

Rapport de l'intercomparaison de mesure du tritium dans l'eau de l'environnement 2016

Destinataire : Laboratoires de mesure de la radioactivité

Version du : 10.07.2017

Auteurs : Thierry Buchillier, Claude Bailat (IRA)
Sybille Estier (OFSP)

Introduction

L'Institut de radiophysique (IRA) est mandaté par l'Institut fédéral de métrologie (METAS) pour la détermination, le maintien et la diffusion de l'unité d'activité, le becquerel. La Section de la radioactivité de l'environnement (URA) de l'Office fédéral de la santé publique (OFSP) est responsable de la surveillance de la radioactivité dans l'environnement.

En 2016, l'IRA et l'URA ont invité les laboratoires effectuant des mesures du tritium à faible niveau d'activité dans les eaux de l'environnement à participer une intercomparaison de mesure par scintillation liquide.

L'organisation et l'analyse des données de l'intercomparaison suivent autant que possible les prescriptions des normes suivantes :

1. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, 1995.
2. ILAC, ILAC Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes, ILAC G13, 2007.
3. ISO/IEC, Proficiency testing by interlaboratory comparisons. International Standard Organization, ISO Guide 43, 1997.
4. ISO/IEC, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. International Standard Organization, ISO 13528, 2005.

Les 3 échantillons de cette intercomparaison ont été choisis pour contrôler l'aptitude des laboratoires à effectuer d'une part la mesure d'une eau tritiée « idéale » et d'autre part l'analyse un peu plus complexe d'une eau « réelle » prélevée dans l'environnement.

Douze laboratoires suisses concernés par des mesures de tritium ont été contactés, et dix d'entre eux ont pris part à l'intercomparaison. Il faut relever que tous les laboratoires participants ne sont pas forcément impliqués dans des mesures de surveillance du tritium de l'environnement à bas niveau d'activité. Certains ont uniquement de l'expérience sur les mesures à des niveaux plus élevés.

La liste des participants est présentée dans le Tableau 1. Le Tableau 2 résume les équipements utilisés dans leurs laboratoires. On indique aussi dans ce tableau le type de blanc employé dans le laboratoire comme eau de référence avec une concentration très faible et, si possible, connue.

Notons que l'EAWAG utilise la technique de la spectrométrie de masse. L'analyse requiert une durée plus longue et les résultats ont été fournis après la date limite prévue, d'entente avec les organisateurs de l'intercomparaison.

Tableau 1. Liste des participants

Responsable	Institution	Division	Adresse	NPA	Localité
Frédéric Jaquenod	haute école du paysage, d'ingénierie et d'architecture (hepia)	Laboratoire de Physique Nucléaire	Rue de la Prairie 4	1202	Genève
Michel Hammans	SUVA	Bereich Physik	Rösslimattstrasse 39	6002	Luzern
Markus Zehringer	Kantonaies Laboratorium (KL BS)	Kannenfeldstrasse 2	Postfach	4012	Basel
Hans Sahli	Labor Spiez (LS)	Austrasse	Gruppe Radioaktivität	3700	Spiez
Maya Jäggi	Paul Scherrer Institut (PSI)	Abteilung für Strahlenschutz und Sicherheit (ASI)	Radioanalytik	5232	Villigen - PSI
Matthias Brennwald	EAWAG	W+T	Ueberlandstrasse 133	8600	Dübendorf
Fabrice Malacrida	CERN	DGS - SEE		1211	Genève 23
Rolf Althaus	Kernkraftwerk Leibstadt AG (KKL)	Kalteslabor UCK		5325	Leibstadt
Giovanni Ferreri	Office fédéral de la santé publique (OFSP)	Section Radioactivité de l'environnement	Schwarzenburgstr. 157	3003	Bern
Pascal Froidevaux	Institut de radiophysique (IRA)	Groupe de radioécologie	Rue du Grand-Pré 1	1007	Lausanne

Tableau 2. Equipement de mesure des participants (UG = UltimaGold, E.S.= eau souterraine)

