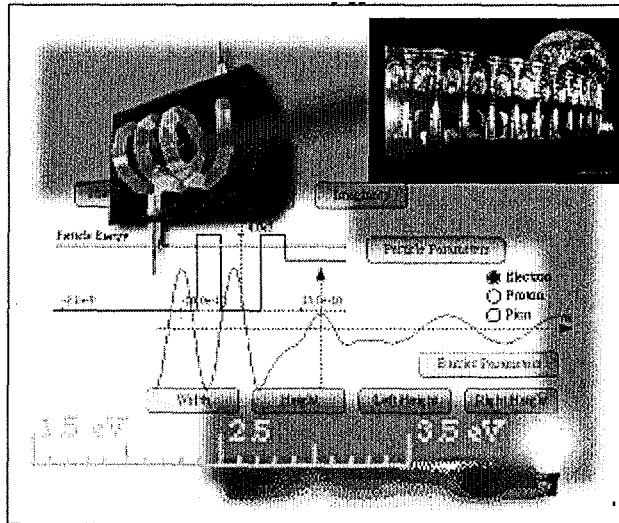


INIS-FR--789



3ème UNIVERSITE d'ETE 2001 CEA/DEN/VALRH0-Marcoule

**Méjannes-le-Clap (Gard)
17 au 21 Septembre 2001**



Mesure et analyse de substances radioactives

Programme au format html

Programme au format pdf (973ko)

Pour tout renseignement contacter :

Secrétariat scientifique : CEA/DEN/DRCP/CETAMA

Tel : 04 66 79 17 10 E-Mail : eric.ansoborlo@cea.fr

Secrétariat organisation : CEA/DEN/VRH/CCOM

Tel : 04 66 79 60 17 E-Mail : mariette.tuffery@cea.fr

.. 33 / 11

Objectifs de la 3ème université d'été 2001

Ouverte à des techniciens, ingénieurs, chercheurs mais aussi des thésards ou post-doc d'Instituts ou d'Université, les cours seront donnés par des intervenants de premier plan : ceux-ci ont été choisis par le Comité scientifique de la manifestation au sein d'Universités et de Centres de recherche de renommée internationale.

Dispensés en français et en anglais, ces cours couvriront les thèmes majeurs de l'analyse destructive et non destructive.

Cette Université d'été a pour ambition de faire un état de l'art des recherches et des perspectives qu'elles ouvrent pour différents domaines d'utilisation (biologie et médical, environnement, radioprotection, stockage de déchets...). Mais elle poursuit, aussi, l'objectif majeur de favoriser les contacts entre les diverses communautés scientifiques concernées par la thématique choisie et d'identifier de nouvelles voies de recherche, d'expérimentation et de collaboration entre laboratoires.

Conférences

Pour consulter les résumés des sessions orales, cliquer sur le titre des conférences.

Thèmes généraux	Lundi 17 Septembre 2001
	<p align="center">Discours d'ouverture G. Grassy (DRRT - Languedoc-Roussillon) Université Lyon I Direction de l'Energie Nucléaire</p>
Point de vue Organisme	<p>R 1 <u>Les mesures et analyses en milieu nucléaire</u> Pr. Leroy (TUI - Allemagne)</p> <p>R 2 <u>Les besoins liés à la surveillance des installations nucléaires : Point de vue de la DSIN</u> J-C. Lachaume (DSIN - France)</p> <p>R 3 <u>Les besoins liés à la surveillance externe : Point de vue de l'IPSN et de l'OPRI</u> J-C.Barescut (IPSN/DPRE) / G. Linden (OPRI - France)</p>
Point de vue International	<p>R 4 <u>Methods of Radionuclide Speciation in Use Internationally</u> G. Choppin (Université de Floride - USA)</p>
Point de vue de l'exploitant nucléaire	<p>R 5 <u>Mesures et analyses de substances radioactives à EDF</u> D. Florence (EDF - France)</p> <p>R 6 <u>Mesures et analyses de substances radioactives, Le point de vue de Cogema</u> H. Masson (Cogema - France)</p> <p>R 7 <u>Mesure de radioactivité en milieu hospitalier</u> Pr. Artus, P. Faurus (CRLC Val d'Aurelle - France)</p> <p>R 8 <u>Mesure et analyse de substances radioactives. Les déchets radioactifs : les besoins de l'ANDRA</u> M. Dutzer (Andra - France)</p>

Mardi 18 septembre

Conférences

Pour télécharger les résumés des sessions orales, cliquer sur le titres des conférences.

Thèmes généraux	Mardi 18 Septembre 2001
Concepts généraux	<p>R 9 <u>Interaction rayonnement matière</u> P. Chevallier (LURE - France)</p> <p>R 10 <u>Création d'ions</u> J-C. Tabet (Université Paris IV - France)</p> <p>R 11 <u>La qualité appliquée aux mesures et aux analyses : intercomparaisons</u> J-C. Meyer (OPRI - France)</p> <p>R 12 <u>L' étalon en métrologie d'activité</u> P. Blanchis (CEA - France)</p>

Mercredi 19 septembre

Conférences

Pour télécharger les résumés des sessions orales, cliquer sur le titres des conférences.

Thèmes généraux	Mercredi 19 Septembre 2001
Mesures et Analyses radioactives	<p>R 13 <u>Analyse automatique de spectres</u> A. Pluquet (CEA - France)</p> <p>R 14 <u>ADONIS, traitement numérique temps réel du signal pour spectrométrie</u> J-C. Trama, (CEA - France)</p> <p>R 15 <u>La mesure des radioéléments à l'état de traces dans l'environnement</u> J. Aupiais (CEA - France)</p> <p>R 16 <u>Application de la radiochimie en Haute-Activité</u> C. Viallesoubranne, M. Masson (CEA - France)</p> <p style="text-align: center;"><u>Présentation des posters</u></p>

Jeudi 20 septembre

Conférences

Pour télécharger les résumés des sessions orales, cliquer sur le titres des conférences.

Thèmes généraux	<u>Jeudi 20 Septembre 2001</u>
Analyses destructives non radioactives	<p>R 17 <u>Evolution des techniques de spectrométrie de masse</u> J-M. Mermet (Université Lyon I - France)asse</p> <p>R 18 <u>Comparaison des techniques de spectrométrie de masse (ICPMS - GDMS - TIMS) pour l'analyse de substances radioactive</u> F. Chartier (CEA - France)</p> <p>R 19 <u>Techniques LASER appliquées à l'analyse</u> P. Mauchien (CEA - France)</p> <p>R 20 <u>Resonance Ionization Mass Spectrometry (RIMS)</u> N. Trautmann, (Université de Mainz - Allemagne)</p> <p>R 21 <u>Détection d'isotopes radioactifs de période longue par spectrométrie de masse par accélérateur</u> F. Yiou, G. Raisbeck (CSNSM - France)</p>

Vendredi 21 septembre

Conférences

Pour télécharger les résumés des sessions orales, cliquer sur le titres des conférences.

Thèmes généraux	<u>Vendredi 21 Septembre 2001</u>
Analyses non-destructives	<p>R 22 <u>Structure de complexes moléculaires par absorption de rayons X. Application à la famille des composés f</u> C. Den Auwer (CEA - France)</p>
	<p>R 23 <u>Microsonde et matériaux radioactifs</u> S. Lequien (CEA - France)</p>
	<p>R 24 <u>Technique de fluorescence : du dosage à la spéciation en solution</u> I. Billard (CNRS - France)</p>
	<p>R 25 <u>Spectrométrie gamma appliquée aux déchets radioactifs</u> B. Perot (CEA - France)</p>
	<p>R 26 <u>Spectrométrie gamma à très bas niveau</u> G. Le Petit (CEA - France)</p>
	<p>R 27 <u>Les Mesures neutroniques pour le contrôle nucléaire non destructif d'objets radioactifs</u> A. Lyoussi (CEA - France)</p>
	<p>R 28 <u>Caractérisation des déchets par utilisation de l'interrogation photonique active</u> J-M. Capdevila, L. Roux (CEA - France)</p>
	<p>R 29 <u>X-Ray Fluorescence and K-Absorption Edge spectroscopy</u> H. Ottmar (TUI - Allemagne)</p>
	<p>Conclusions de l'Université d'été 2001 L. Martin-Dedier (CEA - France)</p>

R1 : Les mesures et analyses en milieu nucléaire

Maurice LEROY

**Direction Générale – Centre Commun de Recherche - Institut des Transuraniens
Postfach 2340, D-76125 Karlsruhe, Allemagne**

Mesures et analyses en “milieu nucléaire” implique un ensemble de situations et d'échantillons les plus variés comportant des radioéléments dont les teneurs vont de l'ultra trace au pondérable. Comme le terme radioélément recouvre presque tous les éléments du tableau périodique c'est un défi analytique unique qui mérite assurément une Université d'être.

Les analystes et les radiochimistes ont su utiliser au mieux les rayonnements pour identifier et quantifier la matière radioactive et, au cours des dernières décades, ils ont inventé de nouveaux outils ou bien se sont appropriés ceux dédiés à d'autres disciplines (chromatographies, électrophorèse, spectrométrie de masse, lasers...) pour améliorer les limites et la fiabilité des détections. Les exposés qui suivront démontreront que l'état de l'art est impressionnant.

Il reste, qu'au moment où la demande analytique est déjà pressante, les prémisses d'un nouveau développement de l'utilisation de l'énergie nucléaire sont là avec ce que cela comporte d'études, de mises au point, de procédés... et donc de nouveaux protocoles analytiques appropriés.

Les domaines d'application des outils analytiques sont très vastes et recouvrent

- le combustible et son ou ses cycles,
- les réacteurs et les matériaux de structure,
- le transport, l'entreposage, le stockage,
- le contrôle et le suivi des procédés, des employés, de l'environnement,
- le contrôle des matières nucléaires avec les aspects légaux et non-prolifération.

Les acteurs de toutes ces activités ont approfondi leurs connaissances et expriment presque tous la même demande concernant l'analyse et la mesure: non destructive, micro-échantillon, très informative (isotopes, forme chimique ...) pour étayer et suivre leurs expérimentations et interpréter, souvent au niveau microscopique, leurs données.

Les nouveaux outils analytiques doivent évidemment satisfaire aux règles de l'assurance qualité non seulement parce qu'il s'agit d'une propriété intrinsèque mais aussi parce que c'est à ce niveau que l'analyste engage sa responsabilité. Ceci requiert une attention toute particulière ne serait-ce qu'en prévision des nombreux débats prévisibles jusqu'en 2006.

C'est donc une tâche passionnante qui nous attend et l'aspect ingrat de certains travaux est vite effacé si l'on tient compte du fait que, dans un monde de l'information, l'analyste est toujours parmi les premiers à savoir!!.

R2 : La surveillance des installations nucléaires

Jean-Luc LACHAUME

DSIN/Dir, BP 83, 92266 Fontenay aux Roses, France

L'ASN est aujourd'hui en charge du contrôle de la sûreté des installations nucléaires civiles en France. Les décisions en matière de sûreté nucléaire relevant des ministres de l'environnement et de l'industrie. L'ASN est composée de la DSIN, direction d'administration centrale et des divisions des installations nucléaires des DRIRE, son relais dans les régions.

Si historiquement, l'action de l'ASN a essentiellement porté sur la sûreté nucléaire, ses missions évoluent en s'impliquant dans les domaines de l'environnement et de la radioprotection qui sont bien souvent indissociables. Cette évolution devrait se concrétiser dans le cadre de la réforme du contrôle de la sûreté nucléaire et de la radioprotection en France.

Pour en revenir à la surveillance des rejets des installations nucléaires, l'action de l'ASN se situe dans le cadre d'un contexte réglementaire rénové par un décret de 1995, pris en application de la loi de 1992 sur l'eau. Cette nouvelle réglementation a pour objet d'appliquer aux rejets des installations nucléaires des dispositions similaires aux installations industrielles classiques en assurant une meilleure information du public. Le décret de 1995 a été précisé par un arrêté et une circulaire.

Dans l'esprit de cette nouvelle réglementation, se déroule actuellement un important travail de renouvellement des autorisations de rejets des installations nucléaires qui doit aboutir d'ici cinq ans environ. Les nouvelles autorisations seront accordées en fixant aux exploitants des limites qui se rapprocheront des rejets réels, afin de ne couvrir que le fonctionnement normal des installations. Des limites seront également fixées, pour les rejets chimiques, sur la base des meilleures technologies disponibles comme dans l'industrie classique. Par ailleurs, les nouvelles autorisations prévoient une meilleure information du public par la publication par les exploitants de leurs résultats annuels en matière de rejets et des efforts accomplis pour réduire ces rejets.

L'objectif de l'ASN est que toutes les installations nucléaires soient exploitées en assurant une bonne protection de l'homme et de son environnement.

R3 : Les besoins liés à la surveillance externe : point de vue de l'IPSN

Jean-Claude BARESCUT

IPSN/DPRE, CEN FAR, BP 6, 92265 Fontenay aux Roses, France

Dans sa configuration actuelle (au 30/5/2001), l'IPSN n'a pas de mission de surveillance "opérationnelle" mais a une mission d'expertise et de recherche. L'IPSN est cependant largement impliqué dans la surveillance au titre de sa préparation. L'objectif ultime de la surveillance est en effet de garantir des impacts sanitaires aussi bas qu'il est raisonnablement possible. A cette fin, des objectifs intermédiaires en sont déduits qui sont d'une part une limitation des rejets et une vérification à la source de ces rejets et d'autre part des vérifications que tout se passe bien à une certaine distance des sources.

C'est à ce stade qu'intervient l'expertise et la recherche puisqu'il faut être capable de déduire du rejet toute la chaîne des impacts sur l'environnement et sur l'homme. Cela suppose des modèles validés, ce qui renvoie à la nécessité de mesures permettant leur validation. Par ailleurs, la surveillance opérationnelle ne peut ni se contenter du suivi de la source en se reposant totalement sur des modèles nécessairement imparfaits, ni exiger un dispositif de surveillance irréaliste mesurant tout dans chaque assiette pour éviter d'avoir à se reposer sur des modèles. Le dispositif de surveillance doit donc être optimisé en recueillant d'une part les données d'entrée pour les modèles de calcul et d'autre part des données se situant à des stades intermédiaire dans la chaîne d'impact de façon à pouvoir "recaler" les parties les plus incertaines des calculs, tout particulièrement dans les zones où l'impact est à priori le plus fort.

