



énergie atomique
énergies alternatives



L'analyse radiochimique au service de la connaissance des combustibles





énergie atomique
énergies alternatives

- **Généralités sur la radiochimie appliquée au cycle du combustible**
- **Les analyses radiochimiques : diversité des techniques de mesure**



- **Combustible nucléaire: exemples d'analyses radiochimiques mises en œuvre au LARC**





énergie atomique
énergies alternatives

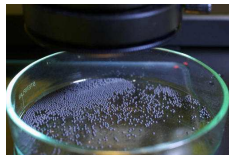
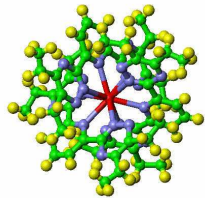
Radiochimie : définition

DEC/SA3C/LARC

Étude des propriétés physico-chimiques des radioéléments et des aspects chimiques des transmutations et des réactions nucléaires (Larousse)



Radiochimie : si définition prise au sens large, de nombreux métiers et applications

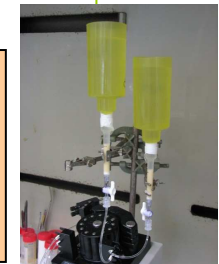


➤ **Chimie fondamentale** (détermination des constantes réactionnelles, des caractéristiques nucléaires, paramètres d'influences réactionnels, étude de la radiolyse....)

➤ **Radiochimie à l'échelle du procédé: cycle du combustible**
(traitement minier, chimie avant enrichissement, retraitement avec séparation et séparation poussée, chimie des actinides en sels fondus)

➤ **Chimie du combustible nucléaire:** étude des différents composés destinés à être utilisés en réacteur

➤ **Analyse de radionucléides ou analyse chimique d'échantillons radioactifs :** caractérisation chimique et radiochimique d'un échantillon (combustible, déchet, effluent, prélèvement biologique et environnementaux...) par différentes techniques



Une demande d'analyse doit comporter plusieurs informations essentielles et nécessaires au choix d'un protocole analytique:

- Le mesurande (paramètre à mesurer: concentration, activité)
- La nature de l'échantillon (matrice, dangerosité)
- La quantité disponible d'échantillon
- La limite de détection souhaitée
- La précision de la mesure



Spectrométrie γ GeHp

Compteur scintillation liquide



Chambre de mesure α

L'analyste choisit ensuite parmi les moyens dont il dispose:

- La mesure **nucléaire** (spectrométries α , β , γ , X)
- La mesure **élémentaire** (ICP-AES, absorption atomique, ICP-MS, fluorescence X)
- La mesure **isotopique** (spectrométrie de masse)
- La **spéciation** élémentaire (exemple : chrome VI)
- La mesure **ionique** (chromatographie, électrodes spécifiques....)

ICP-AES



(MC) ICP-MS

Chromatographie ionique





énergie atomique
énergies alternatives

Les analyses radiochimiques

DEC/SA3C/LARC

Développement analytique: mesure d'un radionucléide spécifique dans une matrice définie (mesure nucléaire ou spectrométrie de masse)																			
1 H															2 He				
3 Li	4 Be													5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg													13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
55 Cs	56 Ba	<i>Ln</i>	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
87 Fr	88 Ra	<i>An</i>	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun										

LANTHANIDES	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
ACTINIDES	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

NOYAUX LOURDS
 PRODUITS DE FISSION
 PRODUITS D'ACTIVATION
 PRODUITS DE FISSION ET D'ACTIVATION

**Eléments présents
dans le combustible
irradié**



**Difficultés supplémentaires si échantillon solide: quelle minéralisation ??
ne pas perdre les éléments à mesurer lors de la minéralisation**



énergie atomique
énergies alternatives

Analyse du ^{59}Ni , ^{93}Mo et ^{94}Nb dans du combustible irradié



Spectrométrie X GeHp

Spectrométrie γ GeHp

Produits d'Activation d'Impuretés (PAI)

Données d'entrée :

Activité β - γ totale $6,5 \cdot 10^{10}$ Bq/g.

Estimation à partir du code CESAR (version 4.32) :

^{59}Ni # 8000 Bq/g. d 'U, ^{93}Mo # 4500 Bq/g. d 'U,

^{94}Nb # 900 Bq/g. d 'U

Identification des principales difficultés :

Facteur de décontamination des solutions $\gg 10^7 - 10^8$

Contamination des gaines en ^{59}Ni : $> 1\,000$ Bq/cm²



Opérations dans COMIR (caisson blindé) :

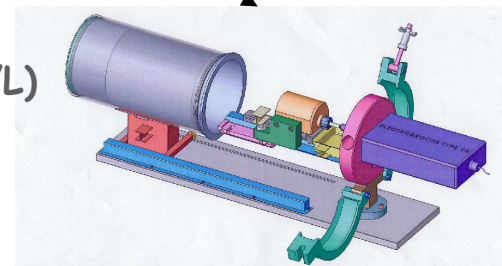
1. Carottage (extrusion mécanique sans toucher la gaine)