Labo	Compteur	Flacon	Scintillateur	V _{sc} (ml)	V _{eau} (ml)	Préparation	Blanc	C ₀ (Bq/l)
CERN	PerkinElmer 3180TR/SL	verre	UG LLT	12	8	Filtration	Klastorna, SLK	n/a
PSI	Tri-Carb 2770	PE	UG LLT	10	10	Filtr. 0.45um	Eau desionisée	n/a
IRA	Quantulus	PE	UG AB	11	10	Distillation	Abatilles, F	n/a
hepia	Tri-Carb 2900TR	PE	UG AB	11-15	5-9	Pyrolyse	aucun (scintill.seul)	-
OFSP	Tri-Carb 3180TR/SL	verre	UG uLLT	10	10	Distillation	Zurzach, CH	< 0.3
KKL	PerkinElmer 2910TR	PE	UG LLT	10	5	filtr.+distill.	Zurzach, CH	n/a
Suva	Tri-Carb B-2700TR	PE	UG AB	10	10	aucune	eau du réseau démin.	n/a
KL BS	Hidex 300 SL	PE	UG LLT	12	8	Distillation	Tiefenwasser Uster	4.7
LS	Quantulus 1220	PE	UG AB	10	10	Distillation	E.S. Ljubliansko, SLO	0.7

En ce qui concerne la détermination de la concentration de tritium par spectrométrie de masse, elle comprend les étapes suivantes. Les échantillons d'eau sont collectés dans des récipients spéciaux puis, au laboratoire, les gaz dissous sont extraits de l'eau. Après purification et séparation, les gaz nobles sont quantifiés dans un spectromètre de masse. Les échantillons d'eau complètement dégazée sont ensuite remis dans le récipient original scellé et, quelques mois plus tard, le ³He produit par la désintégration de ³H est mesuré, toujours par spectrométrie de masse. La sensibilité de cette méthode est beaucoup plus grande qu'avec la scintillation liquide, ce qui implique une meilleure précision statistique des comptages et une limite de détection plus basse (0.01 Bq/l avec 45 ml) [2].

Préparation des échantillons et valeurs de référence

Les 3 échantillons à analyser étaient les suivants:

No 1. Env. 22 ml d'eau tritiée, pour mesure directe par scintillation liquide, activité : quelques Bq/l

No 2. Idem, activité 10 à 50 Bq/l

No 3. Env. 250 ml d'eau de surface réelle, activité : 10 à 50 Bq/l

Les échantillons 1 et 2 permettent de contrôler la capacité de mesurer une source de bas niveau d'activité par scintillation liquide (problématiques de l'étalonnage du compteur et, surtout, du bruit propre à déduire, et le cas échéant de la détermination de la limite de détection).

L'échantillon 3 permet de contrôler la capacité d'analyser un échantillon réel de l'environnement contenant des sels minéraux et de la matière organique en suspension (problématique de la préparation de l'échantillon puis de la mesure).

Les échantillons ont été envoyés le 15 décembre 2016 et le délai pour la remise des résultats était fixé au 15 février 2017.

Les échantillons no 1 et 2 proviennent de soldes des échantillons de l'intercomparaison IARMA ETRIT-PT-2015 remis par l'OFSP/URA. Selon le rapport de l'intercomparaison IARMA [1], il s'agit d'eau souterraine de grande profondeur, enrichie avec une eau tritiée étalon du NIST diluée. Les soldes d'échantillon ont été repris tels quels et distribués aux participants de la présente intercomparaison. La nature de l'eau utilisée pour leur préparation ainsi que les résultats corrects obtenus par la mesure directe (sans distillation) dans le cadre de l'intercomparaison IARMA, nous ont incités à proposer ces échantillons pour le test de la mesure à bas niveau d'activité.

Pour les échantillons no 1 et 2, les concentrations radioactives de référence de tritium sont tirées du rapport de l'IARMA.

L'échantillon no 3 a été préparé avec une eau de lixiviation d'une carotte de sol étudiée en laboratoire à l'IRA. Cette eau, filtrée à 0.60 µm sur filtre Micropore, contient 10 à 15 ppm de matière organique dissoute, principalement de l'acide fulvique. L'eau d'arrosage de la carotte provient du réseau d'eau du sud-ouest lausannois.

Pour l'échantillon no 3, la valeur de référence est basée sur une ampoule d'eau tritiée étalon de l'IRA dont l'activité a été établie par la technique *triple-to-double coincidence ratio*. Cette eau tritiée étalon a été diluée dans l'eau du réseau lausannois, en admettant que celle-ci comportait elle-même une concentration de tritium de 2 ± 1 Bq/l ($k=1$).