Les besoins de mesure de la "validation d'hypothèse" sont spécifiques. La validation repose en effet essentiellement sur des comparaisons entre une prévision et une observation. Celle-ci doit donc être quantitative et pas seulement "inférieure à un seuil". Le territoire français étant de plus en plus "propre", ce type de mesure implique donc des performances extrêmes.

R3' : Les besoins liés à la surveillance externe : point de vue de l'OPRI.

Gerno LINDEN

OPRI, BP 38, 78116 Le Vésinet, France

Les arrêtés d'autorisation de rejet d'effluents gazeux et liquides imposent aux exploitants nucléaires la mise en place d'un plan de surveillance de l'environnement dont les résultats de mesure, en ce qui concerne la radioactivité, sont transmis mensuellement à l'OPRI.

La localisation des points de prélèvement, la nature des prélèvements et les mesures imposées à l'exploitant sont fixées de façon à répondre à un triple objectif :

? ? suivi au plus près des conditions de réalisation et de dispersion des rejets

? ? surveillance du marquage éventuel de l'environnement

? ? contribution à l'estimation de l'impact dosimétrique des rejets sur l'homme, en complément des contrôles effectués par les pouvoirs publics

C'est dans ce contexte que l'OPRI effectue ses propres prélèvements, indépendamment des obligations de l'exploitant. Les résultats de ses mesures sont publiés dans ses rapports mensuels.

Afin de se maintenir au meilleur niveau de performance, les aspects techniques et méthodologiques sont réévalués, adaptés et améliorés en permanence.

R4' : Methods of Radionuclide Speciation in Use Internationally

Gregory CHOPPIN

Department of Chemistry, Florida State University, Tallahassee, Florida 32306-4390, USA

The identification of the various radionuclides present in a processing system, in nuclear waste or in the environment is the necessary starting point in evaluation of such systems. However, this is rarely sufficient to allow development of separation schemes or to provide data for the modeling of the behavior in the system. It is necessary to define the oxidation states, particularly for the actinides which have variable and multiple oxidation states. In acidic systems used in separations, as well as in the more neutral and basic systems involved in environmental media, changes in oxidation state as well as in chemical speciation can be rapid and numerous. It is also necessary to define the ionic or molecular species in which the particular radionuclide might be involved.

A variety of techniques can be applied to measurement of the radionuclides and the study of their speciation. Speciation measurements often involve a combination of these techniques, depending on the complexity of the system and the level of information required. Each method has its own particular sensitivity, specificity, costs, and benefits and can provide reliable information over a particular set of conditions of pH, radionuclide concentration, etc. Advances have been significant in the last decade in characterization of chemical elements in complex chemical systems by the application of species-sensitive techniques in combination with species-determining techniques. For example, advances in optical spectroscopy have provided unique spectral signatures from which the presence and relative concentrations can be determined. The species-determining techniques must identify the chemical species in such a way that the behavior can be understood and predicted. Often the solution species are liable and can be perturbed by the measuring technique. The techniques which are neither physically nor chemically invasive are particularly valuable for speciation studies. Moreover, both complexation and redox speciation are often a function of concentration.

Speciation techniques used internationally and their advantages and limitations are reviewed in this presentation.

R5 : Mesures et analyses de substances radioactives à EDF

Dominique FLORENCE

EDF/DPN, 93200 St Denis, France

Les préoccupations environnementales et sanitaires du public évoluent fortement. Les problèmes d'évaluation puis de réduction de l'impact des tranches nucléaires revêtent une importance grandissante depuis quelques années. Le durcissement des limites réglementaires et le rapprochement sûreté-radioprotection impliquent une meilleure caractérisation des rejets radioactifs et une réévaluation plus précise de leur impact qui doivent permettre d'améliorer la gestion des effluents. Dans ce contexte, il apparaît de plus en plus important pour EDF d'accroître ses compétences propres et de travailler sur une base scientifique avec des laboratoires, extérieurs à l'entreprise, raccordés au LNHB, participant aux inter-comparaisons de l'AIEA, accrédités et utilisant des méthodes normalisées.

R6 : Mesures et analyses de substances radioactives Le point de vue de COGEMA.

Hervé MASSON

COGEMA/DRD, 78140 Velizy, France

Les besoins d'un exploitant du cycle du combustible nucléaire, dans le domaine des analyses et mesures, sont multiples. Ils s'apparentent à ceux d'un exploitant de toute installation industrielle mais présentent en plus la spécificité liée au traitement de matières radioactives :

- gestion des opérations de production
- gestion de la sûreté
- contrôle des rejets et de l'environnement
- caractérisation des produits finis
- gestion et caractérisation des déchets
- gestion des opérations de maintenance et décontamination
- gestion des opérations de démantèlement
- inventaire et suivi des matières nucléaires
- contrôle de contamination
- obligations réglementaires et contractuelles

Le fait d'opérer sur des matières radioactives constitue une difficulté technologique, mais a l'avantage de permettre l'exploitation de signaux physiques variés en conditions non destructives et sans rupture de confinement.

Grâce à leur sensibilité, les détecteurs de radioactivité permettent de déceler la présence de radionucléides à des niveaux de concentration très inférieures à ceux décelables par des méthodes chimiques.

Toutefois, d'une part cette sensibilité est imposée par la réglementation et d'autre part elle correspond à un besoin. En effet la discrimination entre des déchets peut se faire sur la mesure de quelques dizaines de becquerels et les mesures dans l'environnement sont de l'ordre de quelques becquerels.

L'utilisation de mesures radioactives commence dès la prospection de minerai et l'exploitation de la mine.

Si les caractéristiques des usines de l'amont du cycle ressemblent fortement à celles d'usine chimique, dès l'enrichissement, le contrôle des matières et de leur composition isotopique apparaît.

Les besoins des usines de l'aval du cycle sont notablement plus importants. Outre le souci lié à la sûreté d'exploitation, il y a lieu de satisfaire la demande de caractérisation de tous les éléments présents en solution et susceptibles de se retrouver dans les déchets. L'utilisation de codes de calcul, associés à la mesure d'éléments traceurs est largement répandue. Encore a-t-il fallu valider ces codes par différentes méthodes destructives et non destructives. La mesure en ligne est essentiellement non destructive.

Les développements actuels portent essentiellement sur l'utilisation de combinaisons de mesures et sur l'amélioration de l'exploitation de signaux générés par interrogation passive ou active

Les développements existent également en chimie pour séparer certains éléments difficiles à analyser, en général des "bêta à vie longue", de leur matrice ou substituer certaines méthodes par d'autres n'utilisant pas de réactifs indésirables ou générant moins de déchets. En ce qui concerne la mesure ou le contrôle d'objets solides, tels que des déchets déjà conditionnés, ou le démantèlement, des développements importants sont réalisés sur la localisation fine de sources (ou "points chauds") et sur l'effet des matrices afin de réduire les incertitudes inhérentes à ces investigations.

R7 : Mesure de radioactivité en milieu hospitalier

Jean-Claude ARTUS, Pierre FAURUS

CRLC Val d'Aurelle -Paul Lamarque, 34298 Montpellier, France

La mesure de la radioactivité, en milieu hospitalier, est spécifiquement liée aux activités de Médecine Nucléaire. La "radioanalyse" qu'elle s'appuie sur les différentes techniques de dosage basées sur les réactions immunologiques (RIA) ou sur différentes propriétés de biologie moléculaire conduit en définitive à des mesure de faibles valeurs de radioactivité. La RIA est une méthode de référence dont l'automatisation complète n'a encore jamais été vraiment développée, ce qui aurait pour intérêt non pas d'améliorer la qualité des résultats mais plutôt d'éliminer les points aberrants dus à des maladresses de manipulation.

Les actes « in vivo », diagnostiques ou thérapeutiques, impliquent l'administration de radioactivité au patient. La mesure des activités administrées est obtenue par une chambre d'ionisation calibrée et régulièrement étalonnée. La précision obtenue est suffisante car elle ne conditionne pas fondamentalement la qualité de l'examen ou le résultat thérapeutique. La détection externe de la répartition de la radioactivité de type gamma dans l'organisme par une caméra à scintillations constitue l'exploration scintigraphique. La limite technologique rencontrée conduit à optimiser le couple antagoniste résolution/sensibilité de la détection ce qui débouche sur nombre de problèmes mal résolus comme la correction de l'atténuation ou la diminution du rayonnement diffusé. Une meilleure détection aurait pour finalité l'amélioration de la qualité des images et une meilleure approche dosimétrique par la connaissance de la valeur absolue des concentrations radioactives dans les tissus. L'arrivée d'émetteurs de positrons va induire l'utilisation de nouveaux détecteurs et des problématique de comptage nouvelles.

Pour les actes thérapeutiques la dose curatrice doit être déduite de la mesure de l'activité à administrer. La valeur de cette dose est entachée par les incertitudes physiologiques et physiopathologiques des tissus à irradier. Enfin les contraintes légitimes de radioprotection conduisent encore les praticiens de médecine nucléaire dans le domaine des faibles activités pour l'exemption des déchets radioactifs de quelques effluents liquides gérés en décroissance.

En définitive, beaucoup des problèmes posés en Médecine Nucléaire convergent vers la même finalité : mieux connaître la relation "activité administrée/dose délivrée".

R8 : Mesure et analyse de substances radioactives Les déchets radioactifs : les besoins de l'ANDRA

Michel DUTZER

ANDRA, Département Colis, 92290 Chatenay Malabry, France

Les activités de l'Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs (Andra) se décomposent :

- en activités industrielles avec la conception, la réalisation et l'exploitation de centres de stockage de déchets radioactifs,
- en activités de recherches menées dans le cadre de la loi du 30 décembre 1991 sur la faisabilité d'un stockage géologique pour les déchets de haute activité et à vie longue,
- et en activités d'information du public sur la situation des déchets radioactifs en France.

L'objectif central de l'Agence est la mise en place de filières de gestion pour l'ensemble des catégories de déchets radioactifs. La connaissance de la nature des déchets, et en particulier de leur contenu radioactif, est donc une nécessité.

Une des particularités des scénarios envisagés pour analyser la sûreté d'un stockage est qu'ils concernent pour certains le long terme (au delà de plusieurs centaines d'années), quand l'intégrité des barrières de confinement artificielles mises en place dans le stockage ne peut plus être garantie. De ce fait les radioéléments considérés comprennent des radioéléments de longue période, parfois difficiles à mesurer industriellement avec les techniques classiques : émetteurs alpha, émetteurs bêta à vie longue. En France si la responsabilité de la caractérisation des déchets radioactifs incombe aux producteurs de déchets, l'Andra doit cependant s'assurer de la faisabilité de cette caractérisation et de sa pertinence vis à vis des objectifs de sûreté d'un stockage. Par ailleurs en tant qu'exploitant de centres de stockage et donc responsable des caractéristiques des déchets qu'elle y accepte, l'Andra procède à des mesures indépendantes sur les déchets livrés. Elle est donc particulièrement intéressée par le développement de technologies de mesure représentatives à l'échelle d'un colis de déchets. A cet égard les méthodes destructives utilisant les propriétés d'activation des déchets par irradiation neutronique ou photonique offrent des perspectives intéressantes.

Mais l'Andra ne s'intéresse pas seulement à la radiotoxicité des déchets, elle examine également la toxicité chimique d'éléments stables qui perdurent à long terme et dont la caractérisation peut également se faire en utilisant des techniques analogues à celles utilisées pour les éléments radioactifs.

R9 : Interaction rayonnement matière.

Pierre CHEVALLIER

LURE, Paris Sud, 91898 Orsay, France

Dans cette conférence, nous présenterons brièvement les phénomènes physiques rencontrés lors du passage des rayonnements dans la matière. Pour rester dans le cadre de cette université, nous ne parlerons que des principaux phénomènes qui sont utiles à la détection et à la mesure des rayonnements. L'exposé suivra le programme suivant.

Généralités.

I- Passage des particules lourdes chargées dans la matière.

I.1- Faits expérimentaux.

I.2- Principaux processus d'interaction.

I.3- Diffusion Rutherford.

I.4- Section efficace pour céder une énergie Q .

I.5- Pouvoir d'arrêt d'un matériau pour des particules lourdes chargées.

I.6- Energie moyenne d'ionisation

I.7- Parcours des particules lourdes chargées dans la matière.

II- Ralentissement des ions lourds.

II.1- Comparaison avec les particules lourdes.

II.2- Pouvoir d'arrêt pour les ions lourds.

III- Ralentissement des particules légères chargées dans la matière.

III.1- Comparaison avec le ralentissement des particules lourdes.

III.2- Pouvoir d'arrêt d'un matériau pour les électrons.

III.3- Parcours des électrons dans la matière

III.4- Ralentissement des électrons positifs.

III.5- Perte d'énergie par rayonnement de freinage.

IV- Interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière.

IV.1- Absorption des photons dans la matière.

IV.2- Principaux processus d'interaction.

IV.3- L'effet photoélectrique.

IV.4- La diffusion Thomson.

IV.5- La diffusion Compton.

IV.6- Matérialisation du photon ou production de paire.

IV.7- Coefficient total d'absorption des photons dans la matière.

V- Détection des neutrons

V.1- Collision neutron noyau

V.2- Réactions nucléaires

R10 : Création d'ions

De la formation d'ions métalliques aux ions polyatomiques organiques, organométalliques et bio-organiques et détection par spectrométrie de masse.