2. Mise en solution

-Dissolutions HNO_3 pour voie Nickel ([U] # 300 g/L)

-Dissolution HNO_3 / HF pour voie Mo et Nb
([U] # 300 g/L)

3. Séparations chimiques





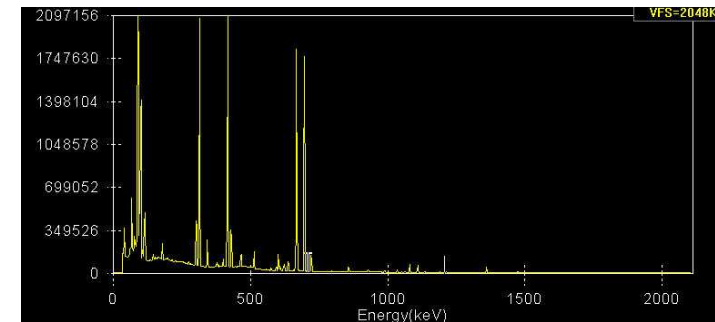
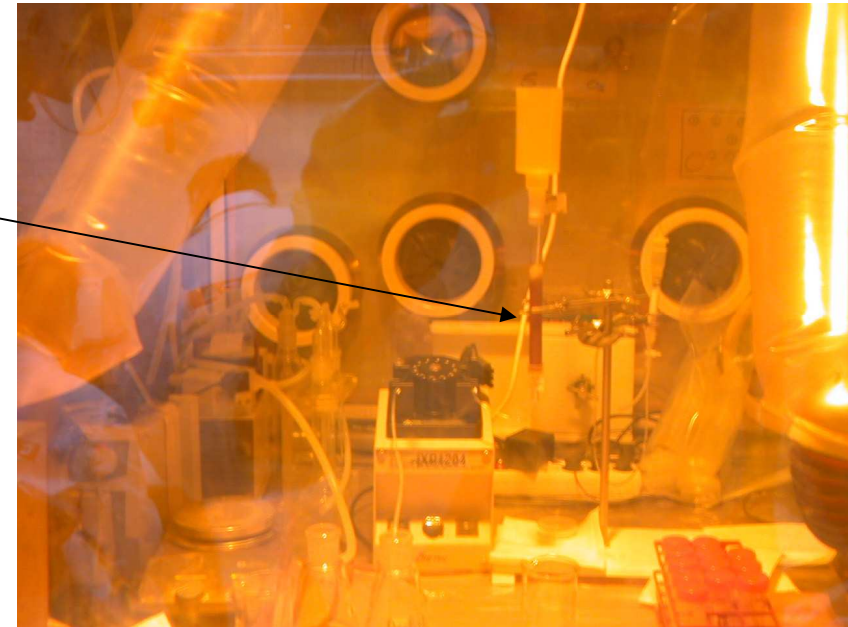
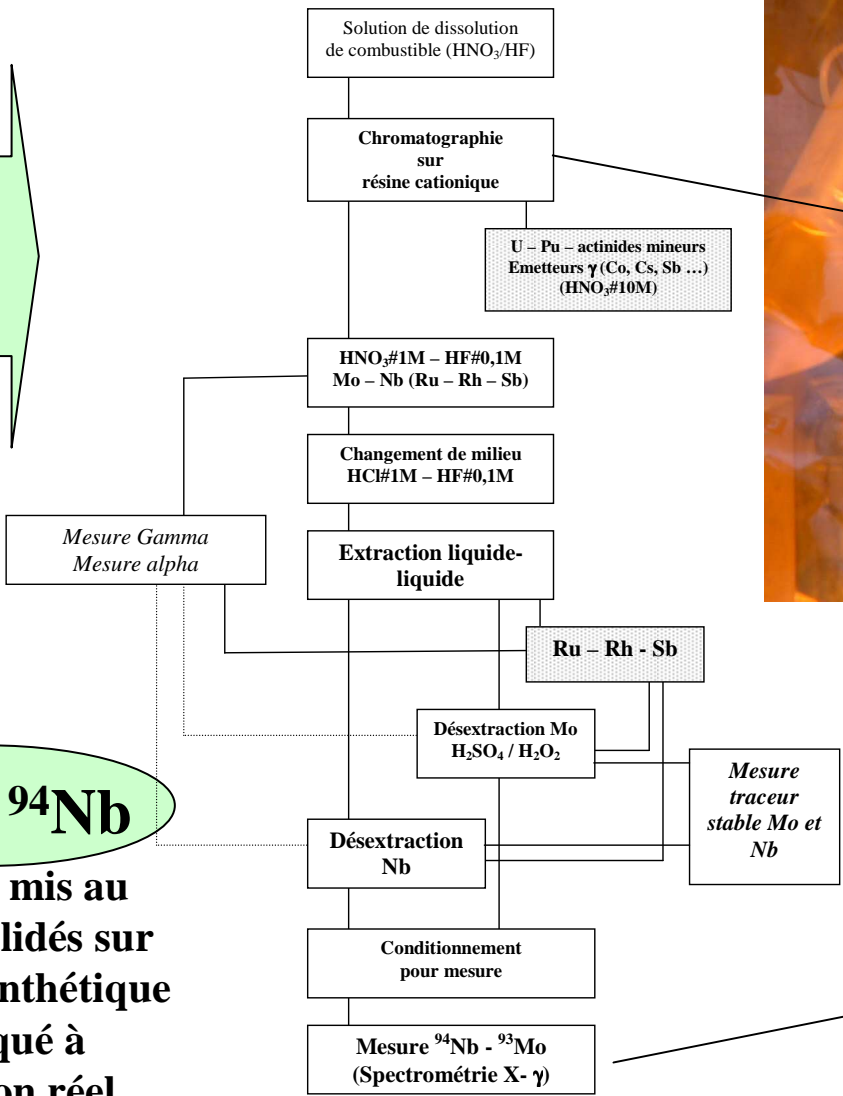
énergie atomique
énergies alternatives

