

AUCHAPT J.-M.

TRET J. -

Dosage des produits de fission dans les effluents de traitement des combustibles irradiés. (Electrophorèse).-
Commissariat à l'énergie atomique, Centre de production de plutonium de Marcoule (Gard), 1966.-
27 cm, 16 p., fig.

CEA- R 3095 - AUCHAPT Jacqueline-Marguerite, TRET Joël

DOSAGE DES PRODUITS DE FISSION DANS LES EFFLUENTS
DE TRAITEMENT DES COMBUSTIBLES IRRADIES (Electrophorèse)

Sommaire. - Cette méthode de dosage concerne les produits de fission présents dans les effluents de traitement des combustibles irradiés refroidis :

- Sr, Cs, Ce, Y, Ru en analyse quantitative
- Zr, Nb en analyse qualitative

Elle comporte une électrophorèse sur bande de papier de un mètre de longueur suivie d'un dépouillement entre deux compteurs Geiger sans fenêtre.

Pour une activité de 10^{-2} μ Ci d'un cation quelconque dans une tache de 10 μ l l'erreur standard σ est de 3 à 4 pour cent. L'analyse complète demande environ 5 heures.

1966

23 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R 3095 - AUCHAPT Jacqueline-Marguerite, TRET Joël

FISSION PRODUCT DETERMINATION IN IRRADIATED FUEL
PROCESSING WASTE (Electrophoresis)

Summary. - This dosage method concerns fission products present in the waste produced from the processing of cooled irradiated fuels.

- Sr, Cs, Ce, Y, Ru by quantitative analysis
- Zr, Nb by qualitative analysis

It includes electrophoresis on paper strips one meter long which is then analysed between two window-less Geiger counters.

For an activity of 10^{-2} μ Ci of any cation in a 10 μ l spot, the standard error σ is 3 to 4 per cent. A complete analysis lasts about 5 hrs.

1966

23 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

**DOSAGE DES PRODUITS DE FISSION
DANS LES EFFLUENTS
DE TRAITEMENT DES COMBUSTIBLES IRRADIÉS
(Electrophorèse)**

par

Jacqueline-Marguerite AUCHAPT, Joël TRET

Rapport C E A - R 3095

Centre de Production de Plutonium de Marcoule
Services d'Extraction du Plutonium

DOSAGE DES PRODUITS DE FISSION
DANS LES EFFLUENTS DE TRAITEMENT DES COMBUSTIBLES IRRADIES
(Electrophorèse)

par

Jacqueline-Marguerite AUCHAPT, Joël TRET

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.

TABLE DES MATIERES

- I - Sommaire
- II - Principe de la méthode
- III - Domaine d'application
- IV - Matériel et conditions opératoires 1. pour l'analyse
2. pour le dépouillement
- V - Résultats
- VI - Précision

DOSAGE DES PRODUITS DE FISSION DANS LES EFFLUENTS DE TRAITEMENT DES COMBUSTIBLES IRRADIES (Electrophorèse)

I-SOMMAIRE

La méthode présentée permet d'obtenir sur une bande de papier de 1 mètre de longueur les taches séparées de 9 produits de fission différents, ainsi éventuellement que de l'uranium et du plutonium.

L'électrophorèse est réalisée sur un support réfrigéré, avec de l'acide lactique comme électrolyte d'imprégnation de bande. Les électrodes sont posées directement sur le papier, ce qui donne de meilleurs résultats et permet d'éviter les inconvénients des jonctions liquides par électrolytes annexes.

Le dépouillement est fait par comptage de la bande entre deux compteurs Geiger sans fenêtre à courant gazeux.

Dans le cas d'une activité de quelques 10^{-2} μCi par cation dans la tache, la précision statistique donne une erreur standard σ de 3 à 4 %.

La durée d'une analyse est d'environ 2 heures de préparation, électrophorèse, séchage, puis 3 heures de comptage automatique.

Le domaine d'application de la méthode est de $2 \cdot 10^{-2}$ à $20 \mu\text{Ci/ml}$ de chaque radioélément à séparer dans la solution initiale.

II-PRINCIPE DE LA METHODE

Nous rappelons pour mémoire que l'électrophorèse, ou électrochromatographie, est constituée par l'électrolyse d'une goutte de solution déposée au milieu d'une bande de papier imprégnée de liquide conducteur, l'expérience étant stoppée avant que les ions les plus rapides aient atteint les extrémités de la bande, la vitesse de migration de chaque ion dépendant de sa mobilité dans le milieu considéré.

De nombreuses formules, encore discutées, cherchent à expliciter la mobilité des ions dans un milieu conducteur, qui dépend de la constante diélectrique du milieu, de son coefficient de viscosité, et du potentiel électrocinétique de la particule chargée. Ce dernier fait intervenir la double couche électrique autour d'une particule. Notre but n'étant que de mettre au point une méthode d'analyse des produits de fission, nous considérerons simplement que les paramètres invariables, entrant en jeu pour déterminer la vitesse des ions, sont leur charge et leur masse et que les paramètres variables, sur lesquels nous pouvons jouer, sont la conductibilité de l'électrolyte support (composition - concentration - température d'utilisation) et le champ électrique appliqué.

En pratique, il nous suffit de connaître le rayon ionique d'un cation ou anion quelconque pour prévoir, toutes conditions égales par ailleurs, la place qu'il occupera par rapport à d'autres. Cette notion est très utile.