Les valeurs de référence de l'activité des échantillons sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Valeurs de référence de la concentration radioactive de tritium et incertitude élargie ($k=2$).
Date de référence : 31.01.2017.

Echantillon no	Concentration (Bq/litre)	Incertitude (Bq/litre)	Incertitude (%)
1	6.76	0.26	3.8
2	16.6	1.1	6.6
3	29.3	2.2	7.6

Les échantillons no 1 et 2 ont été conditionnés dans des flacons 20 ml à faible diffusion (téflon) et le no 3 dans un récipient 250 ml PEHD (Figure 1). Ils ont été expédiés par poste aux participants.



Figure 1. Echantillons transmis aux participants

Résultats et discussion

Les laboratoires ont reçu un formulaire de protocole de résultats sur lequel ils ont fournis aussi des indications concernant leur équipement et leur méthode de mesure.

Les résultats remis par les participants sont donnés dans le Tableau 4. Ils sont aussi représentés dans la Figure 2.

Tableau 4. Concentrations radioactives de tritium communiquées par les participants. Incertitudes élargies à $k=2$. Date de référence : 31.01.2017

Labo	Echantillon no 1		Echantillon no 2		Echantillon no 3	
	C (Bq/l)	U (Bq/l)	C (Bq/l)	U (Bq/l)	C (Bq/l)	U (Bq/l)
A	7.7	1.1	16.4	1.3	26.3	3.1
B	7.9	1.6	15.9	1.6	26.7	2.7
C	6.5	0.4	15.2	0.7	26.9	1.1
D	10.5	4.0	18.5	2.5	29	5
E	6.6	0.6	16.5	0.6	27.6	0.8
F	3.4	1.5	8.6	1.7	17	1.9
G	5	3.5	12	4.0	23	4.4
H	7.58	1.06	18.27	1.55	31.00	2.24
I	6.8	2.0	15.4	2.4	27.6	4.9
J	6.8	0.2	17.0	0.7	28.4	2.4
moyenne	6.88	3.7	15.4	6.0	26.3	7.7
référence	6.76	0.26	16.6	1.1	29.3	2.2

Le rapport R de la valeur mesurée à la valeur de référence a été calculé pour chaque résultat :

$$R = \frac{\text{valeur mesurée}}{\text{valeur de référence}}$$

Afin de juger des résultats, on a utilisé l'outil statistique du score ζ (dzeta). Celui-ci tient compte non seulement de l'écart par rapport à la valeur de référence dans le jugement de la performance, mais incorpore aussi l'évaluation de l'incertitude donnée par le participant. Ce score est défini par la relation :