Jean-Claude TABET

LCSOB, UMR 7613 (CNRS), Université Pierre et Marie Curie, 75452 Paris, France

La spectrométrie de masse, permettant l'analyse d'ions au travers des rapports m/z , est désormais considérée comme étant un outil analytique puissant et incontournable pour l'analyse destructive ou non des métaux (ICP, ablation laser...) et de larges classes de composés organiques/inorganiques ou organométalliques qu'ils soient (i) de petites ou de grosses tailles, (ii) monoatomiques ou polyatomiques, (iii) covalents, non-covalents ou sous forme d'agglomérats. Durant cette dernière décennie, la spectrométrie de masse technique s'est développée dans les domaines : *d'ionisation en phase gazeuse* sous vide (en plus de IIE et IIC, il faut citer les modes MAB, MUPI en plus de la thermo-ionisation), ou sous pression atmosphérique (*glow-discharge*, APCI, et photoionisation en plus de IICP) et de la *désorption/ionisation* sous vide (en plus du SIMS, du FAB, de la LD, citons le MALDI, *matrix-assisted laser désorption/ionisation*) à partir de phase condensée (surface avec ou sans matrice, ou en solution) ou à pression atmosphérique et d'aérosols (*l'electrospray*, ESI et le MALDI). Les méthodes destructives (IICP) pour libérer les cations en phase gazeuse seront libérées et les approches pour analyser intacte les structures moléculaires voir même les agglomérats sera discutées. A partir des mécanismes unifiés de formation des ions il sera montré comment améliorer les méthodes d'analyse pour plus de sélectivité et de spécificité pour une meilleure «spéciation» à partir d'ex-trait. Il est impossible de faire l'impasse des nouveaux analyseurs qu'ils soient (i) simples ou en tandem, (ii) à faisceau *dans l'espace* (ESI/QqQ, ESI/Q/ reTOF ou MALDI/reTOF et PSD/CID) ou à *séquences temporelles* (les pièges à ions ITMS et FT-ICR avec la MS^n), et qui permettent des mesures sous forte sensibilité: (i) en haute résolution et (ii) avec précision associées ou non aux méthodes de couplage LC/ITMS. Leurs caractéristiques comparatives seront discutées comme sait le faire *l'homme de l'art* selon le mode d'ionisation choisie.

R11 : La qualité appliquée aux mesures et aux analyses : intercomparaisons

Joseph MEYER

OPRI, BP 38, 78116 Le Vésinet, France

Qu'est-ce qu'une intercomparaison ? A quoi sert-elle ? Comment se déroule une campagne d'intercomparaison ? Telles sont quelques-unes des questions que se posent les personnes intéressées par ce type d'exercice.

Les informations présentées dans cet exposé se rapportent essentiellement aux intercomparaisons organisées par l'OPRI. Les principaux circuits et leur finalité, les échantillons et les analyses proposés, les contrôles et les mesures mis en oeuvre en vue de garantir l'homogénéité des échantillons et la fiabilité des valeurs de référence sont successivement abordés. Afin d'illustrer le déroulement d'une intercomparaison et le profit que peuvent en retirer les participants, l'accent est mis sur celle de 1999 portant sur la mesure de la radioactivité naturelle dans un sédiment de lac. Il s'agissait de déterminer l'activité massique de 9 radionucléides à vie longue, appartenant aux chaînes naturelles de l'uranium et du thorium ainsi que celle du K-40. Pour réaliser l'ensemble des analyses demandées, la maîtrise des mesures par spectrométrie γ était essentielle à la fois pour doser les émetteurs α n'ayant pas d'émission γ et conforter certains résultats obtenus par spectrométrie β . De plus, la prise en compte des équilibres radioactifs existants ou supposés entre les différents composants des chaînes naturelles était indispensable pour déterminer l'activité de certains d'entre eux à partir de celle de leurs descendants.

La participation à cette intercomparaison a été particulièrement forte. Au niveau national, 36 laboratoires français y ont pris part et au niveau européen, 22 laboratoires officiels des 15 états membres. D'une manière générale, pour les radionucléides facilement mesurables par spectrométrie γ (K-40, Ra-228, U-235 et Th-232), le pourcentage de valeurs transmises a été proche de 100 % et les écarts par rapport aux valeurs de référence inférieurs à 10 %. Par contre, pour les radionucléides dont le dosage nécessite une spectrométrie α , le pourcentage de valeurs transmises n'atteint plus que 50 à 60 % et les écarts se situent en moyenne plus près de 15 %.

R12 : L'étalon en métrologie d'activité

Philippe BLANCHIS

DAMRI/LNHB, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

La décroissance de la valeur de l'activité d'une source radioactive, la multiplicité des rayonnements émis et le schéma de décroissance caractéristique d'un radionucléide empêchent d'adopter la définition classique de l'étalon matériel telle qu'elle s'applique à l'étalon de masse. De plus, la diversité des niveaux d'activité des sources utilisées dans différents laboratoires ou industries, la variété des matrices et même les différentes grandeurs physiques qui caractérisent une source radioactive imposent de mettre au point une chaîne d'étalonnage spécifique à ce domaine. Elle doit permettre d'assurer la traçabilité métrologique entre l'étalon primaire et la source utilisable par le laboratoire qui souhaite faire des mesures d'activité dans les meilleures conditions.

L'étalon primaire sera défini et la chaîne d'étalonnage en métrologie d'activité sera détaillée dans l'exposé.

R13 : Analyse automatique de spectres

Alain PLUQUET

CEA/DRT/DIMRI/SIAR, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette

Les motivations d'une automatisation poussée de l'analyse des spectres X et γ sont multiples. Ce seront, par exemple :

- ?? la mesure en environnement industriel sans opérateur,
- ?? une complexité du spectre interdisant son analyse manuelle,
- ?? l'analyse de spectres dégradés par une faible statistique ou par une résolution médiocre,
- ?? l'absence d'information sur les conditions expérimentales, etc.

Le développeur de logiciel d'analyse automatique est rapidement confronté à des choix algorithmiques délicats. Il existe en effet dans la littérature une très grande variété de méthodes ou de modèles pour chacune des étapes du traitement comme :

- ?? la modélisation des pics,
- ?? la soustraction du fond,
- ?? la détermination des surfaces,
- ?? l'estimation de la courbe d'efficacité, etc...

Parmi ces algorithmes, rares sont ceux qui répondent individuellement au double objectif de précision et de robustesse. Par ailleurs, le simple enchaînement des méthodes ou modèles les plus habituels donne souvent des résultats assez décevants.

L'exposé s'attachera donc à montrer comment on peut espérer résoudre ces difficultés

- ?? d'une part, à un niveau « microscopique » dans le logiciel, par l'emploi de techniques d'optimisation récentes,
- ?? d'autre part, à un niveau « macroscopique » dans le logiciel, par une architecture globale du code repensée de façon très générique.

Le propos sera illustré par des exemples concrets de traitement, en particulier sur la composition isotopique des actinides à partir de spectres HPGe et sur la détection de faibles pics de fluorescence X dans des spectres CdTe peu résolus. L'exposé se terminera par l'examen des perspectives de développements des prochaines années.

R14 : ADONIS, traitement numérique temps réel du signal pour la spectrométrie

Jean-Christophe TRAMA

CEA/LIST, Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

Les principes des systèmes électroniques destinés à mettre en forme puis à coder les impulsions délivrées par un capteur de spectrométrie sont figés depuis longtemps. Les techniques classiques fondées sur une électronique analogique souffrent de certaines limitations un réglage optimal délicat à trouver et qui dépend de l'activité incidente, un compromis entre résolution, taux de comptage et transmission rapidement gênant à partir de 10^6 coups par seconde incident, une métrologie du temps actif inutilisable au delà de 10% de temps mort. La transposition des anciens principes de filtrage analogique en numérique a permis çà et là quelques progrès qui restent modestes en valeur absolue. Nous présentons ici les résultats d'une démarche très originale qui a consisté en un renouvellement complet des algorithmes de filtrage, issu de travaux amonts en traitement de signal. Un démonstrateur temps réel de ce nouveau concept nommé ADONIS a récemment été comparé à la meilleure chaîne numérique sur le marché, et a confirmé l'immense potentiel de cette nouvelle technologie. Les résultats détaillés de cette intercomparaison seront présentés au cours de l'exposé, en particulier :

- ?? Le calibrage **automatique** d'ADONIS, sans changement ultérieur quelque soit l'activité incidente
- ?? L'amélioration d'un facteur **supérieur à 10** du compromis résolution/taux de comptage/transmission: comptage max atteint $1,6 \cdot 10^6$ c.s⁻¹, limite supérieure du concept non atteinte, pics spectraux parfaitement gaussiens, résolution à $1,6 \cdot 10^6$ c.s⁻¹ : 3,6 keV pour 2,0 keV de résolution intrinsèque à 10^6 c.s⁻¹.
- ?? Une métrologie du temps actif précise à 2 % près sur toute la gamme d'activité (jusqu'à $1,6 \cdot 10^6$ c.s⁻¹), **quelque soit le temps mort**.

R15 : La mesure des radioéléments à l'état de traces dans l'environnement

Jean AUPIAIS

CEA/DAM/DASE, CEA Bruyères le Chatel, BP 12, Bruyères le Chatel, France

La mesure des radioéléments à l'état de traces, voire d'ultra-traces, dans des échantillons de l'environnement impose de définir ce que sont les traces ou les ultra-traces. De nos jours, la tendance est de définir les traces comme une concentration (ou une quantité) inférieure ou de l'ordre de grandeur du microgramme (10^{-6}) par unité de volume ou de poids. Les quantités des radioéléments communément rencontrées dans les échantillons environnementaux sont extrêmement petites car souvent inférieures au picogramme (10^{-12}), voire pour certains de l'ordre du femtogramme (10^{-15}). La mesure de quantité aussi faible nécessite l'élaboration de moyens permettant d'accéder à ces niveaux de concentration. L'analyste dispose de plusieurs moyens comme la mise en œuvre de méthodes de détection physico-chimiques sensibles telles les spectrométries à anti-coïncidence et suppression Compton, les scintillations liquides à et à ou la spectrométrie de masse ICPMS. Le développement d'outils de détection performant n'est pas la seule façon d'améliorer la sensibilité. Le plus facile moyen est d'utiliser les méthodes de pré-concentration radiochimiques. En effet, l'utilisation de techniques éprouvées comme la syncristallisation, la chromatographie d'extraction, l'extraction liquide-liquide ou les résines échangeuses d'ions permettent de purifier et de concentrer les radioéléments à des facteurs souvent supérieurs à 10^6 . Ces méthodes s'avèrent être souvent indispensables car elles éliminent la plupart des interférences qui perturbent généralement les mesures, et ce, quels que soient les systèmes de détection utilisés.

R16 : Application de la radiochimie en Haute-Activité

Carole VIALLESOUBRANNE, Michel MASSON

CEA/DEN/DRCP/SE2A, Valrho Marcoule, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

La Recherche et le Développement réalisés au CEA depuis plusieurs décennies sur le traitement des combustibles usés ont conduit à l'utilisation de la radiochimie pour l'analyse des radioéléments suivants:

- ?? les transuraniens : U, Pu, Am, Cm, Np,
- ?? les produits de fission gazeux : ^3H , ^{85}Kr , ^{129}I , ^{131}I , ^{14}C ,
- ?? les produits de fission métalliques : ^{99}Tc , ^{106}Ru , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr , 102 et $^{102\text{m}}\text{Rh}$,
- ?? les produits d'activation : ^{54}Mn , ^{55}Fe , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{94}Nb , ^{125}Sb ,

sur des effluents aqueux et organiques et des déchets solides hautement radioactifs (solutions de dissolution des combustibles irradiés, solutions du PUREX, concentrats des produits de fission, fines de dissolution, coques, embouts, résines, ...).

Pour ces mesures, il a été nécessaire d'adapter d'une part les installations, les appareillages et les instruments de mesure comme:

- ?? Les spectrométries γ , β et X, collimatée,
- ?? Les scintillations liquide et solide,
- ?? La fluorescence X,
- ?? Les mesures par interrogations neutroniques active et passive,
- ?? LICP/MS et la spectrométrie de masse,
- ?? La Chromatographie Phase Gazeuse,

et les méthodes de séparation radiochimique d'autre part en fonction des milieux en présence.

Nous citerons par exemple la mesure :

- ?? de l'isotope 129 par spectrométrie X dans les solutions de dissolution et les fines de dissolution après une séparation sélective par extraction liquide/liquide,
- ?? de l'activité spécifique du rhodium 102 et de sa distribution entre les fractions soluble et insoluble dans un combustible MOX, par spectrométrie γ après séparation des autres radiocontaminants,
- ?? du nickel 63, strontium 90 et niobium 94 dans le cadre de la caractérisation radiochimique d'un embout d'assemblage de combustible REP,
- ?? du tritium et krypton 85 par CPG couplée à un compteur proportionnel suite à des dissolutions de coques et à un piégeage des gaz.

R17 : Evolution des techniques de spectrométrie de masse

Jean-Michel MERMET

LSSA, Université Claude Bernard-Lyon 1, 69622 Villeurbanne, France

La spectrométrie de masse inorganique a connu des développements importants, tant du point de vue des sources d'ionisation comme le plasma à couplage inductif (ICP), la décharge lumineuse ou le plasma induit par microondes, que de celui des analyseurs de masse. On retrouve les mêmes spectromètres de masse que ceux utilisés en analyse organique, mais avec les spécificités de l'analyse inorganique, d'une part le domaine de masse qui est limité à la masse 250, d'autre part la détermination de concentrations avec justesse et répétabilité. On peut donc citer les spectromètres de masse à filtre quadripolaire, à secteurs, à temps de vol et à trappe à ions.

Les spectromètres de masse à filtre quadripolaire sont certainement les plus répandus, en particulier avec le couplage ICP. Ils sont très fiables, ne nécessitent pas un vide très poussé, et bien qu'étant séquentiels, le balayage en masse peut s'effectuer rapidement en quelques ms. Leur principale limitation est une résolution de seulement une unité de masse sur tout le domaine, ce qui ne leur permet pas de séparer les nombreuses interférences isobariques observées avec le couplage ICP, par exemple $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ et $^{75}\text{As}^+$. Deux technologies ont été adoptées sur les filtres quadripolaires pour éliminer ou du moins minimiser ces interférences dans un tel couplage: le plasma froid et les cellules de collisions. Le plasma froid résulte de conditions opératoires qui permettent de réduire la formation des ions contenant Ar, mais, avec comme conséquence, la formation d'autres espèces comme les oxydes. Les cellules de collisions ou de réactions sont situées en amont de l'analyseur, et permettent de dissocier ou de neutraliser les ions gênants par action d'un gaz comme He, H₂ ou NH₃. Disponibles commercialement, ces cellules ne sont pas encore d'un emploi routinier. D'autres évolutions sont en cours de développement avec les filtres quadripolaires afin d'augmenter la résolution: utilisation d'autres zones de stabilité de fonctionnement, et fonctionnement multipassage.