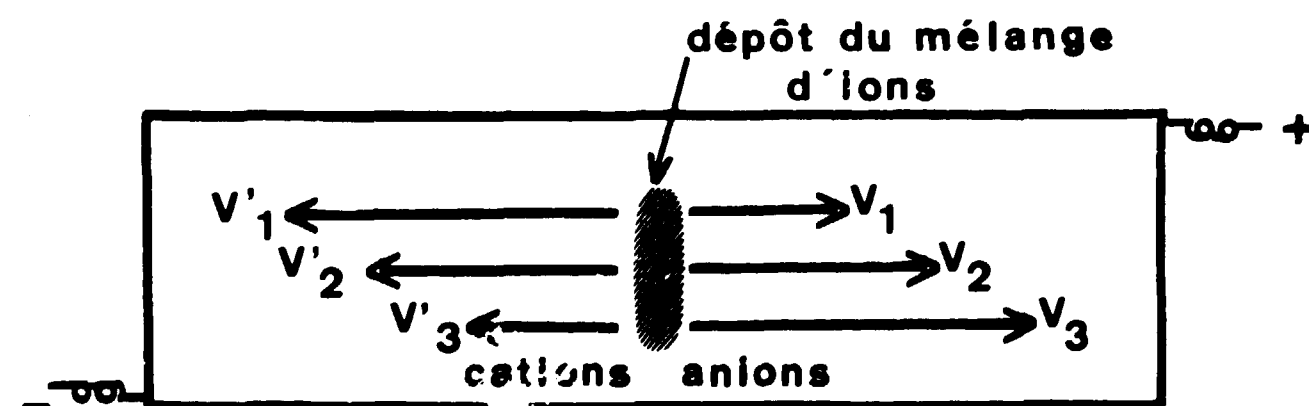


Fig. 1. Schéma de principe de la séparation des ions

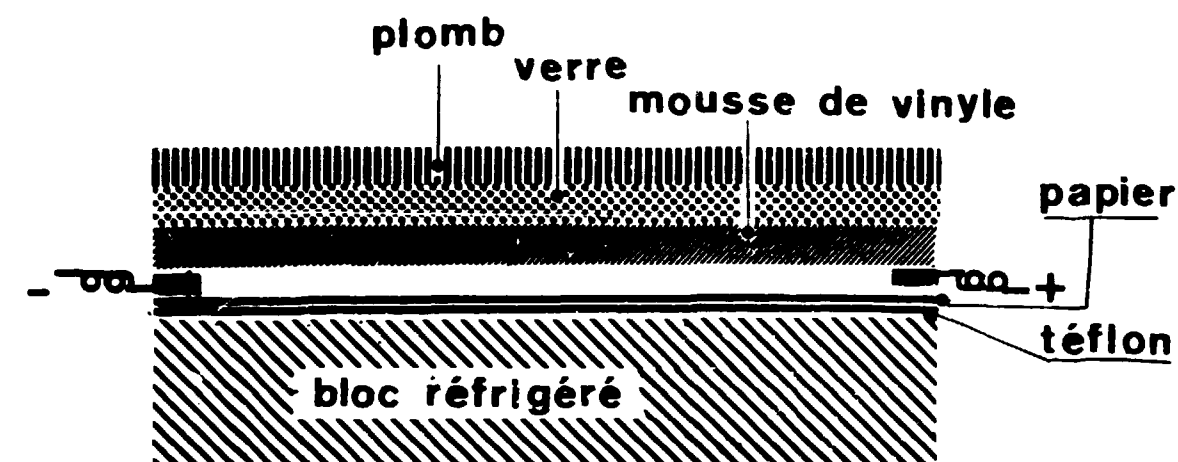


Fig. 2. Schéma de principe de l'appareillage

III - DOMAINE D'UTILISATION

Nous avons mis la méthode au point pour des solutions aqueuses de produits de fission qui travaillent au mieux lorsque l'activité de chacun des composants à isoler est comprise entre $2 \cdot 10^{-2}$ et $20 \mu\text{Ci/ml}$.

Les différents produits de fission sont :

Analyse quantitative	^{137}Cs
	$^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$
	^{144}Ce
	$^{90}\text{Y} + ^{91}\text{Y}$
	$^{103}\text{Ru} + ^{106}\text{Ru}$
	(^{125}Sb accessoirement, et ^{131}I)
Analyse qualitative	^{95}Zr
	^{95}Nb

Il est souhaitable que les solutions soient aussi peu chargées que possible en sels inactifs dont certains produisent des interférences se traduisant par des trainées.

Rappelons qu' $1 \mu\text{Ci/ml}$ de produit de fission correspond à 10^{-8} ou

10^{-12} mg/ml selon l'élément envisagé. L'influence de leurs isotopes stables accompagnant les radioéléments (par exemple le zirconium inactif 20 fois plus concentré que le ^{95}Zr ou le cérium inactif 4 fois plus concentré que le ^{144}Ce) se fait déjà sentir en provoquant un élargissement des taches et de légères trainées. Il en est de même d'éléments stables migrant à une vitesse voisine d'un radioélément (baryum inactif et strontium actif).

Il faut également que le milieu de la solution à analyser réponde à une condition impérative : ne pas complexer partiellement l'un des radioéléments. De ce fait il est impossible de déterminer avec précision le zirconium en milieu nitrique car cet acide complexe 70 à 80 % du zirconium [1] et donne des taches et des trainées enchevêtrées d'ions simples et complexes, anions et cations, dont on ne peut faire une évaluation sûre.

Théoriquement, dans ce cas, il faudrait changer de milieu et trouver un acide répondant aux conditions suivantes :

- ne pas, lui aussi, complexer partiellement l'un des radioéléments
- ne pas volatiliser le zirconium pendant le traitement
- ne pas oxyder et volatiliser le ruthénium pendant le traitement
- être compatible avec l'acide lactique d'imprégnation

Il est très difficile de réunir ces quatre conditions : le meilleur agent pour les cations, l'acide chlorhydrique, produit la volatilisation du zirconium même à température inférieure à 100°C de telle sorte que les premiers essais de séparation qualitative [3] réalisés dans ces conditions ont révélé des pertes de 80 % de Zr - Nb par sublimation (vérification a été faite par analyse de papiers filtres léchés par les fumées) et par contamination des creusets irréversible dans ces conditions. De toute façon en milieu chlorhydrique on a 20 à 30 % de zirconium libre et le reste complexé, cause possible des trainées que nous avons

toujours observées dans ce milieu, bien qu'elles soient moindres qu'en milieu nitrique.