Analyses radiochimiques sur combustible irradié

DEC/SA3C/LARC

^{59}Ni
 $^{93}\text{Mo} - ^{94}\text{Nb}$

Protocoles mis au point et validés sur matrice synthétique puis appliqué à l'échantillon réel



Spectre γ pour mesure ^{94}Nb



énergie atomique
énergies alternatives

Qualification des oxydes d'uranium utilisés pour la fabrication des combustibles nucléaires :

- Isotopie U : ICP-MS (mesure directe)
- Impuretés : séparation chimique de l'U / ICP-AES, ICP-MS

Exemple 1: Dosage des impuretés dans l' uranium



Développer une méthode de dosage des impuretés qui

- ne génère pas de déchets analytiques sans filière d'évacuation (solvants organiques contaminés en U)
- permet de répondre aux **spécifications**.

👉 **Extraction sur support chromatographique**

	ppm /U
Al	< 20
B	< 0,2
Ca	-
Cd	< 0,3
Co	-
Cr	< 20
Cu	< 20
Fe	< 20
Li	-
Mg	-
Mn	< 20
Mo	< 20
Na	-
Ni	< 20
Si	< 20
Ti	< 5
V	-
Zn	< 20

Stratégie analytique

1. Pour la technique de mesure choisie, déterminer les **performances** (LD, LQ) pour les éléments d'intérêt et les **interférences** spectrales et non spectrales induites par l'uranium
2. Mettre au point la méthode de **séparation** chromatographique
3. **Valider** la méthode sur des matériaux de référence



énergie atomique
énergies alternatives

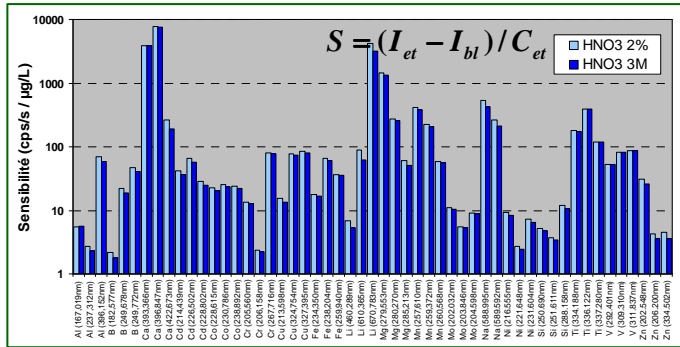
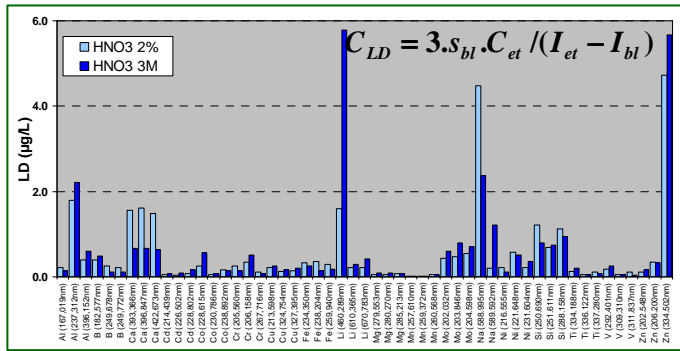
Impuretés dans l'uranium