Les spectromètres de masse à secteurs permettent d'atteindre des résolutions entre 10 000 et 20 000, ce qui permet de séparer une partie des ions moléculaires gênants comme $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ et $^{56}\text{Fe}^+$, mais pas $^{40}\text{Ar}^+$ et $^{40}\text{Ca}^+$. Lorsqu'ils sont utilisés à basse résolution (<500), ils fournissent des limites de détection permettant d'accéder à des ultratrace, de l'ordre du ng/L, voir du pg/L en solution. Equipés de plusieurs détecteurs (multicollection), ces spectromètres de masse permettent d'obtenir des répétabilités inférieures à 0,05% sur les rapports isotopiques, ce qui rend ces systèmes très compétitifs avec la thermique ionisation, dû à l'avantage de pouvoir analyser un grand nombre d'échantillons par jour.

Les spectromètres à temps de vol sont particulièrement bien adaptés aux signaux transitoires produits par les systèmes d'introduction d'échantillons comme l'ablation par simple tir, l'injection de flux non segmentée (FIA), la chromatographie en phase liquide... , car il est possible d'acquérir de 20 000 à 30 000 spectres par seconde. Ces spectromètres devraient également fournir de bonnes reproductibilités pour les rapports isotopiques.

Le spectromètre de masse à trappes à ions vient juste d'être introduit sur le marché. Sa principale caractéristique est d'avoir une trappe qui combine la séparation en masse et des collisions en injectant un gaz comme l'hélium dans cette trappe. Les résultats semblent prometteurs.

L'analyste dispose donc actuellement d'une panoplie de spectromètres de masse en analyse inorganique, qui sont plus complémentaires que concurrents.

R18 : Comparaison des techniques de spectrométrie de masse (ICPMS, GDMS, TIMS) pour l'analyse de substances radioactives.

Frédéric CHARTIER

CEA/DEN/DPC, CEN Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

Parmi les techniques d'analyse destructives, la spectrométrie de masse inorganique joue un rôle important dans la caractérisation des substances radioactives et des matériaux d'intérêt nucléaire.

Nous comparerons dans cet exposé quelques-unes des techniques les plus utilisées: la spectrométrie de masse à source à plasma à couplage inductif (ICPMS), la spectrométrie de masse à source à décharge lumineuse (GDMS) et la spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS).

Nous exposerons tout d'abord le principe de fonctionnement des différentes sources d'ions et les modifications nécessaires à la manipulation d'échantillons radioactifs.

Nous verrons les caractéristiques générales (nature et quantité d'échantillon nécessaire, sensibilité, résolution, temps d'analyse...) ainsi que les performances analytiques obtenues (éléments analysables, reproductibilité, justesse, limites de détection...) par la combinaison de ces sources avec différents types de séparateur de masse (quadripôle, secteur magnétique...).

Nous passerons ensuite en revue les limites actuelles de ces techniques (effets de matrice, interférences isobariques...) ainsi que les possibilités pour y remédier.

Des exemples, portant sur différents programmes du nucléaire, seront donnés pour illustrer ces performances avec des résultats de mesure isotopique obtenus en collection séquentielle ou simultanée avec ces techniques. Ces résultats porteront sur des éléments d'intérêt nucléaire comme le bore ou le gadolinium ainsi que sur les actinides, mesurés après séparation chimique. Les possibilités offertes par ces techniques pour obtenir des résultats d'analyse élémentaire précis, par la méthode de la dilution isotopique, seront également présentées sur des solutions de combustibles irradiés. Les résultats seront comparés en fonction des techniques utilisées.

R19 : Techniques LASER appliquées à l'analyse

Patrick MAUCHIEN

CEA/DEN/DPC, CEN Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

L'intérêt d'utiliser les sources laser en analyse physico-chimique repose sur les propriétés physiques qui caractérisent le rayonnement laser : monochromaticité, faible divergence, forte intensité lumineuse et, pour certains types de laser, émission en impulsions courtes. Dès l'apparition du laser à Rubis au début des années soixante, les laboratoires de recherche ont utilisé la forte densité de puissance du rayonnement pour vaporiser la matière solide et analyser sa composition élémentaire par spectrométrie d'émission optique. Les études ont abouti à la commercialisation d'un certain nombre d'appareils mais le succès a été limité en raison de difficultés à maîtriser de la fiabilité de fonctionnement de la source laser elle-même ainsi que les phénomènes physiques qui gouvernent la vaporisation laser.

Au début des années quatre-vingt, la disponibilité de sources laser accordables a considérablement étendu le domaine d'application du laser. De très nombreux travaux ont eu lieu dans le domaine de l'analyse, essentiellement pour mettre au point des techniques d'analyse de traces fondées sur la spectrométrie moléculaire (fluorescence, spectroscopies thermo-optique) et atomique (fluorescence, Spectrométrie de masse à ionisation résonnante, Ionisation assistée par laser, ...). En dépit des performances démontrées, le développement industriel de ces techniques n'a pas eu lieu essentiellement en raison du développement rapide de la spectrométrie de masse sur plasma ICP dont la polyvalence, et dans beaucoup de cas les performances, dépassent celles des techniques laser pour l'analyse classique en laboratoire. Seules des applications spécifiques continuent de faire l'objet de développement par des laboratoires spécialisés.

La fiabilité accrue des sources laser pulsées et une meilleure compréhension du phénomène de vaporisation laser, résultant notamment des nombreuses études réalisées sur le traitement des matériaux par laser, ont relancé l'intérêt de la communauté des analystes pour la technique d'ablation laser (vaporisation de la matière condensée au moyen d'un faisceau laser puissant). De nombreux laboratoires travaillent actuellement à l'étude et au développement de cette technique, soit en utilisant directement l'émission optique du plasma induit par laser, soit en entraînant les aérosols formés vers un ICP-MS où ils sont vaporisés et analysés par spectrométrie optique ou de masse.

L'exposé présentera les principales techniques d'analyse par laser et leur domaine d'intérêt en détaillant plus particulièrement la spectrométrie d'émission optique sur plasma par laser dont les performances seront illustrées à partir de résultats obtenus au Laboratoire de Spectroscopie Laser Analytique du CEA.

R20 : Resonance Ionization Mass Spectrometry (RIMS)

Norbert TRAUTMANN

Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany

Resonance ionization mass spectrometry (RIMS) is well suited for ultratrace analysis of long lived radionuclides. The high element and isotope selectivity of this method results from multiple-resonant laser excitation and ionization of the element to be determined followed by mass analysis of the created photoions. A good sensitivity is obtained by the large optical cross sections in the photoionization process and the high detection efficiency for ions.

Resonance ionization mass spectrometry has been applied for the determination of actinide elements, especially plutonium, with a detection limit of < 10 atoms. Until recently, the experimental set-up consisted of three tunable dye lasers pumped simultaneously by two copper vapour lasers, and a time-of-flight spectrometer. An atomic beam, which is crossed by the laser beams for resonant excitation and ionization, is produced by evaporation from a sandwich filament prepared by electrodeposition of the actinide on a tantalum backing after a chemical pre-separation step and by covering the hydroxide with a thin layer of titanium.

Due to the complexity of the laser apparatus a new laser system with a powerful and easy to handle Nd:YAG pump laser and three titanium sapphire lasers has been developed in the last two years and just applied for measurements of plutonium in environmental samples. For the ultra-sensitive analysis of the plutonium isotopes 238 through 244, a three-step excitation scheme with the wavelengths 420.76 nm, 847.28 nm and 767.53 nm is used.

To further facilitate trace detection of plutonium, a compact and inexpensive RIMS set-up with diode lasers and a quadrupole mass spectrometer has been assembled and tested.

Diode laser-based resonance ionization mass spectrometry is also used for isotope ratio studies on stable and long-lived trace isotopes of calcium for applications, among others, in medical and ultratrace investigations with ^{41}Ca .

The combination of conventional mass separation with resonance ionization spectroscopy in collinear geometry enable the fast and sensitive determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr .

Examples demonstrating the applicability of resonance ionization mass spectrometry for ultratrace analysis of radioactive substances will be presented.

R21 : Détection d'isotopes radioactifs de période longue par spectrométrie de masse par accélérateur

Françoise YIOU, Grant RAISBECK

CSNSM, IN2P3-CNRS, 91405 Orsay, France

La technique de Spectrométrie de Masse par accélérateur (SMA) a révolutionné les techniques de détection des isotopes radioactifs de période longue et donné lieu à un nombre considérable d'applications en particulier dans le domaine des Sciences de la terre, de l'environnement, de l'astrophysique et de la biomédecine.

Après un bref historique, cette technique sera décrite en détail. Nous nous appuyerons pour cela sur l'exemple de la seule installation SMA actuellement en fonctionnement en France : le Tandétron de Gif sur Yvette. Les domaines de recherche développés auprès de cet appareil seront décrits afin d'illustrer les différents domaines d'application de cette technique.

Nous élargirons ensuite la discussion à la description des différentes installations de part le monde et présenterons les avantages et problèmes respectifs de la technique SMA. Nous aborderons pour terminer quelques uns des développements prévus en France tant sur le plan de l'installation de nouvelle(s) machine(s) que sur celui de la détection de nouveaux isotopes radioactifs de période longue.

R22 : Structure de complexes moléculaires par absorption des rayons X. Application à la famille des composés f

Christophe DEN AUWER

CEA/DEN/DRCP/SCPS, CEA Valrho Marcoule, BP 17171, 30207 Bagnols sur Cèze, France

Décrire la structure géométrique et électronique des composés dits moléculaires est un pré-requis à la compréhension des modes de liaisons qui les composent. Il apparaît ainsi que la nature des orbitales mises en jeu, par leur énergie relative ainsi que par leur extension radiale déterminées propriétés des complexes dont la géométrie est une des grandeurs expérimentales accessibles. De ce fait, les propriétés des éléments de transition (3d, 4d, 5d), des éléments lanthanide (4f) et actinide (5f) sont le reflet du comportement de leurs orbitales de valence respectives. Il est par exemple bien connu que la relative délocalisation des orbitales 5f par rapport à leurs homologues 4f confère aux actinides une chimie où plusieurs degrés d'oxydation stables sont accessibles.

L'intérêt que suscite la physico-chimie des actinides repose essentiellement sur des problématiques liées à l'industrie nucléaire et aux déchets qu'elle génère. Dans cette optique, comprendre la spécificité des éléments "5f" se traduit dans le laboratoire par tenter de définir le rôle des orbitales de valence de l'ion actinide dans les interactions entre le métal et ses ligands.

Lorsque les espèces d'intérêt sont microcristallisées, amorphes ou en solution, les méthodes classiques de détermination structurale comme la diffraction des rayons X sont délicates à mettre en œuvre. La Spectroscopie d'Absorption X (SAX) pallie cette limitation tout en renseignant sur l'ordre local autour d'un atome donné, indépendamment de son état physique. Elle est non seulement chimiquement mais également électroniquement sélective dans le sens où elle permet de sonder une orbitale donnée d'un atome donné. En revanche

Ce cours ne prétend pas brosser un panorama complet de l'absorption des rayons X. Il vise à illustrer à travers quelques exemples pris dans la chimie moléculaire des éléments f les potentialités mais également les limites de cette technique.

R23 : Microsonde et matériaux radioactifs

Stéphane LEQUIEN

Laboratoire Pierre Süe CEA-CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

Tout à la fois accélérateur de particules, microscope, instrument de microcaratérisation et méthode de diagnostic, la microsonde nucléaire est un remarquable outil d'examen non destructif utilisé principalement en sciences des matériaux, mais également dans différents domaines spécifiques comme les sciences de la Terre, la biologie, l'archéologie, etc... Complémentaire des microsondes électronique, ionique et photonique, il en existe aujourd'hui soixantaine-dix dans le monde.

Cette technique obéit à un principe simple: lorsqu'un faisceau d'ions légers (hydrogène, deutérium ou hélium) ayant une énergie de quelques MeV pénètre dans un matériau, des interactions électroniques et nucléaires peuvent se produire. Celle-ci se traduisent par l'émission de particules et/ou de rayonnements, spécifiques de l'élément étudié. Si les ions du faisceau incident ont une énergie trop faible pour vaincre la répulsion coulombienne des noyaux, ils sont diffusés élastiquement. La détection simultanée des produits d'interaction couplée à un système d'imagerie, permet de dresser des cartographies élémentaires en 3D avec une résolution spatiale dépendant de la taille du faisceau de particules.

Au cours de cet exposé, nous rappellerons les principes de base de l'interaction ion-matière. Puis, nous illustrerons, au travers d'exemples d'études de matières radioactives, les possibilités de la microsonde nucléaire du laboratoire Pierre Süe, seule microsonde ayant actuellement une ligne de faisceau dédiée à ces échantillons. Les limitations liées à la nature même de ces matériaux seront précisées.

R24 : Technique de fluorescence : du dosage à la spéciation en solution

Isabelle BILLARD

IRS, Chimie Nucléaire, CNRS/IN2P3 et Université Louis Pasteur, Strasbourg, France

La technique de Spectroscopie Laser Résolue en Temps (SLRT) permet d'accéder à des informations importantes en chimie des solutions. Après une brève présentation de la technique, ces informations seront exposées en référence aux nombreux travaux de la littérature.

D'un point de vue appliqué, la SLRT permet de détecter de très faibles quantités d'éléments fluorescents dans des conditions chimiques difficiles (échantillons naturels, solutions de retraitement). Une brève revue des résultats obtenus sera fournie.