L'acide perchlorique volatilise le ruthénium après oxydation. Les acides qui ne complexent pas du tout le zirconium (acétique, orthoborique, succinique, malonique) ne mettent pas convenablement les autres cations en solution, par contre l'acide fluorhydrique dilué qui le complexe totalement ainsi que le niobium [2], insolubilise le strontium et, ce qui est plus grave, produit, comme l'acide chlorhydrique, des pertes lors du traitement de la solution d'origine.

En tenant compte du fait que la méthode n'est que qualitative pour le zirconium-niobium, nous avons adopté la méthode chlorhydrique pour tous les autres ions et nous présenterons à part une méthode spécifique du zirconium-niobium.

Pour éviter de grandes pertes de temps et des contaminations intermédiaires dans la vaisselle nous opérons le changement de milieu de la solution à analyser sur la microprise d'essai (1 à 10 μl) après son dépôt sur le papier support.

IV - MATERIEL & CONDITIONS OPERATOIRES

1. POUR L'ANALYSE

1.1. Matériel

Les constructeurs offrent de nombreux modèles perfectionnés dont la taille varie de 30 à 100 cm. Il faut choisir la longueur en fonction du nombre d'éléments à séparer et de la distance minima à obtenir entre les deux éléments les plus rapprochés.

La présence d'un minimum de 7 éléments et la mobilité voisine de certains ions (Zr-Nb, émetteurs α , Ru) nous ont conduits à choisir l'une des plus longues cuves commercialisées, fabriquée par "Apelab" et offrant 1 mètre de longueur utile sur une largeur de 10 cm. Nous y avons introduit une variante fondamentale d'utilisation. Il est d'usage

dans la plupart des méthodes de faire tremper la bande support dans deux bacs contenant un ou deux électrolytes qui servent de jonction électrique entre les électrodes et la bande. Cette habitude introduit les inconvénients suivants : points de chauffe à la jonction papier - électrolyte, risque de flash, irrégularité de répartition du mouillage de la bande, introduction dans le circuit d'une résistance supplémentaire et dans le cas d'électrolytes anodique et cathodique différents mélange des électrolytes par capillarité aux extrémités de la bande, d'où modification des conditions de migration et irrégularités de séparation des ions.

Nous avons donc supprimé les électrolytes de jonction et appliqué les électrodes (lames de platine à 25 % d'iridium de 0,2 mm d'épaisseur et 5 mm de largeur) directement sur le papier.

La plaque supportant le papier est réfrigérée par un courant de fluide provenant d'un groupe frigorifique. Ainsi la réfrigération est efficace jusqu'à la jonction même de l'électrode et du papier.

La cuve est alimentée séparément par un redresseur donnant une tension maxima de 10 000 volts sous 200 mA. En pratique l'ensemble de l'appareillage supporte au plus 8 000 volts sous 40 mA dans les conditions où nous l'utilisons. (Figure 3)