DEC/SA3C/LARC

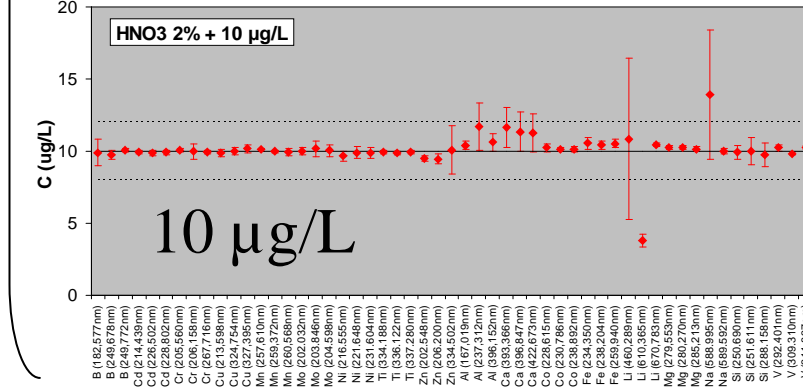
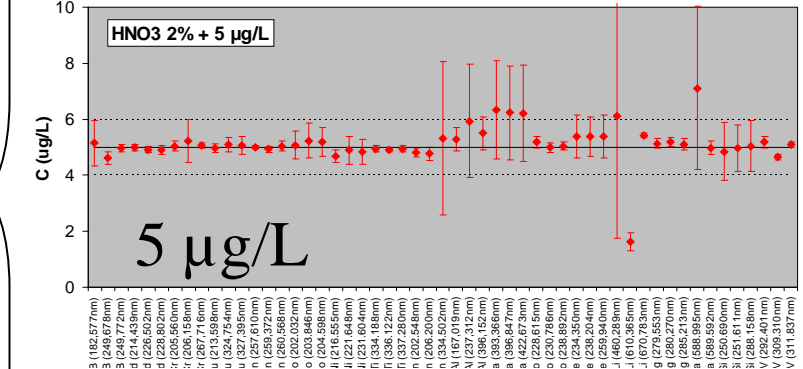
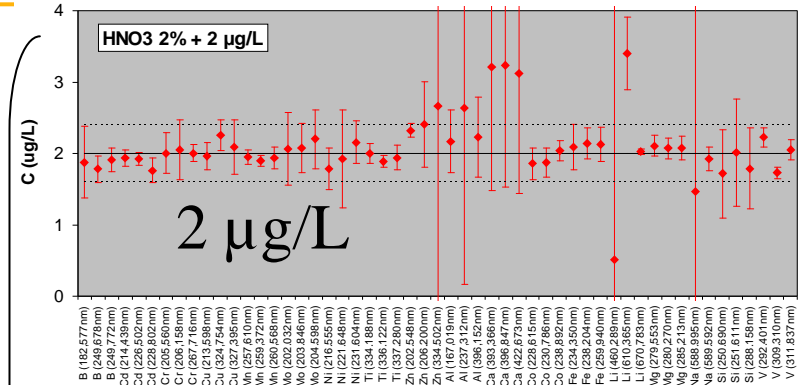
Technique choisie : ICP-AES (multiélémentaire)