D'un point de vue fondamental, les sujets suivants seront abordés:

On discutera d'abord l'intérêt de la SLRT pour la détermination de la première sphère d'hydratation des ions aquo et la stoechiométrie des complexes fluorescents. Les propriétés de luminescence des ions étant fortement perturbées lors de la complexation, diverses relations ont été proposées afin de relier simplement le temps de vie de fluorescence à la stoechiométrie des complexes. Ces relations seront présentées et discutées. En s'appuyant sur les résultats expérimentaux existants, la question de la première sphère d'hydratation sera englobée dans un phénomène plus général: l'influence des électrolytes support sur la fluorescence des ions.

On s'intéressera ensuite à la réactivité chimique des ions fluorescents telle qu'elle peut être sondée par SLRT, en considérant tout d'abord le cas d'une réaction totale. La modélisation des effets de force ionique sera évoquée, toujours sur la base de résultats publiés.

Enfin, le cas général d'un système (ion fluorescent + ligand) sera présenté. Les conditions dans lesquelles les mesures SLRT donnent accès à la valeur de la constante d'équilibre des espèces à l'état fondamental seront détaillées. Une comparaison avec d'autres travaux théoriques antérieurs sera faite, à la lumière de différents résultats expérimentaux, récents ou non.

En conclusion, l'auteur espère convaincre que la SLRT est une technique de pointe, quoique délicate à mettre en œuvre, au service des questions fondamentales de la radiochimie.

R25 : La spectrométrie gamma appliquée aux déchets radioactifs

Bertrand PEROT

CEA/DEN/DED, CEN Cadarache, BP 1, 13108 St Paul lez Durance, France

1- Généralités sur la spectrométrie gamma

Dans ce chapitre, on rappelle l'origine de ces rayonnements photoniques, leur interaction avec la matière et les principaux éléments constitutifs du spectre gamma. On décrit ensuite les détecteurs les plus couramment utilisés (détecteurs à gaz, scintillateurs, semi-conducteurs) et les grands principes qui guident leur choix, ainsi que l'instrumentation d'une chaîne typique de spectrométrie gamma (alimentation haute tension, préamplificateur, amplificateur, convertisseur analogique numérique, analyseur de spectre).

2- Application aux déchets radioactifs

Dans cette deuxième partie, on développe plus spécifiquement le cas de la spectrométrie gamma appliquée aux déchets radioactifs: nature des objets à mesurer, grands principes de dimensionnement des postes de mesure, la simulation numérique comme outil d'estimation des performances *a priori* et d'aide à l'interprétation des mesures (exemple de méthodes de calcul et validation expérimentale), puis on donne pour finir quelques exemples de postes de mesure de déchets radioactifs.

R26 : Spectrométrie gamma à très bas niveau

Gilbert LE PETIT

CEA/DIF/DASE/SRCE, B.P.12 F-916890 Bruyères le Châtel, France

Le constant développement des détecteurs germanium hyperpurs (GeHP) au cours de ces vingt dernières années, augmentation des volumes sensibles au rayonnement gamma, sélection sévère des composants internes et externes du point de vue de leurs impuretés radiologiques, allié à une demande importante des mesures de faibles taux de radioactivité intéressant un panel important de domaines d'études (océanographie, géochimie, physiques nucléaire et corpusculaire relatives à la recherche d'événements rares de basse énergie, contrôle de l'environnement aux fins de vérification des Traités Internationaux) font de la spectrométrie gamma une technique, multi-élémentaire et non destructive, incontournable pour la mesure des traces radioactives.

Toutefois l'accès à de tels niveaux, jusqu'à 10^{-3} - 10^{-4} Bq, nécessite une optimisation fine tant des techniques de réduction du bruit de fond du spectromètre, sélection drastique des matériaux à proximité du cristal et du blindage, minimisation de l'influence du rayonnement cosmique, que du rapport signal sur bruit lors de la mesure d'un échantillon de l'environnement (adjonction d'un dispositif de suppression du rayonnement de diffusion Compton ou de coïncidence gammagamma).

Tous ces aspects sont illustrés au travers du Traité d'Interdiction Complet des Essais nucléaires (TICE), signé en 1996 et non encore ratifié, imposant la mise en place d'un système de surveillance international sur l'ensemble du globe utilisant quatre technologies dont la mesure des radionucléides dans l'atmosphère (aérosols particuliers et gaz rares). Le Département Analyse Surveillance Environnement (DASE) a en charge, pour la France, l'ensemble des aspects techniques du Traité.

Le DASE a développé dans ce contexte, des spectromètres gamma de très bas bruit de fond équipés de veto, réduisant drastiquement la composante « dure » (muons) du rayonnement cosmique, contribution majeure du bruit de fond (BDF) d'un spectromètre germanium installé dans un laboratoire de surface; le gain sur les limites de détection atteint 2.5. Toutefois ces vetos sont inefficaces d'une part au bruit de fond décorrélé (induit par les neutrons et gamma créés par les muons cosmiques) et d'autre part sur la radioactivité d'origine cosmogénique induite au sein même du détecteur. Pour diminuer cette composante, nous avons installé des détecteurs germanium dans un laboratoire souterrain profond (Modane): dans ces conditions la diminution très importante du BDF du spectromètre (facteur 100), induit un gain théorique sur les limites de détection de l'ordre de 10. L'avantage d'une technique de réduction du rayonnement cosmique (veto ou laboratoire souterrain) peut s'estomper rapidement dès lors que l'échantillon à mesurer est riche en impuretés radioactives émetteurs gamma d'énergies conséquentes (cas typique du ^{40}K et du ^{208}Tl présents dans l'environnement); dans ce cas il est possible d'améliorer le rapport signal sur bruit en couplant un détecteur à ionisation (GeHP) à un détecteur à scintillation (NaI); ce dernier constituant la protection active du spectromètre permet, par la méthode d'anti-coïncidence, de supprimer une grande partie de la diffusion Compton dans le spectrogramme gamma GeHP; le gain sur le rapport signal sur bruit est de l'ordre de 10.

La mise en œuvre de ces techniques alliées à des dispositifs de prélèvements de grandes capacités permet de mettre en évidence des ultratrace radioactives; à titre d'exemple dans le cadre du TICE, des limites de détections de l'ordre de 10^7 Bq.m⁻³ (^{137}Cs) sont obtenues à partir de prélèvements atmosphériques.

R27 : Les Mesures neutroniques pour le contrôle nucléaire non destructif d'objets radioactifs

Abdallah LYOUSSI

CEA/DEN/DDIN/DED/SCCD, CEN Cadarache, BP 1, 13108 St Paul lez Durance, France

D'une manière générale, les paramètres permettant de caractériser un objet radioactif (déchet radioactif notamment) sont :

<i>l'enveloppe</i>	:	ses dimensions, sa nature physico-chimique et sa densité,
<i>la matrice</i>	:	son volume, sa nature et sa densité et son homogénéité,
<i>le contaminant</i>	:	sa masse, sa répartition spatiale, les différents isotopes qui le constituent ainsi que ses caractéristiques radioactives

Tous ces paramètres rentrent en ligne de compte pour le choix de la méthode de mesure la mieux appropriée.

Différentes techniques d'analyse et de contrôle ont fait l'objet de développements importants au cours des dernières années. Les plus utilisées sont la spectrométrie γ , le comptage neutronique passif, l'interrogation neutronique ainsi que l'interrogation au moyen de photons issus d'un accélérateur d'électrons.

Les mesures neutroniques se subdivisent en deux familles les mesures passives et les mesures actives.

Les techniques neutroniques passives consistent à mesurer, sans stimulation externe, le rayonnement neutronique émis spontanément et "naturellement" par le contaminant. Il s'agit principalement de neutrons issus des réactions de fissions spontanées et de réactions (α, n) sur les éléments légers (oxygène, fluor, bore...) constituant l'enveloppe, la matrice ou le contaminant lui-même. Deux types de mesures peuvent être effectuées ; à savoir la mesure de l'ensemble des neutrons émis i.e. neutrons de fissions spontanées et neutrons de réactions (α, n) (on parle alors de comptage global) ou la mesure distinctive des neutrons de fission spontanée (on parle de mesures en coïncidences).

Les mesures neutroniques actives reposent sur la détection des rayonnements émis (neutrons ou/et photons) par l'objet à la suite d'une irradiation neutronique externe (source isotopique (^{252}Cf), générateur de neutrons de 14 MeV...). Les neutrons interrogateurs provoquent des réactions de fission sur les éléments lourds, de capture radiative ou d'activation. La mesure des neutrons prompts et/ou retardés de fission renseigne sur la quantité de noyaux lourds (matière fissile notamment) présente dans l'objet interrogé. La mesure spectrométrique des rayonnements de capture ou de désactivation peut permettre de déceler (voire quantifier) la présence d'éléments ou de radioéléments dans l'objet irradié (émetteurs α à vie longue, toxiques chimiques, absorbants neutroniques...).

R28 : Caractérisation des déchets par utilisation de l'interrogation photonique active

Jean-Marc CAPDEVILA¹, Laurent ROUX²

**¹ DEN/DDIN/DPRGD/MAVL , ²DRT/LIST/DIMRI/SIAR/L2MN,
CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France**

L'Interrogation Photonique Active (IPA) est une technique de caractérisation non intrusive en développement depuis plusieurs années sur des programmes CEA-ANDRA-COGEMA, dans l'objectif de pouvoir réaliser des tri et/ou des "super-contrôle" des déchets et colis de déchets de type A, B voire HAVL.

Elle consiste à utiliser des photons de haute énergie (>6 MeV) produits à l'aide d'un accélérateur d'électrons pour induire sur les noyaux à doser, a priori indétectables par mesure passive, des réactions photo-nucléaires afin de les transformer en nouveaux noyaux radioactifs à vie courte émetteurs de neutrons ou de raies gamma de haute énergie. La détection de ces rayonnements secondaires doit permettre l'identification des noyaux à doser présents et leur quantification.

Les travaux en cours se sont développés suivant deux axes :

- ✎ la détermination de l'inventaire radioactif,
 - dosage des actinides par photofission puis comptage des neutrons retardés (masse globale des actinides) et spectrométrie gamma (nature des actinides),
 - dosage des émetteurs à vie longue (notamment émetteurs bêta pur) par activation/désactivation et spectrométrie gamma.
- ✎ l'amélioration de la connaissance du contenu non radioactif
 - connaissance de la matrice par activation/désactivation
 - dosage des toxiques chimiques par activation/désactivation

Des résultats expérimentaux significatifs ont déjà été obtenus sur des échantillons et des colis de déchets réels. De plus, des outils spécifiques de simulation ont été développés. Nous montrerons, après présentation et discussion de résultats quantitatifs, comment ils permettent une interprétation pertinente des mesures et peuvent guider le dimensionnement de stations de caractérisation.

Enfin, nous présenterons la nouvelle installation de R&D SAPHIR^{IPA}, dont s'est doté le CEA. Constituée autour d'un accélérateur linéaire d'électrons d'énergie et de fréquence réglables, elle est parfaitement adaptée aux études paramétriques.

Les recherches sur l'IPA s'inscrivent, pour le CEA et ses partenaires, dans le cadre la loi du 30 décembre 1991 où elles constituent un des axes du développement de moyens de caractérisation. Tout porte à penser aujourd'hui que l'IPA viendra favorablement compléter les excellents résultats obtenus par des techniques déjà plus abouties telles que l'Interrogation Neutronique Active ou l'imagerie X et qu'à l'horizon 2006, les solutions proposées constitueront un réel progrès.

R29 : X-Ray Fluorescence and K-Absorption Edge spectroscopy

Herbert OTTMAR

**European Commission, Joint Research Centre
Institute for Transuranium Elements, P.O. Box 2340, D-76125 Karlsruhe, Germany**

X-ray techniques can be employed in two different ways for the accurate determination of element concentrations in specimens: (1) spectrometry of fluoresced characteristic X-rays as widely applied in the various modes of the traditional XRF analysis technique, and (2) spectrometry of the energy-differential transmission of an X-ray continuum at the element specific absorption edge energies.

In practice there exists a large variety of different technical realizations of X-ray spectrometry like the wavelength or energy-dispersive mode of analysis, or the LX-ray versus K X-ray spectroscopy. Out of this scope of possibilities the lecture will focus (i) on the energy-dispersive mode of analysis, and (ii) on the spectrometry of fluoresced K X-rays and to K-absorption edge spectroscopy. The principle physical features of the underlying measurement techniques, the range of applicability, their calibration for accurate quantitative analysis and instrumental aspects will be outlined.

Since the two energy-dispersive X-ray techniques of absorption edge spectrometry and XRF basically employ the same equipment, they can be advantageously combined into a single instrument for optimum use. The major applications described in the lecture refer to the analysis of uranium and plutonium in process samples from a nuclear fuel reprocessing plant, and to the analysis of other types of nuclear materials such as uranium and plutonium powder and pellet samples.

Recherche sur les outils à la caractérisation des substances radioactives

Pour télécharger les communications affichées, cliquer sur le titre

Présentation de Communications Affichées (ou posters) traitant de la recherche sur les outils de caractérisation des substances radioactives.