Fig. 4. Essoreuse automatique à papier

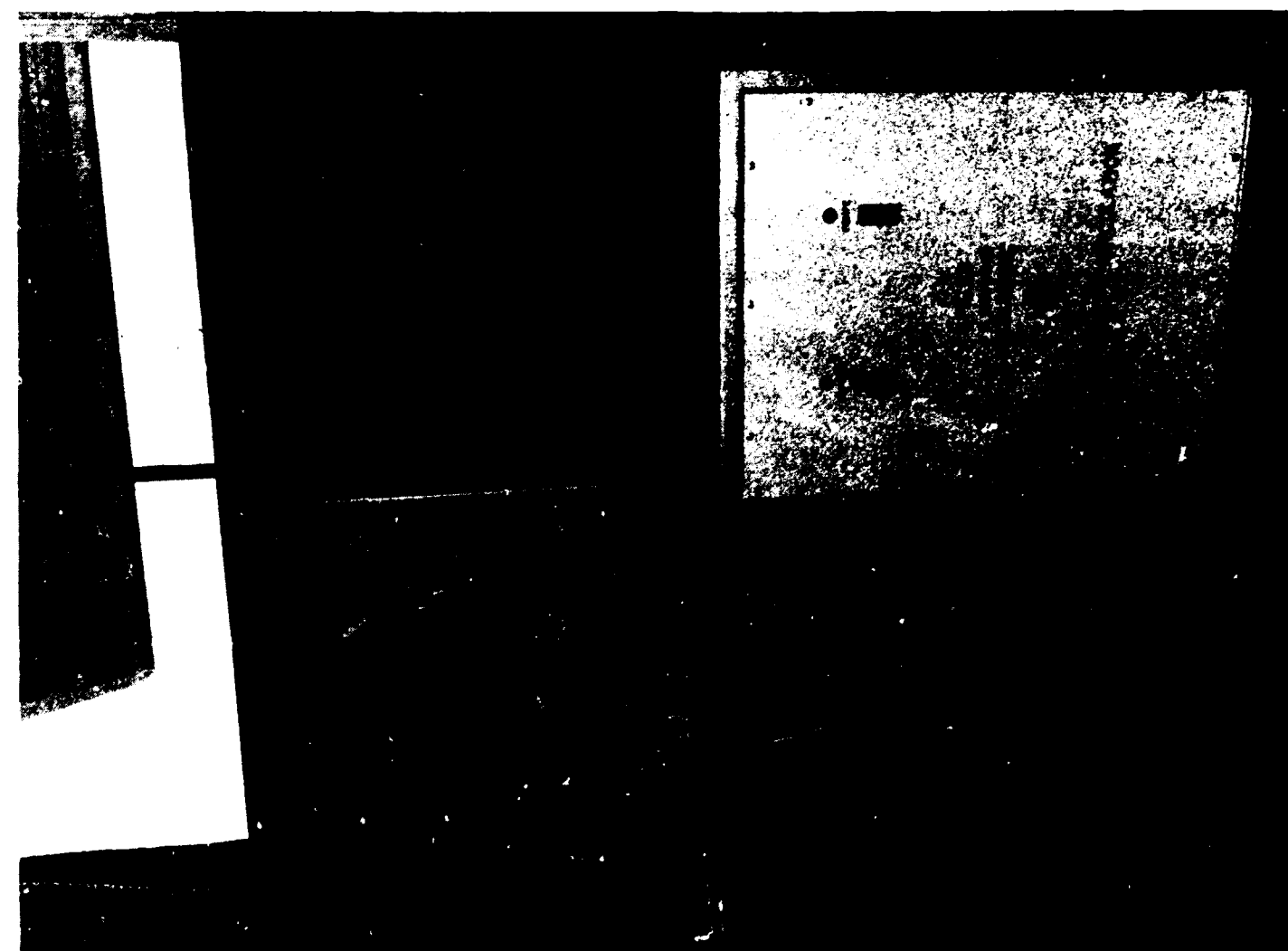


Fig. 3. Cuve d'électrophorèse avec son alimentation et son groupe frigorifique

Le papier support est du "Whatman 3" en bandes de 5 x 100 cm qui sont, après trempage dans l'électrolyte, essorées automatiquement dans une presse réglable pour que leur imprégnation soit reproductible. (Figure 4)

1.2. Conditions opératoires

a) Prétraitement de la solution sur bande

Si la solution n'est pas déjà en milieu chlorhydrique, déposer la prise d'essai sur le papier sec, à 30 cm de l'anode, sous forme de trait vertical et la sécher avec un séchoir à air chaud manuel. Déposer une prise de volume double d'HCl N sur la prise d'essai - évaporer. Recommencer deux fois.

b) Imprégnation de la bande

Par trempage rapide dans de l'acide lactique 0,5 M, suivi d'essorage automatique.

La bande est posée sur la plaque réfrigérée de l'appareil, recouverte de plaques de verre, de plaques de mousse plastique puis de plomb afin d'éviter toute possibilité d'évaporation.

La réfrigération est réglée à + 4°. Ce réglage a beaucoup d'importance, nous avons observé des différences de netteté de séparation pour des variations de quelques degrés. Pour un appareillage donné il faut, toutes conditions égales par ailleurs, explorer la zone de refroidissement possible et choisir la température qui donne la séparation la plus aigüe. (L'eau courante est nettement insuffisante pour une longue mise sous tension.)

c) Mise sous tension

La bande est portée 50 minutes à 5 000 volts.

Elle est ensuite séchée à l'étuve à 40° et est prête pour le dépouillement.

2. MATERIEL POUR LE DEPOUILLEMENT

2.1. Localisation des éléments

La position et la forme exacte des taches peuvent être révélées par les autoradiogrammes obtenus en posant la feuille de papier contre un film "Kodirex" de même surface pendant un temps variant de 6 heures pour 10^{-2} μ Ci à 40 jours pour 5.10^{-6} μ Ci dans le spot [4].

Cette méthode permet de contrôler la qualité de la séparation et de voir des doublets qui sont confondus au comptage (ruthénium).

2.2. Expression quantitative

Le comptage des taches se fait par déroulement continu de la bande entre deux Geiger sans fenêtre à circulation gazeuse. Le taux de comptage est enregistré sur un diagramme dont le déroulement est synchronisé avec celui de la bande à compter. (Voir figure 5 le principe du détecteur et figure 6 sa réalisation).

Nous donnons en exemple figure 7, les courbes d'étalonnage permettant de déterminer le rendement du compteur pour chaque radioélément, et de relier la valeur de l'intégrale de surface de chaque pic à l'activité présente.

Exemples de rendement du compteur :

^{103}Ru	17 %
^{106}Ru	63 %
^{137}Cs	75 %
$^{90}\text{Sr} \rightleftharpoons ^{90}\text{Y}$	93 %
^{90}Sr	54 %
^{90}Y	100 %
^{89}Sr	97,5 %
^{131}I	60 %

