



**HAL**  
open science

## Détermination du $^{93}\text{Zr}$ dans les effluents radioactifs

C. Gautier, J. P. Degros, M. Coppo, P. Fichet, F. Goutelard

► **To cite this version:**

C. Gautier, J. P. Degros, M. Coppo, P. Fichet, F. Goutelard. Détermination du  $^{93}\text{Zr}$  dans les effluents radioactifs. XIVes Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie, Sep 2014, Orsay, France. cea-02948225

**HAL Id: cea-02948225**

**<https://cea.hal.science/cea-02948225>**

Submitted on 24 Sep 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Détermination du <sup>93</sup>Zr dans les effluents radioactifs

C. Gautier, J.P. Degros, M. Coppo, P. Fichet et F. Goutelard

Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives, CEA Saclay, CEA/DEN/DANS/DPC/SEARS/LASE, Laboratoire d'Analyse en Soutien aux Exploitants, Bâtiment 459, PC 171, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, FRANCE, [celine.gautier@cea.fr](mailto:celine.gautier@cea.fr)



## Contexte

L'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs (ANDRA) est chargée de la gestion à long terme des déchets radioactifs produits en France. Ainsi, les producteurs de déchets doivent respecter les spécifications d'acceptation des colis radioactifs relatives aux centres de stockage de l'ANDRA [1]. A titre d'exemple, pour le centre de l'Aube, la Limite Maximale d'Acceptabilité (LMA) est de  $1,8 \times 10^4$  Bq.g<sup>-1</sup> pour le <sup>93</sup>Zr alors que son seuil de déclaration est de 10<sup>-2</sup> Bq.g<sup>-1</sup>. Le <sup>93</sup>Zr est un radionucléide à vie longue (demi-vie de  $1,5 \times 10^6$  ans) issu de la fission de l'<sup>235</sup>U et de l'activation du <sup>92</sup>Zr [2]. Etant donné son activité spécifique ( $9,3 \times 10^7$  Bq.g<sup>-1</sup>), cet isotope du Zr peut être mesuré par ICP-MS Q après radiochimie.

## Méthode 1 : détermination du <sup>93</sup>Zr dans des solutions de produits de fission

**Matrice étudiée**  
Solution composée d'actinides et de produits de fission en milieu HNO<sub>3</sub> 1M + HF 1M

**Interférents de mesure**  
Interférents isobariques à la masse 93 : <sup>93</sup>Mo et <sup>93m</sup>Nb ⇒ nécessité de les éliminer

**Description de la méthode 1 basée sur l'extractant \*BPHA**

```

graph TD
    A[Echantillon] --> B[Co-précipitation de BaZrF6(s) avec Ba3AlF62(s)]
    B --> C[Dissolution du précipité avec HCl 2M concentré]
    C --> D[Extraction du 93mNb et du 93Mo avec 1% *BPHA dans CHCl3]
    D --> E[Extraction du 93Zr avec 5% cupferron dans CHCl3]
    E --> F[Extraction retour du 93Zr en milieu HNO3 6M]
    F --> G[Co-précipitation avec AlOH3 puis dissolution en milieu HCl 4M + H2C2O4 0,15M]
    G --> H[Extraction du 93mNb et du 93Mo avec 1% BPHA dans CHCl3]
    H --> I[Destruction de H2C2O4 avec KMnO4, réacidification avec HCl 6M]
    I --> J[Extraction du 93Zr avec 1% BPHA dans CHCl3]
    J --> K[Extraction retour du 93Zr avec H2C2O4 0,15M]
    K --> L[ICP-AES Mesure Zr total ⇒ Rendement]
    K --> M[ICP-MS Q Mesure 93Zr ⇒ Activité, Bq.g-1]
    
```