P 1 Mesures non destructives et destructives, une synergie pour la caractérisation des déchets

S. Amoravain, S. Dogny (Ccgema)

P 2 Présentation du laboratoire de métrologie des matières nucléaires (LAMMAN)

S. Arpigny, V. Dubois (CEA - DEN)

P 3 Spéciation de l'iode en relation avec le cycle du combustible état de l'art et applications

J. Badie, F. Devisme (CEA - DEN)

P 4 Spectrophotométrie en Milieu Sel Fondu Haute Température

S. Bourg, (CEA - DEN)

P 5 Présentation du Laboratoire d'Analyses de Métrologie des Matières (LA2M)

P. Bros, C. Viallesoubranne (CEA - DEN)

P 6 Caractérisation par CG-MS des principaux constituants d'un effluent organo chloré tritié entreposé à Saclay

M. Crozet, X. Joubert (CEA - DEN)

P 7 Utilisation du couplage Ablation Laser ICP-MS

J-L. Dautheribes, T. Combaluzier (CEA - DEN)

P 8 Système Automatisé de Comptage Haute Activité (SACHA)

P. Devenelle (CEA - DEN)

P 9 Ablation Laser couplée à la Spectroscopie d'Emission Optique pour l'analyse de matériaux nucléaires

P. Fichet, B. Remy, J-F. Wagner (CEA - DEN)

P 10 Chaîne Automatique de Mesures des Déchets de l'Installation Chargée de l'Entreposage des Solides (CAMDICES)

F. Lamadie (CEA - DEN)

P 11 Mise au point de séparations chimiques en amont de la mesure isotopique de Am et Cm par spectrométrie de masse à thermoionisation

M-H. Leuthereau, J-C. Martin (CEA - DEN)

P 12 Analyse de la surface de combustibles MOX

D. Menut, V. Detalle, J-L. Lacour, J-F. Wagner (CEA - France)

P 13 Chimiométrie : Techniques de Régression et Analyse Factorielle Appliquées à l'Etude de Complexes de Neptunium en Solution Aqueuse

P. Moisy, P. Pochon, P. Blaric (CEA - France)

P 14 Relâchement des gaz de fission en conditions LOCA et transitoires

Y. Pontillon, S. Ravel, E. Addes, M. Pontillon, S. Thiery (CEN - France)

P 15 Nouveau développement pour la mesure X/y in vivo chez le primate

G. Rateau (CEA - France)

P 16 Innovative nuclear techniques used to characterize waste produced by COGEMA's new compaction facility

H. Toubon, G. Mehlman, T. Gain, A. Lyoussi, B. Perot, A-c. Raoul, M. Huver

P 17 Voltammetry and capillary electrophoresis for analysis of radioactive samples

V. Sladkov, F. David, B. Fourest (CNRS - France)



[Retour au programmes des sessions orales](#)

P1 : Mesures non destructives et destructives, une synergie pour la caractérisation des déchets

Serge AMORAVAIN, Serge DOGNY

Service Laboratoires, Direction de l'Exploitation, COGEMA Marcoule, BP 170, 30206 Bagnols sur cèze, France

Les opérations de Mise à l'Arrêt Définitif (MAD), de Démantèlement (DEM) des installations et de Reprise et de Conditionnement des Déchets anciens (RCD) sur le site de Marcoule ont nécessité de faire évoluer la méthodologie de caractérisation radiologique des déchets, le référentiel d'usine en exploitation n'étant plus applicable.

L'évaluation de l'activité des déchets à destination des différents exutoires impose en effet, en complément des mesures directes sur le colis, la connaissance de la composition radiologique du déchet : son **spectre type**. La détermination de l'empreinte digitale du déchet, principalement pour les radioéléments non mesurables directement, fait l'objet d'analyses destructives en laboratoire sur **échantillon**. Or, la validité de ces résultats dépend fortement de la **représentativité de l'échantillonnage**. C'est pourquoi, le service Laboratoires de COGEMA Marcoule, au sein du laboratoire de Mesures Radiométriques, a développé la synergie entre les mesures non destructives et destructives pour la caractérisation des déchets. Les mesures "in situ" (non destructives) utilisent la détection des gamma émis par les radioéléments, au travers d'une gamma caméra (CARTOGAM) et d'un ensemble de spectrométrie gamma portable (ISOCS, PASCALYS) pour déterminer les caractéristiques radiologiques (directement mesurables) des déchets. La connaissance de ces caractéristiques permettent de valider le périmètre associé à la production des déchets (homogénéité de la composition radiologique), de choisir les points de prélèvement et de pondérer les résultats de mesures destructives. **La problématique de la représentativité de l'échantillonnage** est de ce fait abordée avec efficacité, pragmatisme et sécurité (anticipation des doses intégrées pour prélever). Les mesures destructives sur échantillon en laboratoire permettent d'avoir accès aux informations complémentaires concernant une partie des radioéléments non mesurables directement (émetteurs alpha, certains émetteurs bêta pur) et d'en déduire la valeur des ratios vis à vis des radioéléments mesurables. Cependant, pour une partie des radioéléments à déclarer à l'ANDRA (143 radionucléides au total), il n'existe pas de méthode d'analyse industrielle pour déterminer leur activité. L'utilisation de codes de calcul réacteur est alors nécessaire pour en déduire les ratios vis à vis de traceurs mesurables, après avoir pris en compte les différences de comportement chimique dans le procédé de chaque installation.

P2 : Spectrophotométrie en Milieu Sel Fondu Haute Température

Stéphane BOURG

**CEA/DEN/DRCP/SCPS/LPCA, Valrho Marcoule, BP 17171, 30207 Bagnols/Cèze,
France**

La spectrophotométrie en milieu sel fondu, *in situ*, est un outil potentiellement attractif pour réaliser des dosages quantitatifs. Elle peut trouver des applications dans la détermination de la solubilité d'une espèce en milieu sel fondu, l'évaluation du coefficient de distribution de cette espèce entre deux phases sel fondu et métal fondu ainsi que la cinétique de la réaction de transfert de phase par exemple.

Pour pouvoir obtenir des spectres UV-Vis-PIR à haute température, un four spécialement étudié, percé d'un axe optique, a été réalisé. Des cellules sans fenêtre en nickel sont utilisées, notamment pour l'analyse des sels fluorures, le quartz et même le diamant étant corrodés par ces sels.

Des optodes pouvant supporter des température de l'ordre de 900°C ont été fabriquées. Directement introduites dans l'axe optique du four, elles permettent de s'approcher au plus près des échantillons.

Ce montage expérimental a déjà permis l'étude de chlorures de lanthanide en milieu chlorure fondu entre 400 et 600°C ainsi que l'étude de fluorures de lanthanide en milieu fluorure fondu entre 750 et 900°C. Les résultats concernant ces deux études seront présentés.

P3 : Analyse de la surface de combustibles MOX à l'échelle micrométrique par Ablation Laser couplée à la Spectrométrie d'Emission Optique (AL/SEO)

Denis MENUT, V. DETALLE, Jean-Luc LACOUR et Jean-François WAGNER

CEA/DEN/DPC/SPCA/LALES, CEN Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

Dans le cadre d'une gestion optimisée du cycle du combustible, le plutonium, issu du retraitement, est recyclé et utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée (REP) du parc électronucléaire.

Ce combustible est composé d'un mélange d'oxydes de plutonium et d'uranium (Mélange d'oxydes : Mox) sous forme de pastilles. Afin d'assurer un mélange intime des deux composés, les pastilles crues (pastillées à froid) subissent une opération de frittage (chauffage en four sous argon avec 5 à 7 % d'hydrogène).

Ces pastilles font l'objet de contrôle d'homogénéité pour vérifier l'absence d'agglomérats trop riches en plutonium qui pourraient d'une part entraîner la formation de points chauds et d'autre part poser des problèmes de dissolution lors de leur retraitement.

Différentes méthodes de contrôle d'homogénéité existent actuellement les méthodes de routine, basées sur l'analyse d'images et les méthodes d'expertise de laboratoire.

Les premières, telles que l'autoradiographie alpha (mesure de l'émission alpha) et l'attaque métallographique (attaque acide différenciée entre l'oxyde de plutonium et l'oxyde d'uranium), permettent d'atteindre des résolutions de l'ordre de quelques dizaines de microns. Leur mise en œuvre est relativement simple mais les informations fournies ne sont que qualitatives (uniquement sur les zones de présence de plutonium pour l'autoradiographie alpha).

Les secondes, telle que la microsonde électronique, permettent des résolutions d'examen de quelques micromètres. Leur mise en œuvre est longue car les échantillons subissent une préparation spécifique. De plus la manipulation sous vide d'échantillons radioactifs augmente les temps d'analyse.

Le besoin de disposer d'une technique d'analyse en ligne, permettant à la fois d'accéder à l'homogénéité des pastilles crues et frittées, et de mesurer quantitativement la teneur respective du plutonium et de l'uranium à l'échelle de quelques micromètres, a conduit le Laboratoire d'Analyse par Laser et d'Etudes des Surfaces à proposer l'adaptation de la Spectroscopie d'Emission Optique sur Plasma Produit par Laser à la caractérisation de pastilles Mox.

La technique de microanalyse par Spectrométrie d'Emission Optique sur Plasma Produit par Laser permet la caractérisation de pastilles MOX crues et frittées. Le dispositif actuel permet la réalisation de cartographies de pastilles avec une résolution de 3 µm. Cette caractéristique permet de discerner quantitativement des amas de plutonium et d'uranium de l'ordre de 10 µm de diamètre et ainsi de répondre aux impératifs de contrôle de l'homogénéité des pastilles de combustibles MOX. La fréquence d'acquisition de la technique (20 Hz) permet une exploitation statistique fiable de la surface d'un échantillon avec une préparation limitée et un temps d'analyse réduit.

P4 : Ablation Laser couplée à la Spectroscopie d'Emission Optique (AL / SEO) pour l'analyse de matériaux nucléaires.

Pascal FICHET, Bernard REMY, Jean-François WAGNER

CEA/DEN/DPC/SPCA/LALES, CEN Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

La technique d'Ablation par Laser couplée à la Spectrométrie d'Emission Optique (AL / SEO) est développée pour répondre à différents problèmes analytiques rencontrés dans le cycle du combustible. Le principe de cette technique est basé sur l'utilisation d'un laser impulsé engendrant une étincelle (un plasma) à la surface de différents types de matériaux (solide, liquide, gaz). L'analyse de l'émission optique du plasma permet d'obtenir l'analyse élémentaire de l'échantillon.

L'AL / SEO possède beaucoup d'avantages à savoir: - simplicité de mise en œuvre- pas de préparation d'échantillon- pas ou peu d'effluents - l'analyse est réalisée sous n'importe quelle condition de pression- rapidité d'exécution. Cette technique d'analyse est également très bien adaptée à l'analyse à distance et in situ. Des exemples de faisabilité d'utilisation de la technique seront présentés.

Dans le domaine du nucléaire, l'AL / SEO a déjà démontré son intérêt à la fois pour l'amont du cycle (détermination de l'isotopie de l'uranium dans le procédé Silva, dosage du plutonium dans le combustible MOX: sous forme de poudre ou de pastilles crues ou frittées) et pour l'aval du cycle (dosage d'impuretés dans PuO₂⁽¹⁾, analyse élémentaire de verre, analyse élémentaire de différents liquides: huile⁽²⁾, simulat PF, solutions aqueuses). Les nouveaux développements commerciaux de spectromètres dits à échelle permettent en simultanée d'obtenir des résultats analytiques pour un très grand nombre d'éléments du tableau de Mendéléev.

La technique présente une grande aptitude à la nucléarisation. Une installation disponible à Saclay sera commentée.

(1) Determination of impurities in uranium and plutonium dioxides by laser-induced breakdown spectroscopy, P.FICHET, P. Mauchien, C. Moulin, applied spectroscopy vol 53, N°9, 1999.

(2) Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy, P. Fichet, C Moulin, JF Wagner, Analytica Chimica Acta 429, 269-278, 2001.

P5 : Chaîne Automatique de Mesures des Déchets de l'Installation Chargée de l'Entreposage des Solides (CAMDICES)

Fabrice LAMADIE

DRSN/SAGD/STDS, CEN Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

Système destiné à la mesure des fûts de faible et moyenne activité produits sur le site de SACLAY et expédiés sur les centres de stockage de l'ANDRA ou incinérés à SOCODEI CENTRACO. Ces performances de mesure lui permettent aussi de mesurer les colis très faibles activités.

CAMDICES s'articule autour de trois zones gérées par un automate et un PC superviseur. Le convoyage des fûts et les mesures sont entièrement automatisés. La chaîne est dimensionnée pour des fûts de 200 l. Elle fonctionne en continu avec une cadence de 25 colis par jour.

La zone de chargement est équipée de 4 tapis automatisés, pouvant contenir 10 fûts chacun et précédés d'un poste de contrôle du contenu des colis par rayons X (cliché associé au fût par un lecteur code barre) qui permet de vérifier l'absence de produits interdits (liquides...).

La zone de mesures est équipée de trois détecteurs de débits de dose (compteurs Geiger Müller) qui effectuent les mesures latéralement, dessus et dessous, d'un poste de pesée, d'une spectrométrie gamma équipée d'un détecteur germanium HP de 18% d'efficacité relative, et d'un blindage de 10 cm de plomb, sans collimation (le détecteur « voit » la totalité du fût).

La spectrométrie gamma s'appuie sur une mesure de la correction de matrice (μ^2 expérimentaux) du fût au moyen d'une source de transmission (^{52}Eu). Si cette mesure n'est pas significative (fût trop dense) la correction se fait par la densité apparente (μ^2 tabulés). Les performances de la chaîne permettent d'atteindre, avec un temps de mesure de 30 minutes, des limites de détection comprises entre 10³ Bq/g (^{60}Co , matrice vinyle de 50 Kg) et quelques Bq/g (^{241}Am , matrice acier de 80 Kg).

La mesure est effectuée colis en rotation (8 tours/min) à une distance de 1,2 m du centre du colis.

La chaîne est étalonnée en efficacité une fois par an, et en énergie et résolution une fois par mois. Avant chaque campagne de mesure (40 fûts), un fût particulier (fût vide, matrice air), enclenche un test de bon fonctionnement qui vérifie les différents étalonnages (efficacité, énergie, résolution), et le niveau du bruit de fond.

Les résultats de mesure viennent mettre à jour une base de données contenant déjà des informations sur le colis (producteur d'origine, type de déchets...). Les fûts sont identifiés et reliés à la base par la lecture d'un code barre.

La zone de déchargement est équipée de 6 tapis automatisés, pouvant contenir chacun 10 fûts. Un tri des fûts est effectué en fonction de leur destination (CENTRACO, ANDRA, à remesurer).

P6 : Système Automatisé de Comptage Haute Activité (SACHA)

Fabrice LAMADIE

DRSN/SAGD/STDS, CEN Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

Système de mesure des fûts haute activité fabriqués à l'INB72 au CEA Saclay et entreposés en puits. L'ensemble du système est sous-terrain.