Limite de détection



Limite de quantification



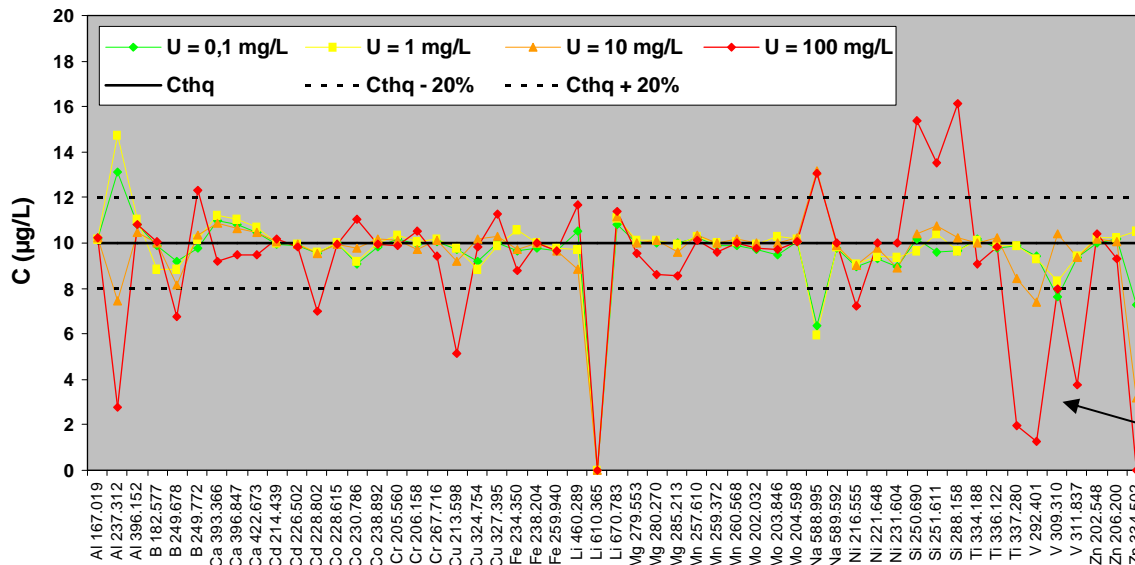
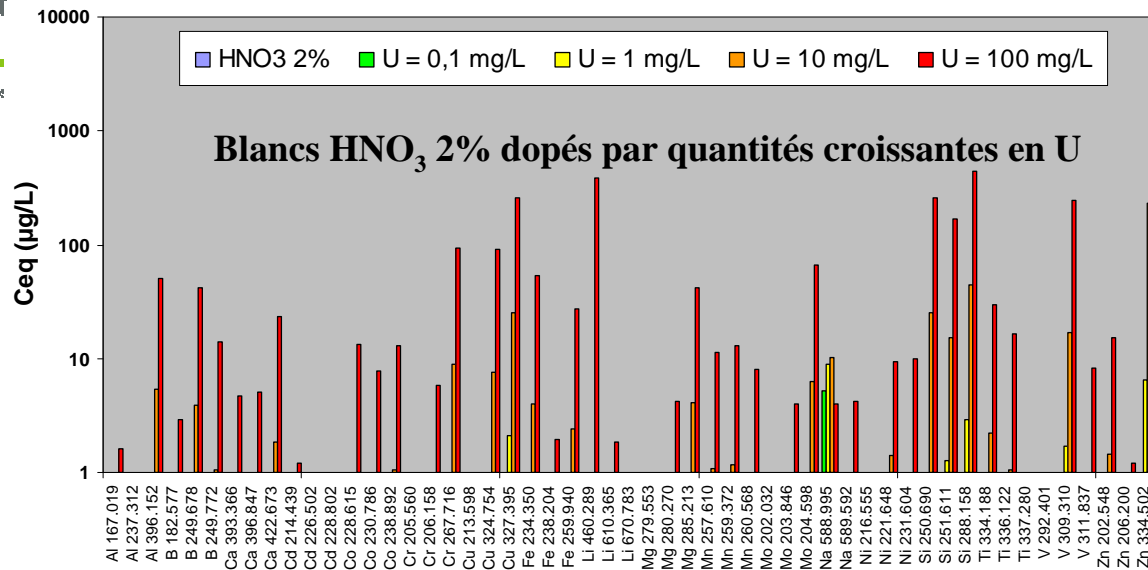


énergie atomique
énergies alternatives

Interférences spectrales + effet de matrice

Impuretés dans l'uranium

DEC/SA3C/LARC



➔ nécessité
d'éliminer la
matrice
(U < 10 mg/L)

➔ séparation
chimique par
chromatographie
d'extraction

Solutions à 10 µg/L dopées
par quantités croissantes en
U Etalonnage en milieu
HNO₃ 2% (interf. spectrales
corrigées)