$$\zeta = \frac{A_{mes} - A_{ref}}{\sqrt{u_{mes}^2 + u_{ref}^2}}$$

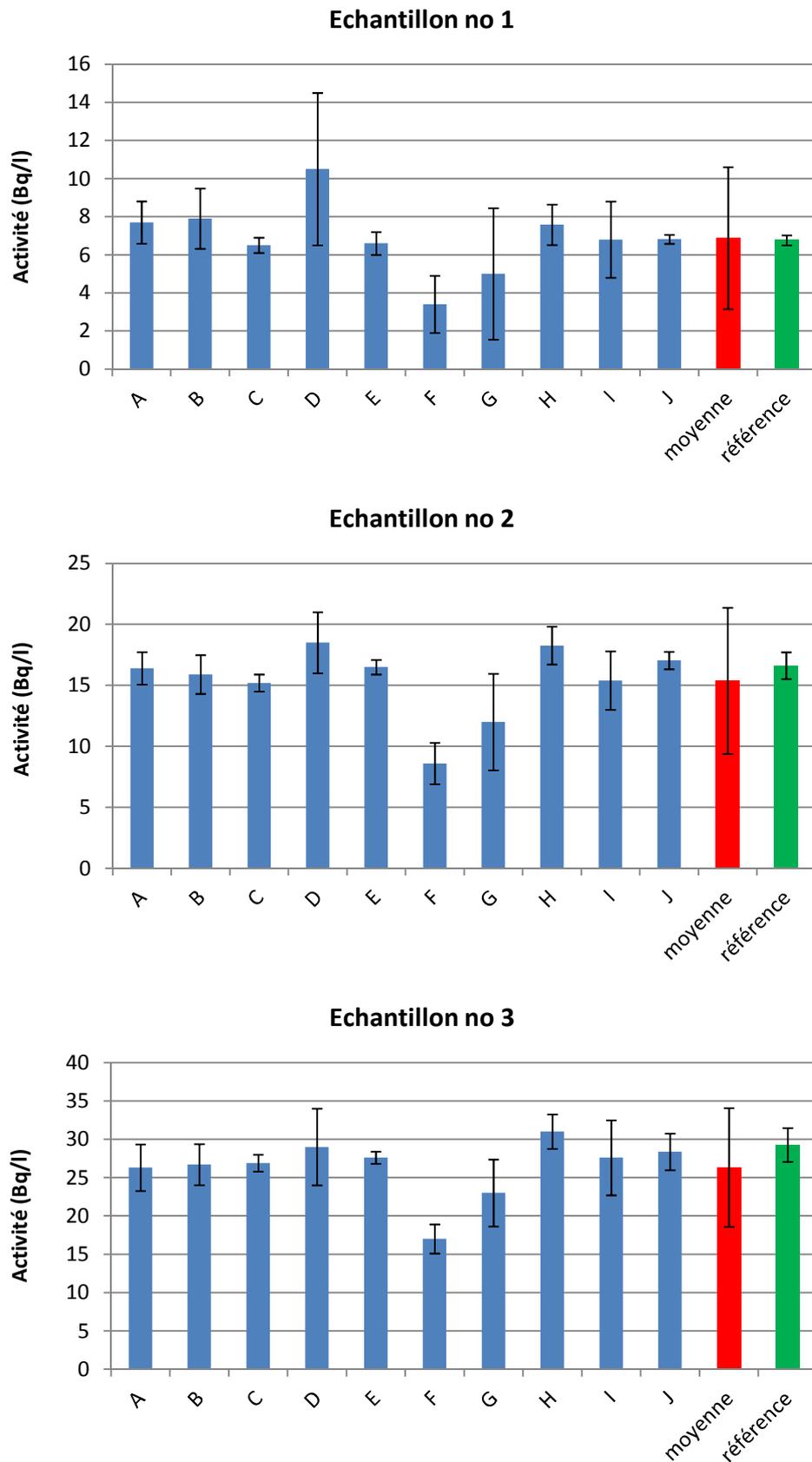


Figure 2. Concentrations radioactives de tritium et incertitudes élargies ($k=2$) communiquées par les participants. Date de référence : 31.01.2017

où A_{mes} est la concentration radioactive mesurée par le participant, A_{ref} est la concentration radioactive de référence, la valeur de u_{mes} est l'incertitude-type communiquée par le participant (c'est-à-dire l'incertitude à $k=2$ divisée par 2) et u_{ref} est l'incertitude-type de la valeur de référence de l'intercomparaison.

La valeur du score ζ s'interprète de la manière suivante :

- Quand le score ζ est situé entre -2.0 et +2.0, cela signale une performance satisfaisante et aucun signal particulier n'est donné.
- Quand le score ζ est situé entre -3.0 et -2.0 ou entre 2.0 et 3.0, cela indique une performance discutable et un avertissement est signalé (WARNING).
- Quand le score ζ est au-dessus de 3.0 ou en dessous de -3.0, cela signale qu'il faut procéder à une amélioration ou action corrective (ACTION).

Le Tableau 5 présente les valeurs du rapport *mesuré/référence* et du score ζ calculées pour chaque résultat.

Tableau 5. Valeurs du rapport mesuré/référence et de ζ

Labo	Echantillon no 1		Echantillon no 2		Echantillon no 3	
	R	dzeta	R	dzeta	R	dzeta
A	1.139	1.65	0.987	-0.26	0.899	-1.58
B	1.169	1.42	0.957	-0.74	0.912	-1.49
C	0.962	-1.09	0.915	-2.18	0.919	-1.93
D	1.553	1.87	1.113	1.38	0.991	-0.10
E	0.976	-0.49	0.993	-0.19	0.943	-1.43
F	0.503	-4.41	0.517	-7.92	0.581	-8.44
G	0.740	-1.02	0.722	-2.25	0.786	-2.56
H	1.121	1.50	1.099	1.74	1.059	1.10
I	1.006	0.04	0.927	-0.92	0.943	-0.62
J	1.009	0.33	1.026	0.65	0.969	-0.56
moyenne	1.018		0.925		0.900	
référence	1.000		1.000		1.000	

On observe d'assez grands écarts par rapport à la référence : pour l'échantillon no 1 par exemple, R se trouve entre 0.5 et 1.5. Cependant les incertitudes sont élevées et, comme on l'a dit, il faut examiner le score ζ pour prendre ceci en compte.