Le principe de fonctionnement est basé sur la descente des fûts via un "château de transfert" dans une cellule de visualisation afin d'y être examinés. Ils sont ensuite introduit dans SACHA sur le plateau de transfert. Ces opérations sont effectuées manuellement par un opérateur, qui dispose de différents cycles gérés par un automate et commandés depuis un PC. Le logiciel permet la télécommande et le contrôle des mouvements dans la station. Il gère aussi la mesure et la base de données associée.

Un cycle d'entreposage permet l'envoi des fûts vers le plateau de stockage. Un cycle de mesures amène les fûts, les uns après les autres depuis le stockage vers le lieu de mesure, où ils sont pesés. Une mesure de débit de dose effectuée latéralement, dessus et dessous, valide le choix du collimateur et de la courbe de rendement associée à la spectrométrie. La mesure terminée le colis retourne à sa position de stockage. Un cycle de retour en puits envoie le fût choisi en position de sortie. Il est remonté et mis en puits.

Un cycle d'évacuation guide le fût choisi jusqu'à l'espace renfermant un conteneur de transport.

La base de données est mise à jour automatiquement à chaque opération.

Le poste de mesures est constitué d'un poste de pesée, de trois détecteurs de débits de dose, d'une spectrométrie équipée d'un détecteur germanium HP de 15% d'efficacité relative et d'un système de cinq collimateurs composé de cylindres de tungstènes de 80 mm d'épaisseur et d'un diamètre de 90 mm. Trois cylindres comportent une fente axiale d'une épaisseur respectivement égale à 0,05, 0,5 et 5 mm. Un cylindre est percé d'un orifice longitudinal de diamètre 50,5 mm. Un cylindre est plein (sans usinage).

Le principe de la mesure s'appuie sur des courbes de rendement établies pour chaque collimateur sur un fût étalon de matrice proche des colis réels.

La mesure est effectuée colis en rotation à une distance de six mètres durant 30 minutes. Le débit de dose maximum au contact du fût est de 15 Gy/h. La cadence est de six fûts par jour.

P7 : Présentation du laboratoire de métrologie des matières nucléaires (LAMMAN)

Sylvie ARPIGNY, Véronique DUBOIS

**CEA/DEN/DRCP/SE2A/LA2M, Valrho Marcoule, BP 17171,
30207 Bagnols sur Cèze, France**

Le LAMMAN, créé en 1984, fait partie du LA2M (Laboratoire d'Analyses et de Métrologie des Matières). Ses équipements sont implantés sur Marcoule dans Atalante. Les organismes de contrôle des matières nucléaires, notamment l'IPSN au niveau national et l'AIEA sur un plan international doivent pouvoir s'appuyer sur des données techniques fiables. Il est donc nécessaire qu'ils aient la possibilité d'avoir recours à un laboratoire indépendant de la production, de compétence reconnue dans le domaine de l'analyse des radioéléments fissiles et de tout ce qui concourt à l'établissement des bilans de ces matériaux. C'est pour répondre à ce besoin que le LAMMAN existe encore aujourd'hui.

Les principales missions du LAMMAN sont:

- La préparation de matériaux de référence dans le cadre de circuits organisés par la CETAMA (circuits EQRAIN U et Pu, GDR PRACTIS «spéciation U»). Pour les circuits EQRAIN U et Pu, les concentrations sont certifiées à mieux que 0,1% en valeur relative,
- La participation à la certification de matériaux de référence, comme l'imprégnation d'oxyde d'uranium par des impuretés (Bolet, Agaric, Chanterelle, Morille pour les séries déjà réalisées),
- La mise au point de méthodes analytiques (titriphotogravimétrie, coulométrie).

A noter que le LAMMAN a mis au point un système de conditionnement des échantillons en ampoules de verres scellées (à l'aide d'un faisceau laser CO₂) qui permet une conservation optimale des échantillons en vue de leur analyse différée dans le temps.

Parallèlement à ces activités, le LAMMAN s'est engagé dans une démarche d'Assurance Qualité afin d'obtenir à moyen terme une accréditation COFRAQ EN 17025 d'une partie ou de la totalité de ses activités.

P8 : Caractérisation par CG-MS des principaux constituants d'un effluent organo chloré tritié entreposé à Saclay

Marielle CROZET, Xavier JOUBERT

**CEA/DEN/DRCP/SE2A/LA2M, Valrho Marcoule, BP 17171,
30207 Bagnols sur Cèze, France**

Dans le cadre de la gestion des effluents sans filière d'évacuation, le LA2M a reçu un échantillon triphasique du contenu de la cuve MA508 (INB35, Saclay), représentatif de quelques mètres cubes de solvant organo chloré tritié sans exutoire. Le but du travail est de caractériser ces effluents (composés organiques notamment) et d'essayer de trouver un traitement spécifique afin de rendre ces effluents compatibles avec les normes d'entrée de l'incinérateur CENTRACO, surtout en ce qui concerne le taux de chlore et l'activité tritiée.

Le projet, démarré fin septembre 2000, s'organise autour de 3 axes : recherche de l'historique de cette cuve, afin d'avoir une idée plus précise des effluents et produits ayant été mis dans cette cuve, caractérisation de l'échantillon reçu et recherche de traitements adaptés.

L'historique du remplissage de la cuve est mal connu, cependant des informations intéressantes ont pu être collectées : il peut y avoir une présence éventuelle de solvants usuels (toluène, xylène, acétonitrile, méthanol), la cuve contiendrait pas de composés fortement tritiés, aucun des laboratoires contactés ne fait mention d'une forte production d'effluents chlorés.

La caractérisation des effluents de la cuve est en cours. Ont été mesurés sur chaque phase la proportion volumique, la teneur en eau, la concentration en halogénures, la densité, le pH, la viscosité cinématique, la tension de surface. Des analyses par chromatographie en phase gazeuse avec détection à ionisation de flamme ont permis d'établir un profil des composés organiques. Les premiers résultats montrent qu'il existe au moins 12 composés organiques dans la phase supérieure, 13 dans la phase inférieure; 5 leur sont communs dont 2 majoritaires (35% et 15% environ en teneur par normalisation interne). Pour la phase intermédiaire, 5 composés organiques sont présents, dont l'un est très majoritaire (75%).

Dans les semaines à venir, une identification complète pourra sans doute être effectuée avec l'optimisation de la séparation par chromatographie gazeuse et l'utilisation d'une détection par spectrométrie de masse.

**P9 : Utilisation du couplage (AL – ICP/MS)
Ablation Laser - Torche à plasma - Spectromètre de masse
pour l'analyse directe des impuretés de l'oxyde de plutonium**

Jean-Luc DAUTHERIBES, Thierry COMBALUZIER

**CEA/DEN/DRCP/SE2A/LA2M, Valrho Marcoule, BP 17171,
30207 Bagnols sur Cèze, France**

Le couplage AL-ICP/MS est une méthode particulièrement intéressante quand il s'agit d'analyser des échantillons radioactifs solides. En particulier, l'absence de mise en solution supprime les effluents et minimise le temps de préparation.

Pour traiter les échantillons radioactifs, nous avons nucléarisé un ensemble ICP/MS avec une cellule d'ablation dans le laboratoire Atalante sur le site de Marcoule. Nous montrons que l'analyse panoramique des impuretés dans la poudre d'oxyde de plutonium est possible après fabrication de pastilles. Des pastilles crues sont réalisables sans ajout de liant, facilitant ainsi le recyclage de la poudre. L'utilisation d'un laser excimer (XeCl : 308 nm) avec un haut taux de répétition, le réglage approprié des lentilles électroniques de l'analyseur et l'optimisation du faisceau laser afin d'optimiser la forme du cratère permettent d'obtenir la stabilisation rapide du signal analytique.

Dans notre étude, nous montrons l'influence de l'irradiance (W/cm^2), du taux de récurrence (Hz) et du débit de gaz vecteur (l/min) sur la sensibilité et la stabilité du signal. L'analyse quantitative avec une bonne répétabilité est ainsi possible sur 30 éléments (contenus en impuretés) entrant dans les spécifications de l'oxyde de plutonium. Les limites de détection obtenues en ablation laser sont de un à deux ordres de grandeurs meilleures que celles obtenues classiquement en solution par ICP/MS et sont très inférieures aux seuils limites retenus dans les spécifications. Par rapport aux éléments à contrôler, seul l'analyse du phosphore, aux teneurs requises, devrait s'avérer à terme difficile. La quantité de matière blutée voisine de 0,5 mg pour une analyse panoramique doit pouvoir être réduite pour une optimisation poussée du protocole d'ablation.

La sensibilité, le faible temps de préparation de l'échantillon (pastillage) et la courte durée d'analyse (30 secondes), font de l'ablation laser couplée à l'ICP/MS une des méthodes analytiques d'avenir. Son intérêt est encore renforcé par la possibilité d'accéder à une mesure de la composition isotopique.

P10 : Mise au point de séparations chimiques en amont de la mesure isotopique de Am et Cm par spectrométrie de masse à thermoionisation

Marie-Hélène LEUTHEREAU, Jean-Claude MARTIN

**CEA/DEN/DRCP/SE2A/LA2M, Valrho Marcoule, BP 17171,
30207 Bagnols sur Cèze, France**

La détermination avec une précision au mieux que 0.5% de la composition isotopique des actinides mineurs, Am et Cm, présents à l'état de traces dans une solution de dissolution de combustibles fortement irradiante, nécessite une séparation chimique poussée en amont de l'analyse au spectromètre de masse à source par thermoionisation. Un nouveau mode opératoire a été développé basé sur l'utilisation de gels de silice imprégnés en diamide dans des microlonnes chromatographiques, le but recherchant de séparer les PF des actinides afin de pouvoir réaliser l'analyse avec un instrument couplé à une boîte à gants. La première étape de la séparation étant réalisée en chaîne blindée, le dispositif utilisé doit être simple justifiant ainsi le choix de la chromatographie d'extraction sur support solide par écoulement gravitaire.

Dans un premier temps, l'élaboration du schéma de séparation s'est faite à partir de données de base acquises sur des solutions inactives de produits simulants. Ces acquisitions ont été complétées ensuite par des essais sur solutions reconstituées actives. La validation a été enfin réalisée à partir de solutions réelles de dissolution de combustibles réalisées dans Atalante.

Le schéma comprend une succession de quatre étapes les trois premières étant effectuées avec une colonne de gel de silice imprégné de diamide :

- Fixation en milieu nitrique,
- Lavage en milieu nitrique/oxalique afin d'éliminer la majorité des PF,
- Elution de la fraction Am-Cm en milieu nitrique dilué
- Purification finale par HPLC sur résine cationique en BAG banalisée.

Les résultats obtenus démontrent la faisabilité de ce mode opératoire. Des développements ultérieurs sont à envisager notamment en ce qui concerne l'étape finale. En effet au niveau de l'élution des actinides, il est observé une séparation partielle des éléments Am et Curium (courbes d'élution très nettement distinctes). Il semble donc envisageable en optimisant l'efficacité de la colonne de séparer Am/Cm sans utiliser un dispositif de type HPLC.

P11 : Présentation du laboratoire d'analyses de métrologie des matières (LA2M)

Pascal BROS, Carole VIALLESOUBRANNE

**CEA/DEN/DRCP/SE2A/LA2M, Valrho Marcoule, BP 17171,
30207 Bagnols sur Cèze, France**

Les installations du LA2M sont regroupées sur Marcoule dans l'INB 148 (Atalante). Elles se décomposent comme suit :

- 3 laboratoires (L19, L20 et L27) équipés de boîtes à gants permettant de travailler en faible et moyenne activité,
- 1 chaîne blindée (CBA) dédiée aux analyses en haute activité.

Le LA2M intervient dans les domaines suivants :

- analyses physico-chimiques (techniques chromatographiques (CPG, CG-MS, CI, HPLC), potentiométrie, spectrophotométrie, électrochimie, densitométrie, viscosimétrie),
- analyses élémentaires (ICP/AES, ICP/QMS, ICP/SFMS),
- analyses isotopiques (TIMS),
- analyses radiométriques (comptages et spectrométries alpha et gamma, fluorescence X raies L et K, spectrométrie gamma collimatée).

Ses missions sont :

- Soutien analytique aux unités implantées dans Atalante,
- Elaboration de matériaux de référence (LAMMAN) en soutien aux activités de la CETAMA,
- R&D permettant de répondre à de nouveaux besoins analytiques.

Parmi les actions en relation avec l'usine de retraitement de La Hague, on peut noter :

- le suivi analytique réalisé dans le cadre du recyclage des réactifs et notamment de l'acide nitrique,
- la mise au point de l'analyse de l'iode 129 par ICP/MS afin de réaliser un bilan dans l'usine,
- la caractérisation des coques, fines et résines entreposés dans le silo HAO,
- la détermination de certains RNVL (^{99}Tc , ^{151}Sm et ^{129}I) dans les coques,
- l'étude de la radiolyse alpha du TBP en milieu aqueux.

Afin de réaliser ses missions, le LA2M s'appuie sur un effectif composé de 10 ingénieurs et 14 techniciens.

P12 : Chimométrie : Techniques de Régression et Analyse Factorielle Appliquées à l'Étude de Complexes de Neptunium en Solution Aqueuse

Philippe MOISY¹, Patrick POCHON², Pierre BLANC¹

**CEA/DEN/DRCP/SCPS/LPCA¹, SCPS/LPCP², Valrho Marcoule, BP17171
30207 Bagnols sur Cèze, France**

L'utilisation des techniques d'analyse de données peut être envisagée pour interpréter les évolutions des spectres d'absorption d'espèces en solution lorsque ces spectres sont trop complexes pour être exploités «classiquement». En particulier, ces techniques sont bien adaptées au traitement quantitatif des spectres dans le cas de mélange d'espèces en équilibre, ou dans le cas où les spectres de référence ne sont pas disponibles ou accessibles expérimentalement. Les techniques de régression et d'analyse factorielle, couplées à l'analyse en composantes principales, ont été mises en œuvre dans deux cas particuliers de la chimie du neptunium. Dans un cas^[1], ces techniques ont permis de déterminer la constante de formation du premier complexe de Np(VI) avec l'anion $\text{SiW}_6\text{O}_{21}^{8-}$ à $\text{pH} = 1$ ($\beta \approx 10^{13} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$) ainsi que le spectre de référence dans le domaine des longueurs d'ondes du visible et du proche infrarouge de ce complexe ($\text{NpO}_2(\text{SiW}_6\text{O}_{21})^{6-}$). Dans le cas de l'étude de la dimérisation de Np(V) par spectrophotométrie, ces techniques ont permis de déterminer le nombre d'espèces en solution en fonction de la concentration totale de Np(V). Il a ainsi été possible de préciser la gamme de concentration de Np(V) pour laquelle seules les espèces monomère et dimère ($(\text{NpO})_2^{2+}$) coexistent. L'utilisation de la spectroscopie RAMAN a permis de déterminer par ailleurs la valeur de la constante de dimérisation de Np(V) dans cette gamme de concentration^[2].