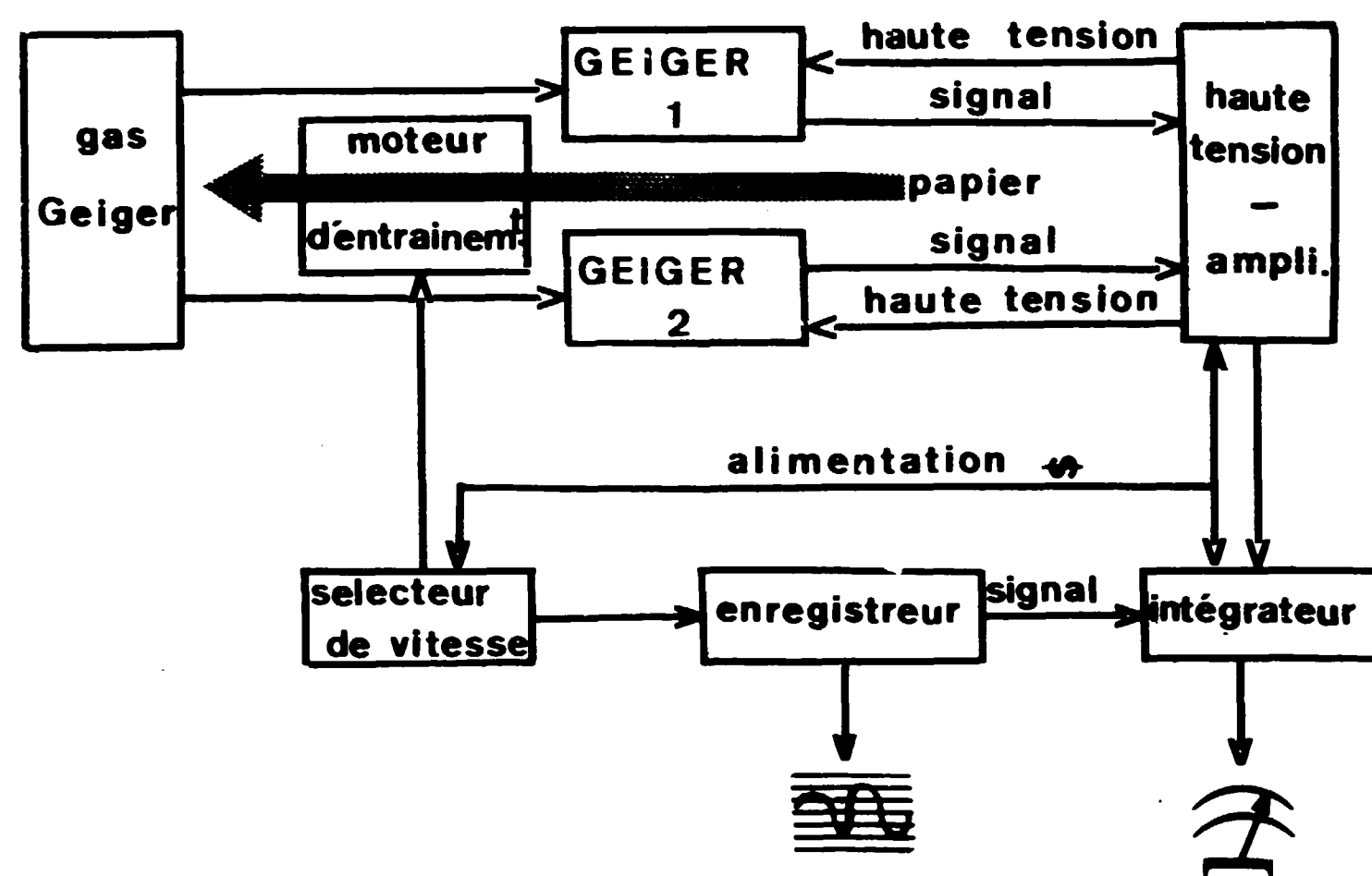


Fig. 5. Schéma de principe de l'ensemble de comptage

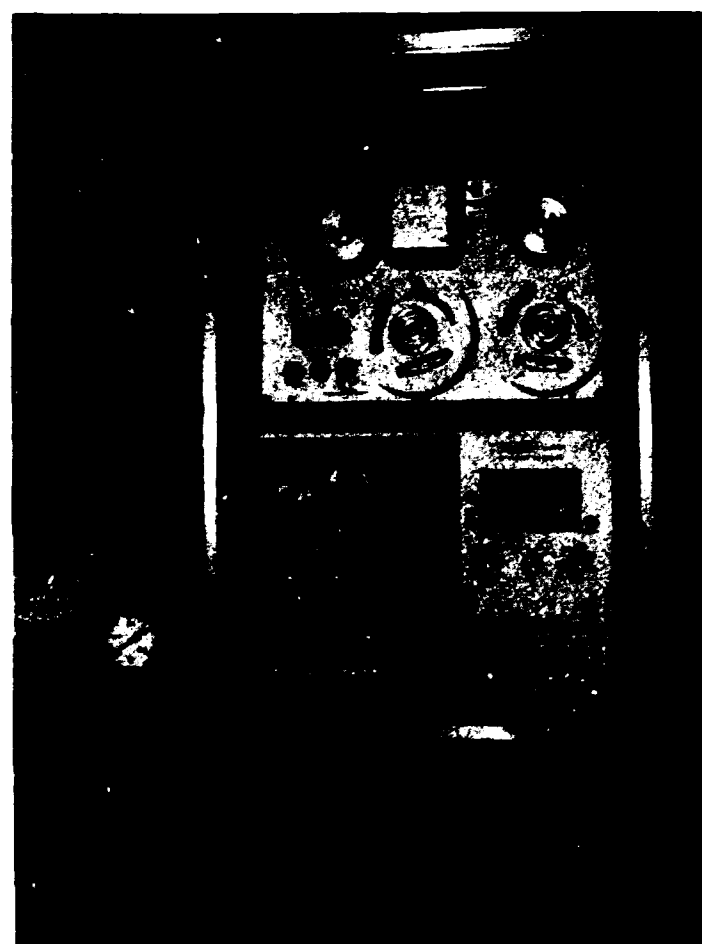


Fig. 6. Ensemble détecteur

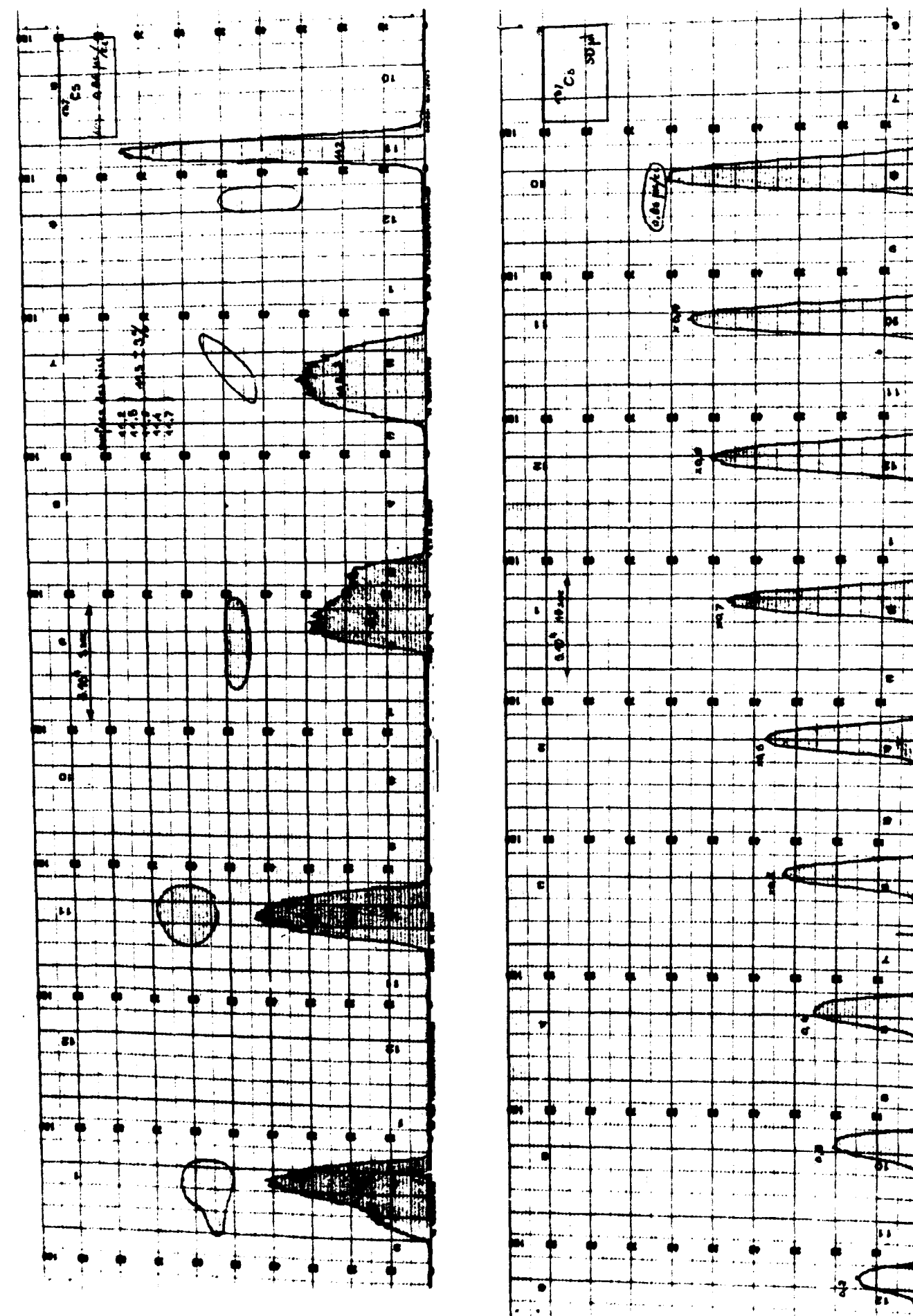


Fig. 7. Exemple de courbe d'étalonnage pour ^{137}Cs
(On vérifie que l'intégrale de surface, déterminée au planimètre, est proportionnelle à l'activité et indépendante de la forme de la tache)

CAS DES MELANGES D'ISOTOPES.

Les taches de ruthénium, d'yttrium et de strontium peuvent contenir chacune deux isotopes. On les sépare facilement en comptant la bande entre deux feuilles d'aluminium de 4 mg/cm² (qualité ménage) qui absorbent différemment les β suivant leur énergie.

- Exemple du $^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$: en comptant dans l'heure qui suit l'électrophorèse on peut négliger les quelques pour-cent d'yttrium qui ont pris naissance dans le ^{90}Sr , et on est ramené au cas le plus simple de deux radioéléments.

- Exemple de $^{103}\text{Ru} + ^{106}\text{Ru}$

Le ruthénium-106 traverse l'aluminium à 100 % et le ruthénium-103 à 36 %.

Deux comptages fournissent deux équations à deux inconnues simples à résoudre.

Les émetteurs α sont également absorbés par l'écran d'aluminium.

AVANTAGES DE CE COMPTEUR :

Les résultats sont très reproductibles et les changements de sensibilité immédiats, avec changements de vitesse faciles et synchronisés, pour les zones d'intérêt différent.

Le pouvoir effectif de séparation de deux taches avec retour au zéro entre les deux est de 0,5 cm dans le meilleur des cas pour la vitesse la plus pratique de 0,5 cm/mn.

Cependant la position horizontale des compteurs incite les poussières contaminées à s'accumuler dans le compteur inférieur et à y produire des amorçages.

Pour éviter l'arrachement des peluches de papier "Whatman 3" dont la texture lâche est encore affaiblie par l'immersion dans les réactifs, il est nécessaire de vaporiser un fixateur sur les bandes après

leur séchage. Ce peut être du vinyle vendu en bombe pour usage technique (Vikem Spray, Bel Art de chez Serlabo) ou de la laque (Camag chez Paris Labo ou laque coiffante). Le teflon ne convient que si l'aérosol contient un agent adhésif (Fluoro Glide film bonding Bel Art). Nous avons vérifié que la plastification des bandes avec ces trois types de films ne produit pas d'autoabsorption appréciable pour le $^{95}\text{Zr-Nb}$, élément de la plus faible énergie β à mesurer.