énergie atomique
énergies alternatives

Impuretés dans l'uranium

DEC/SA3C/LARC

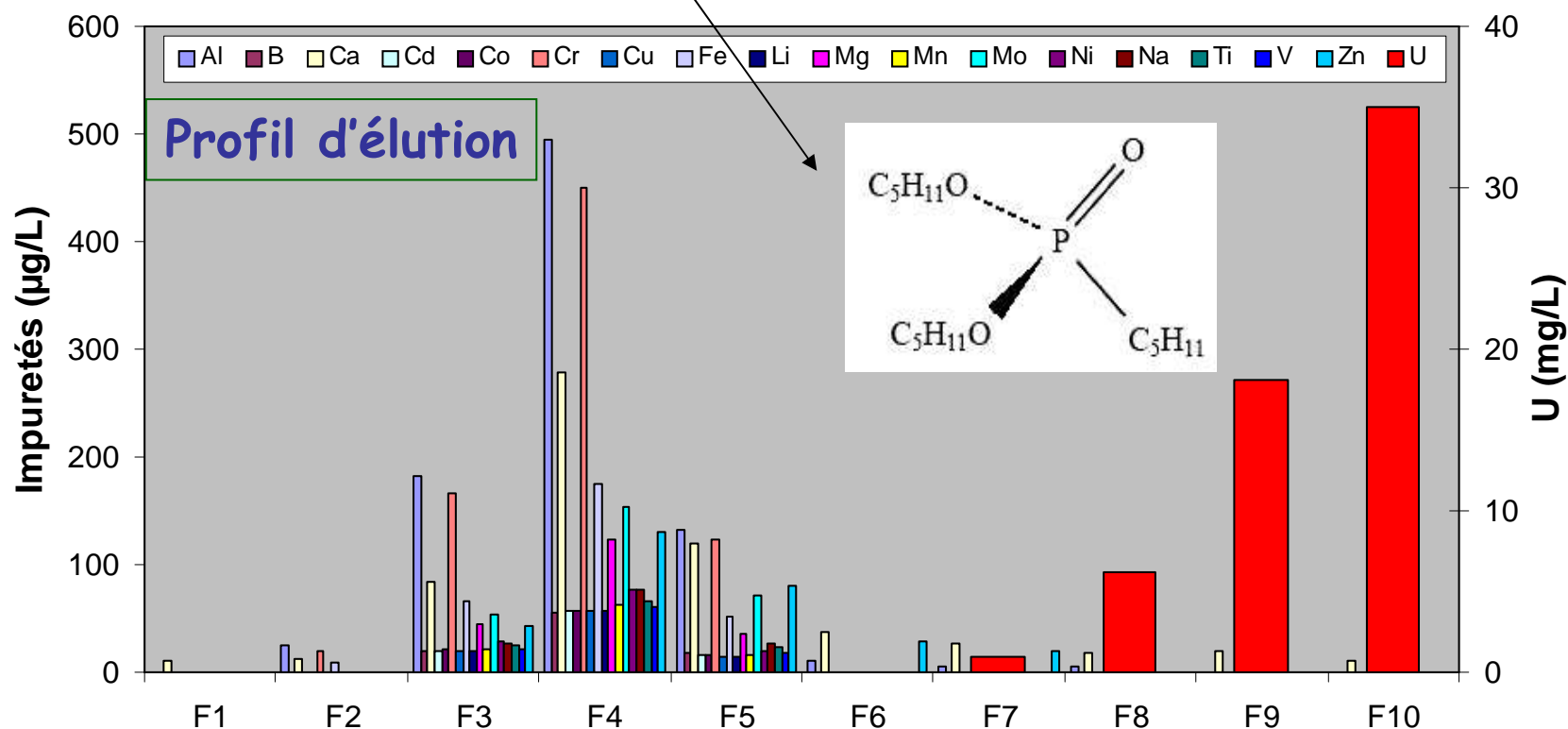
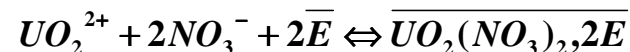
Séparation chimique

Solution échantillon à ~ 260 g/L U + impuretés (200 µg/L)

Résine U-TEVA (RIS: Résine Imprégnée par Solvant)

Dipentoxy pentylphosphonate DP(PP)

Diamyl amyolphosphonate DAAP





énergie atomique
énergies alternatives

Impuretés dans l'uranium

DEC/SA3C/LARC

Valeur certifiée

Valeur mesurée

	C cert	B1	B2	B3	Moy
Al	22.7 ± 2.9	23.6	25.2	24.9	24.6
B	1.09 ± 0.12	1.02	0.96	0.98	0.99
Ca	12.4 ± 1.3	15.0	14.7	13.6	14.4
Cd	0.53 ± 0.09	0.42	0.45	0.45	0.44
Co	1.02 ± 0.11	0.87	0.93	0.93	0.91
Cr	9.37 ± 0.55	9.5	9.6	9.4	9.5
Cu	10.36 ± 0.77	8.7	8.9	8.7	8.7
Fe	54.84 ± 1.88	52.5	53.2	52.0	52.6
Li	2.11 ± 0.39	1.7	1.9	1.8	1.8
Mg	5.75 ± 0.77	5.3	5.6	5.4	5.5
Mn	4.66 ± 0.37	4.5	4.8	4.7	4.7
Mo	4.88 ± 0.49	4.4	4.7	4.6	4.6
Na	nc	3.5	3.5	3.3	3.4
Ni	18.19 ± 1.10	17.6	18.0	17.6	17.7
Si	28.6 ± 5.1	18.8	18.8	18.4	18.7
Ti	5.09 ± 0.64	4.7	5.0	4.9	4.8
V	4.55 ± 0.33	4.5	4.7	4.6	4.6
Zn	9.55 ± 2.58	9.1	9.7	9.3	9.4