Décontamination préalable

Purifications additionnelles : 2 cycles d'extraction répétés

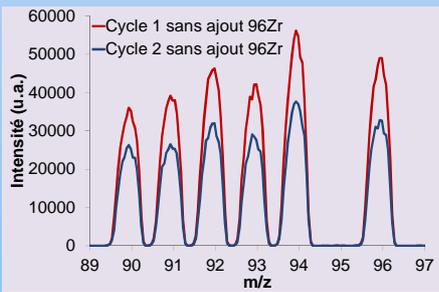
Mesure

\*BPHA : N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine




⇒ ICP-AES (Activa, Jobin Yvon)  
⇒ Rendement radiochimique ~ 60%

⇒ ICP-MS Q (Elan DRCe, Perkin Elmer)



Stabilité du ratio <sup>93</sup>Zr/<sup>96</sup>Zr entre les 2 cycles d'extraction ⇒ validation de la décontamination complète en <sup>93</sup>Mo et <sup>93m</sup>Nb

Spectre de masse du Zr obtenu en ICP-MS après application de la méthode 1

## Méthode 2 : détermination du <sup>93</sup>Zr relâché dans des eaux interstitielles après lixiviation

**Matrice étudiée**  
~ 1mL de solution obtenue après lixiviation d'un combustible nucléaire type UZr par les eaux interstitielles du site de Bure

**Interférents de mesure**  
Pas d'interférents isobariques à la masse 93  
Matrice chargée en alcalins et en alcalino-terreux (Na ~ 1 g/L) ⇒ nécessité de les éliminer pour limiter les effets de matrice en ICP-MS Q

**Description de la méthode 2 basée sur l'extractant \*\*TODGA**

```

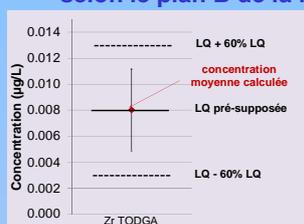
graph TD
    A[Echantillon avec ajout du traceur 96Zr] --> B[Résine d'extraction chromatographique **TODGA]
    B --> C[Elimination des alcalins et des alcalino-terreux avec HNO3 3M et 11M]
    C --> D[Elution du 93Zr en milieu HNO3 0,5M + HF 0,2M]
    D --> E[ICP-MS Q Mesure 96Zr ⇒ Rendement]
    D --> F[ICP-MS Q Mesure 93Zr ⇒ Activité, Bq.g-1]
    
```

Purification

Mesure

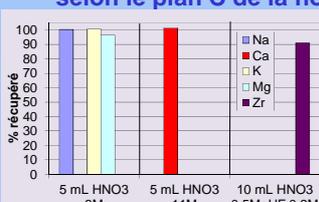
\*\*TODGA : N,N,N',N'-tetra-n-octyldiglycolamide

**Détermination de la limite de quantification (LQ) selon le plan B de la norme NF T90-210 [3]**



⇒ LQ validée : 0,008 µg/L après séparation sur résine TODGA

**Détermination du rendement de récupération selon le plan C de la norme NF T90-210 [3]**



⇒ Rendement radiochimique ~ 100%

## Conclusions et perspectives

Deux méthodes radiochimiques ont été développées en vue de la détermination du <sup>93</sup>Zr dans des effluents radioactifs. Le premier protocole basé sur l'extractant BPHA a été mis au point en vue de l'analyse du <sup>93</sup>Zr dans des solutions de produits de fission issues de combustibles nucléaires [3]. Le second protocole basé sur l'extractant TODGA est dédié à la mesure du <sup>93</sup>Zr dans des eaux interstitielles chargées en alcalins et en alcalino-terreux [4]. Comme aucune méthode normalisée et aucun étalon ne sont disponibles pour la mesure du <sup>93</sup>Zr, une attention particulière a été portée sur la validation des protocoles mis au point. Ces deux méthodes permettent d'atteindre des facteurs de décontamination > 1000 vis-à-vis des interférents.

[1] ANDRA, Spécifications d'acceptation des colis de déchets radioactifs au centre de l'Aube - Spécification technique générale, ACO.SP.ASRE.99.001 indice B, 2008.  
 [2] P. Cassette et al., *Applied Radiation and Isotopes*, **68** (2010) 122-130.  
 [3] F. Chartier et al., *International Journal of Mass Spectrometry*, **270** (2008) 127-133.  
 [4] C. Gautier et al., *Talanta*, **106** (2013) 1-7.