V-RESULTATS

La position des taches est la suivante :

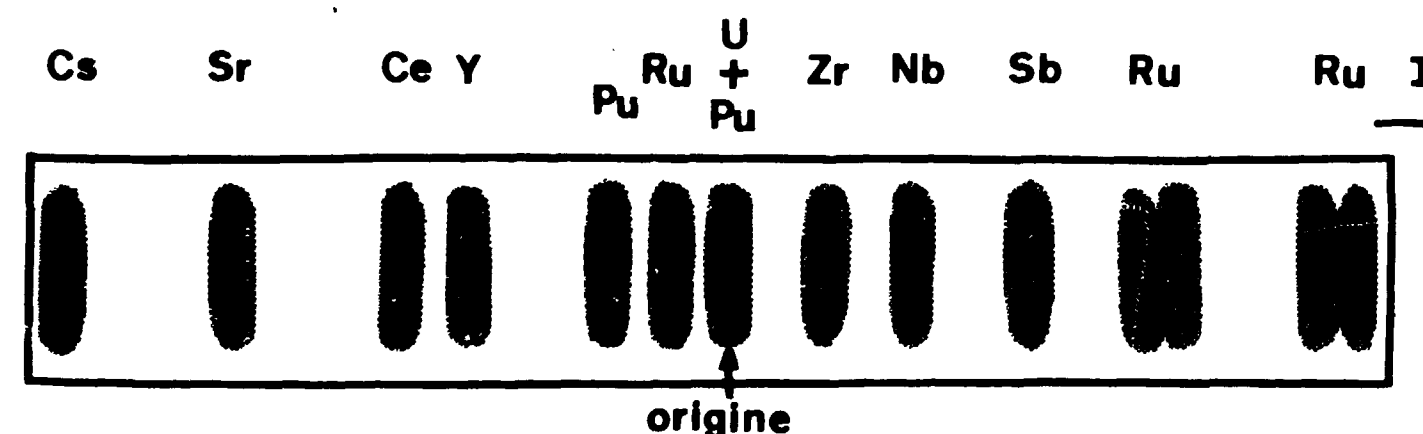


Figure 8

Nous donnons figure 11 un exemple de 3 courbes d'enregistrement d'une même bande : l'une en coordonnées logarithmiques, qui permet un dépouillement ultérieur sans hésitations, l'autre en coordonnées linéaires, avec une échelle unique de sensibilité, la troisième enfin avec des échelles différentes permettant de tirer la surface maxima de chaque pic et d'améliorer la précision.

La deuxième courbe est utilisée lorsqu'on désire exprimer les résultats en pourcentages d'émission β et la troisième lorsqu'on veut exprimer les activités absolues de chaque corps. Dans le premier cas