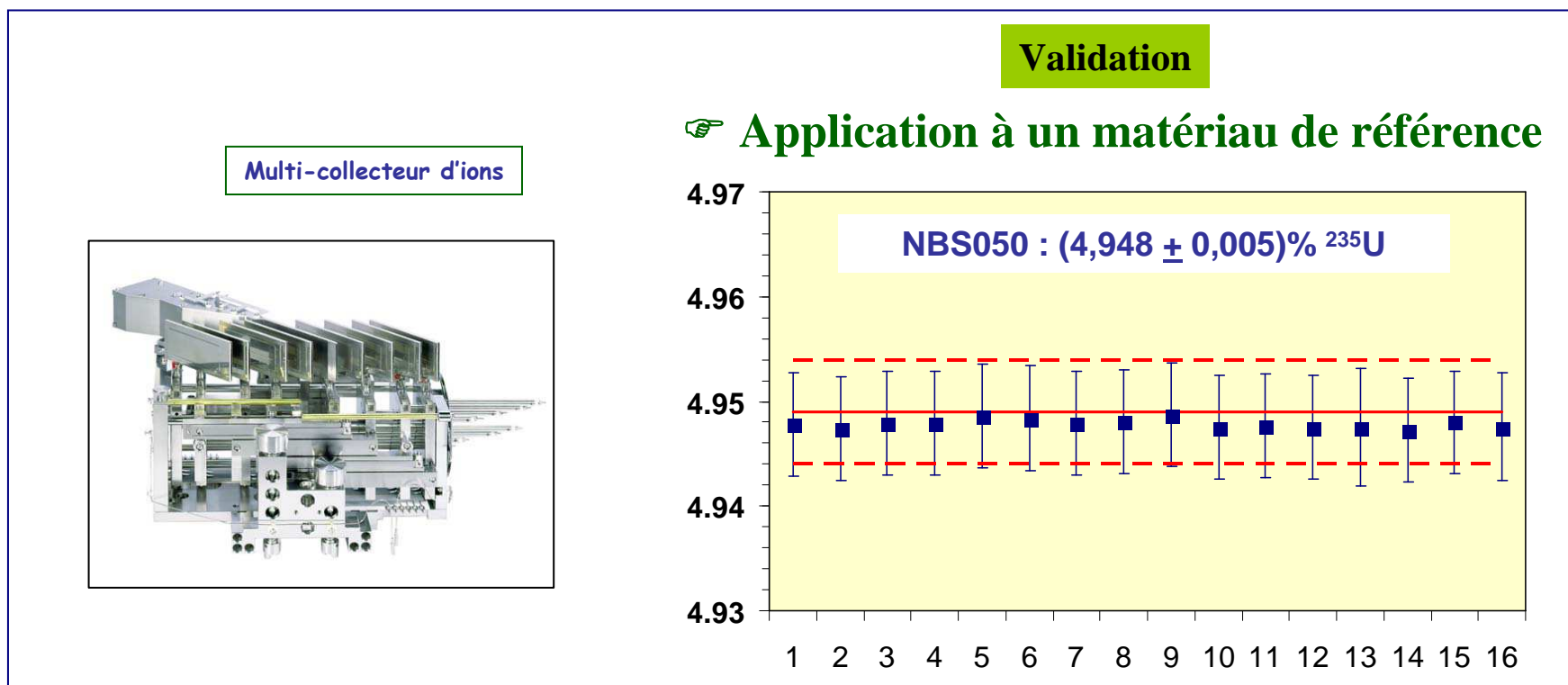
Validation de la méthode sur matériau de référence

Oxydes d'uranium U_3O_8 – Cetama
(**AGARIC** < 45 mg/kg U, **BOLET** :
245 mg/kg U)
Matériaux certifiés en impuretés (30
éléments)

- ✓ Mise au point d'une méthode qui **répond aux spécifications** de pureté exigées pour les combustibles nucléaires et qui ne produit pas de déchets analytiques difficiles à gérer.
- ✓ **Validation** de la méthode qui permet d'apporter aux demandeurs les éléments attestant de la fiabilité des résultats obtenus.

Exemple 2: Isotopie de combustible vierge

☞ *Détermination précise de la composition isotopique en uranium (enrichissement en ^{235}U , isotopes mineurs ^{234}U , ^{236}U) par ICP-MS MC*



Intérêt de la détermination des RNVL (RadioNucléides à Vie Longue)

⁹³Zr - ¹³⁵Cs - ¹⁰⁷Pd - ⁷⁹Se - ¹²⁶Sn - (^{93m}Nb) - ⁹³Mo - ⁹⁴Nb - ³⁶Cl - (⁶³Ni) - ⁵⁹Ni

➤ Meilleure caractérisation du déchet en terme de RNVL pénalisants (vis à vis des exigences de stockage)



Tronçon de gaine Zircaloy (COQUE)

Difficulté ⇒ mesure directe par interrogation impossible:

- Activités spécifiques faibles + rayonnements difficiles à mesurer (β et X)

Activités attendues <<<< activité totale matrice

Nécessité d'extraire spécifiquement les RN de la matrice

Procédures d'extraction chimique spécifiques + techniques de mesure optimisées et performantes

MATRICE INITIALE:

HNO₃/HF

[Zr] ~ 25 g.L⁻¹

[Sn] ~ 350 mg.L⁻¹

γ ~ 1 GBq.L⁻¹

α ~ 5 MBq.L⁻¹

^{93m}Nb ⚡ T_{1/2} 16,12 a (PA Nb et descendant de ⁹³Zr)

⁹⁴Nb ⚡ T_{1/2} 2,0 x 10⁴ a (PA Nb)

⁹³Mo ⚡ T_{1/2} 4,0 x 10³ a (PA Mo)

³⁶Cl ⚡ T_{1/2} 3,0 x 10⁶ a (PA Cl)