[1] P. Pochon, Ph. Moisy, L. Donnet, Ch. de Brauer, P. Blanc, Phys. Chem. Chem. Phys., 2 (2000) 3813-3818.

[2] A.C. Gregoire, Ph. Moisy, G. Cote, P. Blanc, Radiochimica Acta, soumis pour publication (2001).

P13 : Relâchement des gaz de fission en conditions LOCA et transitoires.

Moyens d'études analytiques mis en oeuvre au CEA.

**Yves PONTILLON, Serge RAVEL, Elisabeth ADDES, Marina PONTILLON,
Sébastien THIERY**

DEN/SEC/S3C/LARA, CEN Grenoble, 38054 Grenoble, France

Les programmes de Recherche et Développement en support à la politique générale d'exploitation de l'énergie nucléaire, développés en France ces dernières années, favorisent fortement les études concernant la sûreté des réacteurs tant en fonctionnement normal qu'en conditions accidentelles.

Plus récemment, l'intérêt croissant pour l'étude du Relâchement des Gaz de Fission (RGF) en conditions transitoires et lors d'un Accident de Perte de Réfrigérant Primaire (APRP) a permis l'émergence de nombreux programmes de recherche au sein même du CEA et en particulier au DEN/DEC/S3C*.

Dans ce contexte, le service a acquis une forte expérience aussi bien théorique qu'expérimentale. Pour ce faire, il s'est doté de moyens techniques spécifiques installés en cellule de très haute activité, notamment au CEA-Grenoble (France). En particulier, les chercheurs du service disposent d'un ensemble dit de traitements thermiques incluant deux fours fonctionnant sous vide ou sous atmosphère contrôlée (He, Air). Ces dispositifs sont associés à des systèmes de mesure des gaz émis par spectrométrie gamma quantitative en ligne et par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

L'atout majeur d'une telle installation est de permettre un rythme d'expériences analytiques élevé, et par conséquent de favoriser au mieux l'approche paramétrique des études envisagées. Ceci est parfaitement illustré par deux programmes en cours cette année et ayant trait à l'APRP d'une part, et aux études RIA (Reactivity Insertion Accident) d'autre part. Dans ces cas, l'analyse paramétrique des types de combustible, de leurs micro-structures (y compris le combustible MOX), de l'influence du taux de combustion atteint, des séquences thermiques imposées à l'échantillon a été réalisée.

Bien que la reproduction des conditions d'un APRP et/ou d'un RIA, survenant en réacteur de puissance, sur ce type d'installation ne soit que partielle, les essais réalisés permettent d'identifier et de quantifier de nombreux paramètres physiques permettant de dégager des lois générales régissant le RGF.

P14 : Nouveau développement pour la mesure X_{β} *in vivo* chez le primate

Gérard RATEAU

CEA/DSV/DRR/SRCA/LRT, BP12, 91680 Bruyères le Chatel, France

Les expérimentations sur primates demeurent limitées mais s'avèrent particulièrement utiles pour permettre l'adaptation des modèles ou la validation de leurs paramètres établis chez le rongeur en vue de leur application à l'Homme. A l'heure actuelle des mélanges d'actinides sont utilisés dans l'industrie tels les MOX. La caractérisation de leur devenir biologique implique de nouvelles démarches métrologiques qui sont toujours basées sur la mesure des X_{β} et autre γ de faibles énergies, < 100 keV dont l'interprétation demeure encore très délicate.

La mesure *in vivo* est une donnée primordiale pour toute étude tant sur le rongeur que sur le primate, une des spécificités du LRT ainsi que tout type de contamination.

Les outils utilisés jusqu'à ce jour, principalement des compteurs proportionnels associés à une méthode de calcul adaptée aux besoins (CATI, *A&M*), ont permis de suivre l'épuration pulmonaire chez le primate après inhalation.

Le laboratoire qui détient des poudres industrielles et de référence a décidé de l'investissement d'un outil plus performant avec une enceinte bas bruit de 4m^3 ^(a) - plomb FA 70mm, Cu 10mm et Cd 1mm - équipée de 2 détecteurs Ge série LOAX ^(b) géométrie coaxial type N de diamètre 75mm et épaisseur 30mm, positionnés de part et d'autre d'une chaise de contention pour la mesure de la rétention pulmonaire de primates jusqu'à 20 kg. Le dispositif est conçu pour permettre les mesures en s'affranchissant des évolutions de la géométrie dans le temps. Un détecteur de même type mais de diamètre 50mm et épaisseur 20mm peut être collimaté et orienté sur toute partie du corps, pour mesurer, par exemple, la charge osseuse ou hépatique face à l'épuration pulmonaire. Une des particularités du traitement est la prise en compte individuelle de l'absorption et de son évolution pour tout individu en maîtrisant le rapport des pics 13, 17 et 60 keV.

Le développement d'un nouveau logiciel sur une base de VISU (*A&M*) permettra de suivre le comportement des différents isotopes des composés mixtes. Les études qui utiliseront ce nouvel équipement permettront, entre autres, l'élaboration de modèles ascendants, outils particulièrement adaptés à une évaluation des risques après contamination accidentelle.

Ce nouvel équipement a été réalisé en collaboration avec

(a) LA FONDERIE de GENTILLY, (b) EG&G ORTEC et *A&M* pour le logiciel.

P15 : Spéciation de l'Iode en relation avec le cycle du combustible état de l'art et applications

Jérôme BADIE, Frédéric DEVISME

**CEA/DEN/DRCP/SCPS/LPCP, Valrho Marcoule, BP 17171 30207 Bagnols sur
Cèze, France**

Les réacteurs électronucléaires produisent plusieurs isotopes de l'iode par fission; les quatre principaux sont ^{129}I ($T = 1,6 \times 10^7$ ans), ^{127}I (stable), ^{131}I ($T = 8,05$ jours) et ^{133}I ($T = 21$ heures) qui représentent respectivement 82%, 14%, 3% et 0,6 % de la masse totale. La grande réactivité de l'iode lui confère un impact particulier sur l'environnement en cas de relâchement dans le milieu naturel.

Lors d'un accident grave de réacteur, par perte de refroidissement, le radioisotope 131 présente la radiotoxicité la plus élevée vis-à-vis de la population. En fonctionnement normal, l'iode n'est libéré du combustible que lors des opérations de retraitement à l'issue d'une phase d'entreposage de plusieurs années et ^{129}I est alors le principal isotope; son rejet en mer après séparation est l'option de gestion dans l'aval du cycle retenue à ce jour (dilution isotopique).

Dans le cadre de la loi du 30/12/91 portant sur la gestion des déchets à vie longue dans l'aval du cycle, les options étudiées sont la transmutation ou le conditionnement dans une matrice appropriée pour un entreposage ou un stockage. Dans ce cas, si sa contribution reste mineure par rapport à celle des actinides, l'isotope 129 de l'iode figure parmi les principaux produits de fission à vie longue en terme de radiotoxicité potentielle au-delà de quelques milliers d'années en raison notamment de sa mobilité en milieu géologique.

Ainsi, tant au niveau de la sûreté des réacteurs électronucléaires que de la surveillance de l'environnement et de la R&D dans l'aval du cycle (comportement dans les procédés de retraitement, limitation des rejets, gestion des déchets), les techniques de spéciation de l'iode revêtent une grande importance. Les études de sûreté menées par l'IPSN font largement appel à l'isotope 131 alors que les mesures dans le milieu naturel, dans les usines de La Hague et sur les combustibles usés portent sur ^{129}I . Pour la R&D concernant l'aval du cycle, l'iode stable est employé autant que faire se peut.

Cette contribution a pour objet de présenter succinctement et de manière non exhaustive, les techniques mises en œuvre à ce jour dans le cadre des programmes du CEA

P16 : Voltammetry and capillary electrophoresis for the analysis of radioactive samples.

Vladimir SLADKOV, F. DAVID, Blandine FOUREST

Institute of Nuclear Physics, CNRS/INP3, 91406 Orsay, France

The development of the new methods for the isolation and recovery of long-lived fission products from the solutions of PUREX process, radioactive high level liquid and alkaline wastes and the environmental samples requires the adaptation of advanced analytical techniques for their determination and speciation. Voltammetric and capillary electrophoresis methods are proposed for the application in the analysis of the radioactive samples.

Differential pulse voltammetric (DPV) technique was proposed for the simultaneous determination of the elements in Tc(VI)-U(VI) and U(VI)-Cr(VI) mixtures in alkaline solutions. The method gave a precision of about 14% to 2% in the range of $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ for Cr(VI) and Tc(VII) and $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ for U(VI). The detection limits are $8 \cdot 10^{-8}$ mol l⁻¹ for Tc(VII) and $3 \cdot 10^{-7}$ mol l⁻¹ for Cr(VI), and $8 \cdot 10^{-7}$ for U(VI). It was established that Tc(VII) could be determined in the presence of about 350 excess fold U(VI). The reduction of Tc(VII) with hydrazine has been suggested to eliminate the effect of Tc(VII) ions on the U(VI) determination. The reliability of the determination of the elements of Tc(VI)-U(VI) and U(VI)-Cr(VI) mixtures in alkaline solution is tested by "added found" method. The experimental data show that DPV method allows to analyze the concentration of U(VI) and Tc(VI) without preliminary sample treatment. The comparison of quantitative characteristics of the developed methods with LSC method, traditionally used for the routine analysis of alkaline wastes, shows that the sensitivity of DPV and LSC methods for U(VI) and Tc(VII) determination are close. At the same time the selectivity of DPV method seems to be greater than that for LSC for both U(VI) and Tc(VII).

The methods of cathodic and adsorptive stripping voltammetry was proposed for the determination of Se(IV) and Pd(II) in high level liquid wastes and environmental samples. These ions may be detected with excellent sensitivity (about $1 \cdot 10^{-11}$) and good reproducibility (2 - 5 %). Moreover, these methods can be applied in the large range of their concentration (from $1 \cdot 10^{-11}$ to $1 \cdot 10^{-6}$ M) for the direct determination of Se(IV) and Pd(II) in HNO₃ solutions. The presence of Mo(VI), Pb(II), Ni(II), Zn(II), Cr(VI) metal ions with molar excess around 1000 do not prevent the detection of Se(IV) signals.

For the speciation analysis of selenium capillary electrophoresis with UV detection was applied. It can complete the voltammetric method for direct determination of Se species in the range of large concentrations (from 10^{-5} M to 10^{-4} M). The determination of Se species is possible up till 30 molar excess of nitrate ions with good reproducibility (3-9%).

P17 : Innovative nuclear measurement techniques used to characterize waste produced by COGEMA's new compaction facility

**Hervé TOUBON¹, G. MEHLMAN², T. GAIN³, A. LYOUSSI⁴, B. PEROT⁴,
A.C. RAOUL⁴, M. HUVER⁵**

¹ COGEMA, 1 rue des Hérons, 78182 St Quentin Yvelines Cedex, France

² SGN, 1 rue des Hérons, 78182 St Quentin Yvelines Cedex, France

³ COGEMA, La Hague, 50444 Beaumont Hague Cedex, France

⁴ CEA Cadarache, Bâtiment 101, 13108 Saint-Paul lez Durance, France

⁵ Eurisys Mesures, 4, avenue des Frênes, 78067 St Quentin Yvelines Cedex, France

Les assemblages combustibles irradiés, en provenance d'une centaine de réacteurs nucléaires de par le monde, sont retraités sur le site de COGEMA de La Hague. Après cisailage et dissolution, les coques (gainnes cisillées des assemblages) et les embouts sont mis dans des galettes qui sont compactés dans l'atelier de compactage. Les galettes compactés sont mises en fût de déchet standard (appelé CSD-C) en vue de leur stockage définitif. Les CSD-C font l'objet d'une caractérisation poussée par 2 postes de mesures non destructives : une spectrométrie gamma composé de 5 diodes germanium et un poste de mesures neutroniques actives composé de 249 compteurs et de 2 générateurs de neutrons de nouvelle génération.

L'objet de ces postes de mesures est de déterminer les valeurs au mieux estimées et les incertitudes associées des grandeurs physiques suivantes :

- Masse fissile
- Masse totale uranium et plutonium
- Activité alpha (Pu, Cm, totale)
- Activité beta (^{137}Cs , ^{90}Sr - ^{90}Y , ^{241}Pu)
- Puissance thermique (^{60}Co ...)

Les principaux domaines d'innovations de ces postes de mesures sont les suivants :

1. Le développement d'un nouveau générateur de neutrons ayant une émission neutronique suffisante (2.10^9 n/s) pour extraire les neutrons prompts et également les neutrons retardés.
2. Le développement d'une cellule de mesure neutronique optimisée qui, à partir d'une mesure simultanée des neutrons prompts et retardés issus des fissions générées par le générateur de neutrons, permet d'extraire les masses d'uranium et de plutonium présentes dans le fût.
3. L'utilisation du retour d'expérience de la Hague permettant à partir du code d'évolution CESAR (Code d'Evolution Simplifié Appliqué au Retraitement) de déterminer des lois de corrélations entre différentes grandeurs d'intérêts (taux de combustion moyen apparent des galettes, temps de refroidissement, activités des radionucléides)
4. Le développement d'un algorithme d'interprétation combinée des mesures neutroniques et spectrométriques utilisant l'ensemble des corrélations définies précédemment et permettant ainsi de caractériser au mieux le fût de déchets compactés.