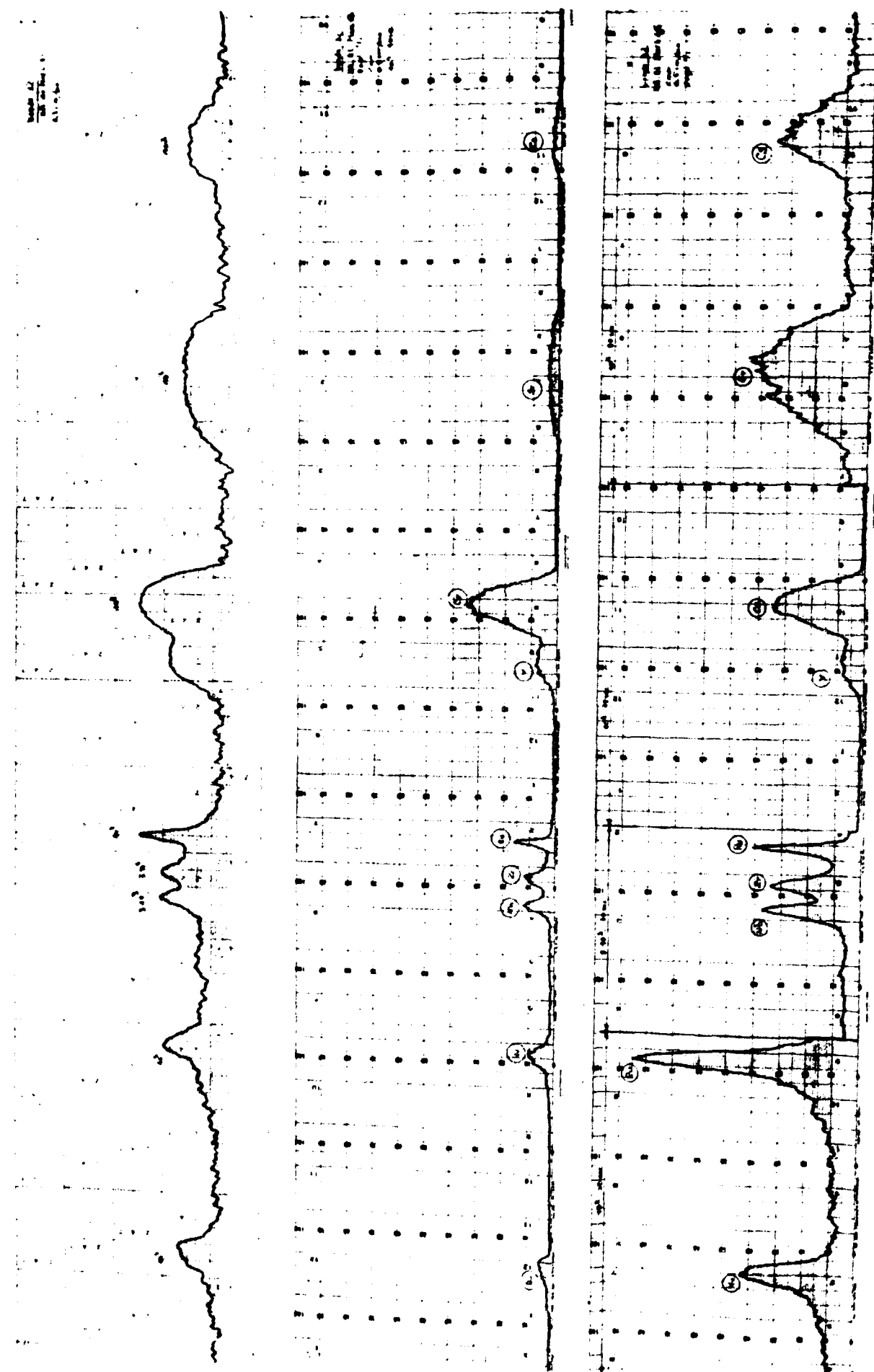


Fig. 11. Exemple d'un enregistrement par comptage
d'une bande d'électrophorèse

on fait le simple rapport des surfaces de pics et dans le second on fait intervenir le rendement du compteur, en calculant à partir de l'étalonnage l'activité correspondant pour chaque corps à 1 cm² de surface.

VI-PRECISION

Cette méthode présentant des avantages et des inconvénients par rapport aux méthodes radiochimiques (plus grande rapidité mais domaine d'application plus restreint en activité et en composition chimique) il est intéressant d'étayer la comparaison en chiffrant la précision de cette nouvelle méthode.

Celle-ci fait intervenir quatre facteurs, par ordre chronologique :

- le pipettage
- la séparation proprement dite
- le comptage
- le dépouillement au planimètre

Nous avons décomposé et chiffré successivement ces erreurs, en calculant pour chacune l'erreur standard σ à partir de 21 mesures identiques, puis l'intervalle de confiance à 99 %, critère le plus sévère et le plus valable. (Les résultats sont donnés dans le tableau de la page 16).

		σ	Intervalle à 99 %	Conditions Opératoires
Planimètre seul		2,5 %	7 %	1 seul pic
Comptage seul + planimètre	β totaux	3,0 %	8 %	21 pics obtenus sur la même ta- che de la même bande
	Ce	3,5 %	10 %	
	Y	4,0 %	11 %	
	Sr	3,2 %	9 %	
Pipettage + comptage β totaux + planimétrie		3,0 %	8 %	21 pics de prises différentes
Pipettage + séparation + comptage + planimétrie	Ce	1,4 %	4 %	21 analyses complètes de la même solution d'origine
	Y	4,6 %	13 %	
	Sr	3,6 %	10 %	
	Cs	4,0 %	11 %	

On peut estimer qu'en moyenne l'intervalle de confiance est de
+
- 10 %

Avec l'appareillage et la méthode décrits, un opérateur peut ef-
fectuer en routine une à deux analyses complètes par jour.

BIBLIOGRAPHIE

Généralités

SEKERA (A.)
L'électrophorèse. Principe et Techniques expérimentales.
Chimie Analytique, Vol. 46, N° 12, Décembre 1964, pp. 613-624

BLOCK (J.), DURRUM (E.L.) et ZWEIG (G.)
A manual of paper chromatography and paper electrophoresis.
NEW-YORK, Academic Press, 1958

FEINBERG (J.G.) et SMITH (I.)
Chromatography and electrophoresis on paper.
London, Shandon Scientific Co, 1962

BIER (M.)
Electrophoresis.
New-York, Academic Press, 1959

Techniques particulières

LAZZARINI (E.) et GERONTOPULOS (P.)
Separation of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr from a mixture of old fission products
by electrophoresis on paper (en Italien)
La Metallurgia Italiana, Vol. 54, n° 7, Juillet 1962, pp. 300-4

SHINAGAWA (M.), KISO (Y.) et OYOSHI (A.)

Rapid separation of nuclides in fission products and their determination by focussing chromatographic method.

Bulletin Chem. Soc. Japan, Vol. 34 (Janvier 1961) pp. 137-8

KAWAMURA (S.)

Rapid separation of fission products by paper electrophoresis.

Japan Analyst, Vol. 11, n° 8, 1962, pp. 814-8

WIELAND (T.) et PFLEIDERER (G.)

Analytical and micropreparative carrier electrophoresis with high voltages.

Angewandte Chem. Vol. 67, 1955, pp. 257-60

TUCKERMAN (M. M.) et STRAIN (H. H.)

Separation of the alkali metal cations by electrochromatography in paper.

Analytical Chemistry, Vol. 32, n° 6, Mai 1960, pp. 695-698

SATO (T. R.), NORRIS (W. P.) et STRAIN (H. H.)

Electrochromatographic sequences.

Analytical Chemistry, Vol. 26, (Fevrier 1954) pp. 267-71

SHUKLA (S. K.) et LEDERER (M.)

Paper electrophoretic separation of some fission products.

J. Chromatog. 1962, 9 pp. 255-7

Références utilisées dans le rapport

1 STEINBERG (E. P.)

The radiochemistry of Zirconium and Hafnium.

U. S. A. E. C. National Academy of Sciences. Nuclear Science Series.

NAS - NS 3011 (Août 1961)

2 STEINBERG (E. P.)

The radiochemistry of Niobium and Tantalum.

U. S. A. E. C. National Academy of Sciences. Nuclear Science Series.

NAS - NS 3039

3 TABOUILLET (Mme J.)

Thèse Conservatoire National des Arts et Métiers.

Chaire de Chimie Tinctoriale (1er Avril 1965).

4 AUCHAPT (Mme J.) et TABOUILLET (Mme J.)

Dosage des produits de fission par densitométrie de leurs autoradiogrammes.

Rapport Français C. E. A. à paraître

Manuscrit reçu le 8 septembre 1966