⁵⁹Ni ⚡ T_{1/2} 7,6 x 10⁴ a (PA Ni)

⁷⁹Se ⚡ T_{1/2} 3,56 x 10⁵ a (PF)

⁹³Zr ⚡ T_{1/2} 1,53 x 10⁶ a (Zr PA, PF)

¹⁰⁷Pd ⚡ T_{1/2} 6,5 x 10⁶ a (PF)

¹²⁶Sn ⚡ T_{1/2} 2,32 x 10⁵ a (PF)

¹³⁵Cs ⚡ T_{1/2} 2,3 x 10⁶ a (PF)

β

γ

X

Choix de mesures radiométriques

ICP MS

Choix de mesures massiques

Echantillon (300 μl), HNO_3/HF + traceurs Cs, Pd

chromatographie d'extraction TBP



Zr (+ Sn)

Étape répétée deux fois

HNO_3

Nb, Cs, Pd, Ba, Ag

$\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Ba



Pd



HCl

HNO_3

Cs

Chromatographie anionique

Rendement chimique ~ 70 %

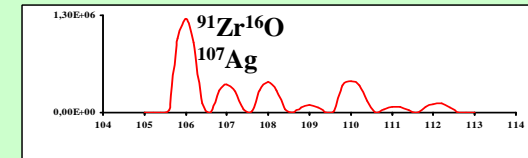
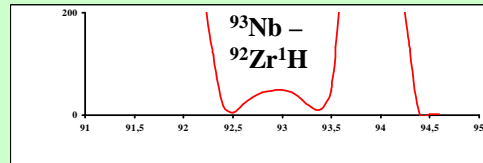
Pd

effluent Rendement chimique ~ 60 %

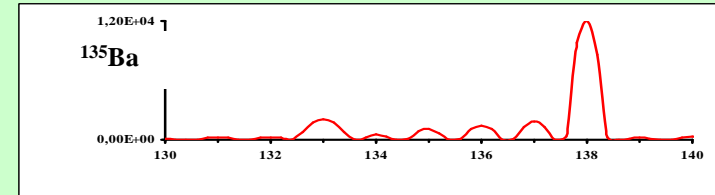
Mesures Cs et Pd par ETV-ICP/MS



SEPARATIONS NECESSAIRES: Zr/Nb_2 Pd/Ag;Zr Cs/Ba-Sn

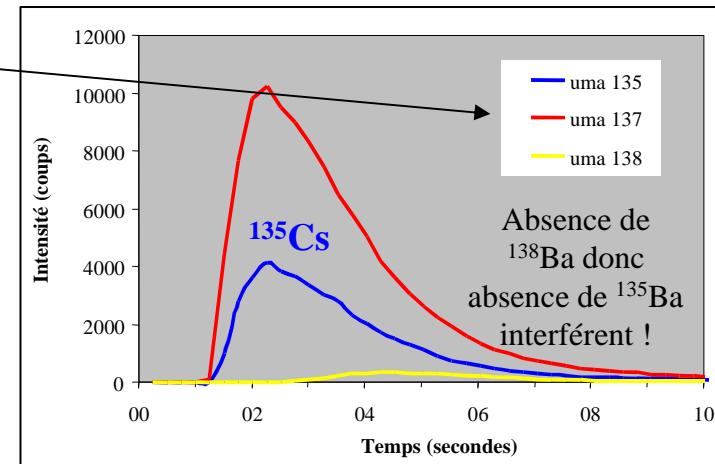


Spectre des masses 93/107/135 pour du zircaloy non activé



Mesure Cs par ETV-ICP/MS

^{137}Cs : $2,8 \cdot 10^7 \text{ Bq/g Zr}$ soit $8,8 \mu\text{g/g Zr}$



Limite de détection $^{135}\text{Cs} \sim 70 \text{ ng/g Zr}$ (# 0.3 ng/PE)



énergie atomique
énergies alternatives

Conclusions concernant les analyses radiochimiques

- Elles sont le plus souvent « destructives » pour les échantillons
- Elles nécessitent la plupart du temps une/des séparations chimiques des éléments à mesurer
- Elles ne sont « opérationnelles » qu'après de multiples étapes de définition, mise au point, qualification et validation de méthode.

☞ **Ne correspondent quasiment jamais à un processus unique de mesure**

Exemples d'applications:

- le **suivi de procédé** industriel, en complément des suivis en ligne,
- le **suivi environnemental**,
- Etude de **comportement** des colis de **déchets radioactifs**
- **R&D** liée au **combustible** (exemple: **validation** des codes de calcul fournissant un inventaire élément/isotope après irradiation par confrontation valeurs expérimentales/valeurs calculées, réduction des **incertitudes**)

➤ Elles viennent généralement en complément des caractérisations μ structurales (voir exposé I. Aubrun) et analyses sur solide, mieux adaptées aux études de comportement « local » des éléments ou radionucléides.