On remarque ainsi que la plupart des participants a pu obtenir un score ζ en dessous de 2, ce qui est très positif.

Ensuite, trois résultats atteignent un score ζ entre -2.0 et -3.0, donnant lieu à un avertissement. Dans le cas du participant C, l'incertitude indiquée pour l'échantillon no 2 est relativement faible ; elle est peut-être un peu sous-estimée. Pour le participant G, les incertitudes communiquées sont plutôt grandes mais on relève une tendance générale à sous-estimer la concentration ($R = 0.72$ à 0.79). Il est peu vraisemblable que l'étalonnage en rendement de comptage présente une erreur aussi importante. On peut penser qu'il s'agit plutôt d'un problème lié à la prise en compte d'un blanc adéquat.

Enfin, trois résultats provenant du même laboratoire F obtiennent un score ζ au-delà de ± 3 impliquant une action corrective. Les concentrations des 3 échantillons ont été nettement sous-estimées ($R = 0.5$ à 0.6).

Comme attendu la détermination de l'activité de l'échantillon no 1, le moins actif, donne lieu à une plus grande dispersion des résultats. Ceci est dû en partie à l'imprécision statistique des comptages et surtout à la disponibilité ou non d'une eau « blanche » bien connue dans les laboratoires.

L'analyse de l'échantillon no 3, représentant une eau réelle de l'environnement, ne semble pas poser plus de difficultés que celle des deux autres échantillons. La distillation, effectuée par cinq laboratoires sur neuf, a résolu le problème du quench provoqué par la matière en suspension dans cette solution. Notons que les mesures effectuées après une filtration des échantillons ont donné des résultats acceptables. Les essais effectués à l'IRA ont montré qu'une mesure directe pouvait aussi être envisagée, sans distillation, si l'on applique une correction au moyen d'une courbe de quench (ceci est vrai pour cet échantillon, dans lequel l'activité d'autres radionucléides était très faible, mais pas dans le cas général).

En résumé, la majorité des participants a donc obtenu des résultats satisfaisants. Une meilleure estimation des incertitudes aurait permis à certains participants d'obtenir de meilleurs scores ζ , mais dans l'ensemble, on voit une bonne maîtrise de la procédure d'analyse et de mesure.

Conclusions

Dix laboratoires ont participé à cette intercomparaison de mesure du tritium dans les eaux de l'environnement 2016. La concentration de tritium des échantillons se situait entre 7 et 30 Bq/l alors que le niveau naturel des eaux de surface est de l'ordre de 1 Bq/l. Mais étant donné la faible radiotoxicité du tritium, ceci représente de faibles niveaux de contamination.

Les résultats sont assez satisfaisants. Tous les participants ont pu détecter le tritium dans les échantillons, même le moins actif. L'accord des valeurs des participants entre eux et l'accord avec la valeur de référence peuvent être qualifiés de bons en tenant compte du fait que plusieurs laboratoires n'étaient pas préparés spécifiquement pour des mesures de bas niveau.

L'un des participants doit cependant améliorer sa procédure de mesure car les résultats des 3 échantillons étaient nettement sous-estimés. Dans 3 autres cas, le résultat est assorti d'un avertissement afin qu'un réexamen de la méthode ou des incertitudes soit effectué.

Les résultats de l'analyse par spectrométrie de masse, qui est appliquée habituellement pour les niveaux de concentration bien plus faibles et dont les performances sont meilleures, confirment les valeurs de la scintillation liquide.

Remerciements

Les organisateurs remercient les participants de leur intérêt à cette première intercomparaison de tritium et pour le soin qu'ils ont apporté au bon déroulement de cette campagne de mesure.

Références

- [1] IARMA ETRIT-PT-2015, IARMA Environmental Radioactivity Proficiency Test on the Determination of Tritium in Water, IARMA Limited October 2015.
- [2] Urs Beyerle et al., *A Mass Spectrometric System for the Analysis of Noble Gases and Tritium from Water Samples*, Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 2042-2050 .