

JOURNEE TRISKEM

20 MAI 2014

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



www.cea.fr

**Détermination de la concentration en Iode-129
dans des Résines Echangeuses d'Ions usées
de l'industrie nucléaire
par Spectrométrie de Masse par Accélérateur**

**E. Nottoli, P. Bienvenu, A. Labet,
D. Boulès, M. Arnold, M. Bertaux**

Applied Radiation and Isotopes 86 (2014) 90-96

- ❖ Domaine d'application : rappel du contexte et des objectifs
- ❖ Démarche analytique
 - ❖ Mise en solution des échantillons
 - ❖ Extraction de l'iode
 - ❖ Validation sur matrice synthétique
 - ❖ Application à des échantillons réels
 - ❖ ^{129}I dans les résines usées
- ❖ Conclusion

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

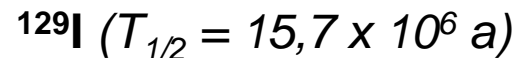


DOMAINE D'APPLICATION

www.cea.fr

Contexte général : Gestion à long terme des déchets de l'industrie nucléaire

 **Détermination de la concentration des RadioNucléides à Vie Longue (RNVL)**



- Peu de données disponibles
- Très faibles activités attendues
- Valeur estimée, dans une approche industrielle, par le ratio en activité : $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$

Objectif : Détermination de la concentration de ^{129}I dans les échantillons par Spectrométrie de Masse par Accélérateur (SMA).

Une technique de spectrométrie de masse

❖ Une bonne séparation des interférents isobariques :

- ✓ Destruction des interférents moléculaires
- ✓ Sélection basée sur la structure nucléaire (Z)

❖ Limites de détection très basses : $10^5 - 10^6$ atomes

⇒ Application principale : mesure des radionucléides cosmogéniques en vue de la datation et de la quantification des phénomènes qui modèlent la surface de la terre

L'instrument national ASTER



ASTER = installation dédiée à la mesure de radionucléides dans des échantillons de l'environnement

⇒ Niveaux de radioactivité faibles dans les échantillons transportés au CEREGE

Description des échantillons

Déchets concernés : Résines échangeuses d'ions (REI) utilisées par EDF pour la purification du fluide primaire des réacteurs à eau pressurisée (REP)

Composition radioactive :

Radionucléide	Période (a)	Emetteur	Radionucléide Référent	Ratios en activité 1999
^3H	12,3	β^-	^{60}Co	Non renseigné
^{14}C	$5,7 \cdot 10^3$	β^-	^{60}Co	$1,8 \cdot 10^{-2}$
^{55}Fe	2,68	β^+	^{60}Co	$1,4 \cdot 10^{-1}$
^{59}Ni	$7,5 \cdot 10^4$	β^+	^{60}Co	$1,1 \cdot 10^{-3}$
^{60}Co	5,3	β^- , γ		*
^{63}Ni	$1,0 \cdot 10^2$	β^-	^{60}Co	1,4
^{90}Sr	29	β^-	^{137}Cs	$2,3 \cdot 10^{-3}$
$^{108}\text{Ag}^m$	438	γ , X, ce, électron Auger		*
$^{110}\text{Ag}^m$	250 jours	β^- , γ		*
^{125}Sb	2,8	β^- , γ , X, ce		*
^{134}Cs	2,1	β^- , γ		*
^{137}Cs	30,1	β^- , γ		*
Produit de fission				
Produit d'activation				

Activités des émetteurs γ référents :

$^{60}\text{Co} \sim 25000 \text{ Bq/g sec}$

$^{137}\text{Cs} \sim 35000 \text{ Bq/g sec}$



Activités initiales élevées



Nécessité d'une procédure de décontamination performante avant le transport des échantillons au CEREGE

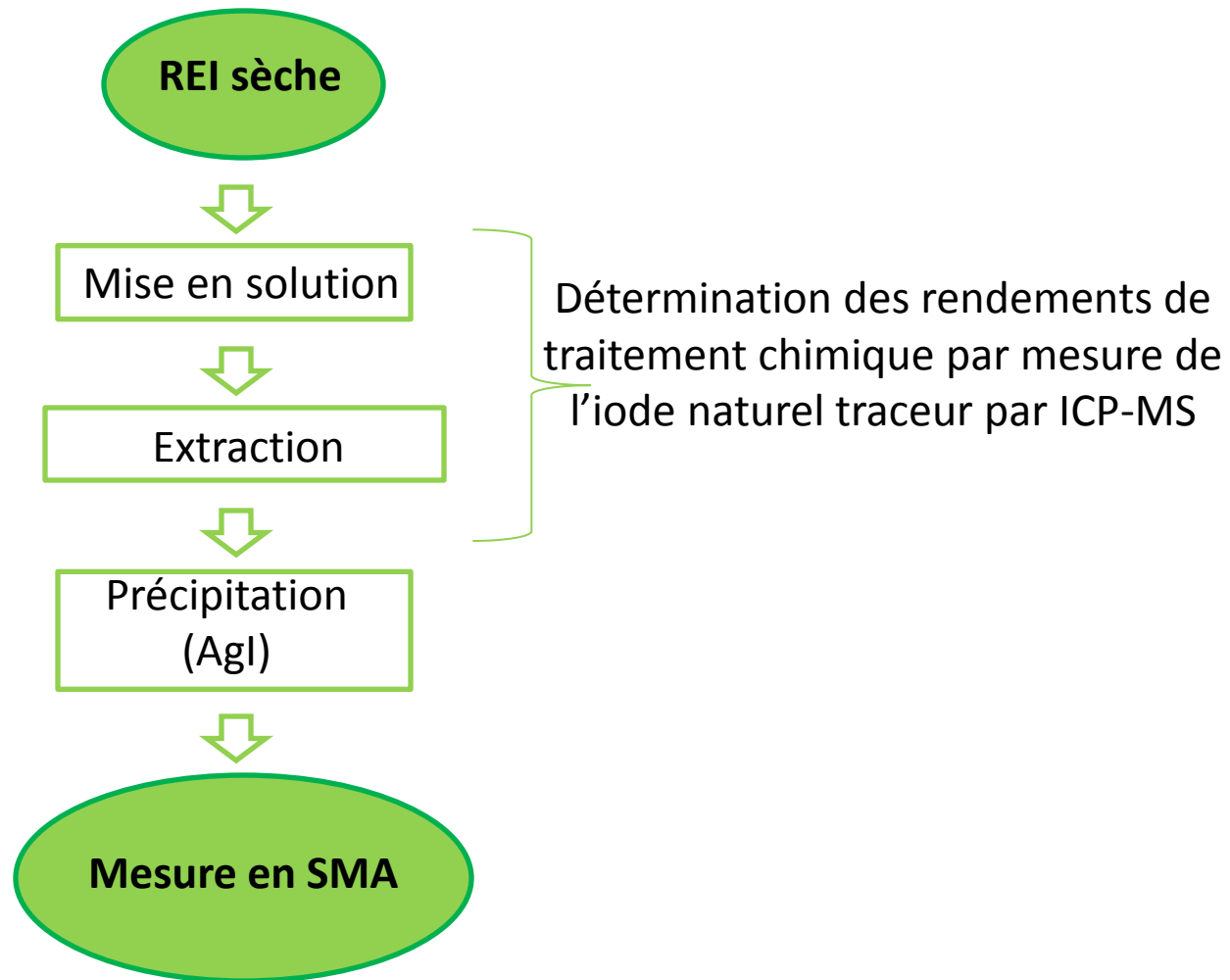
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



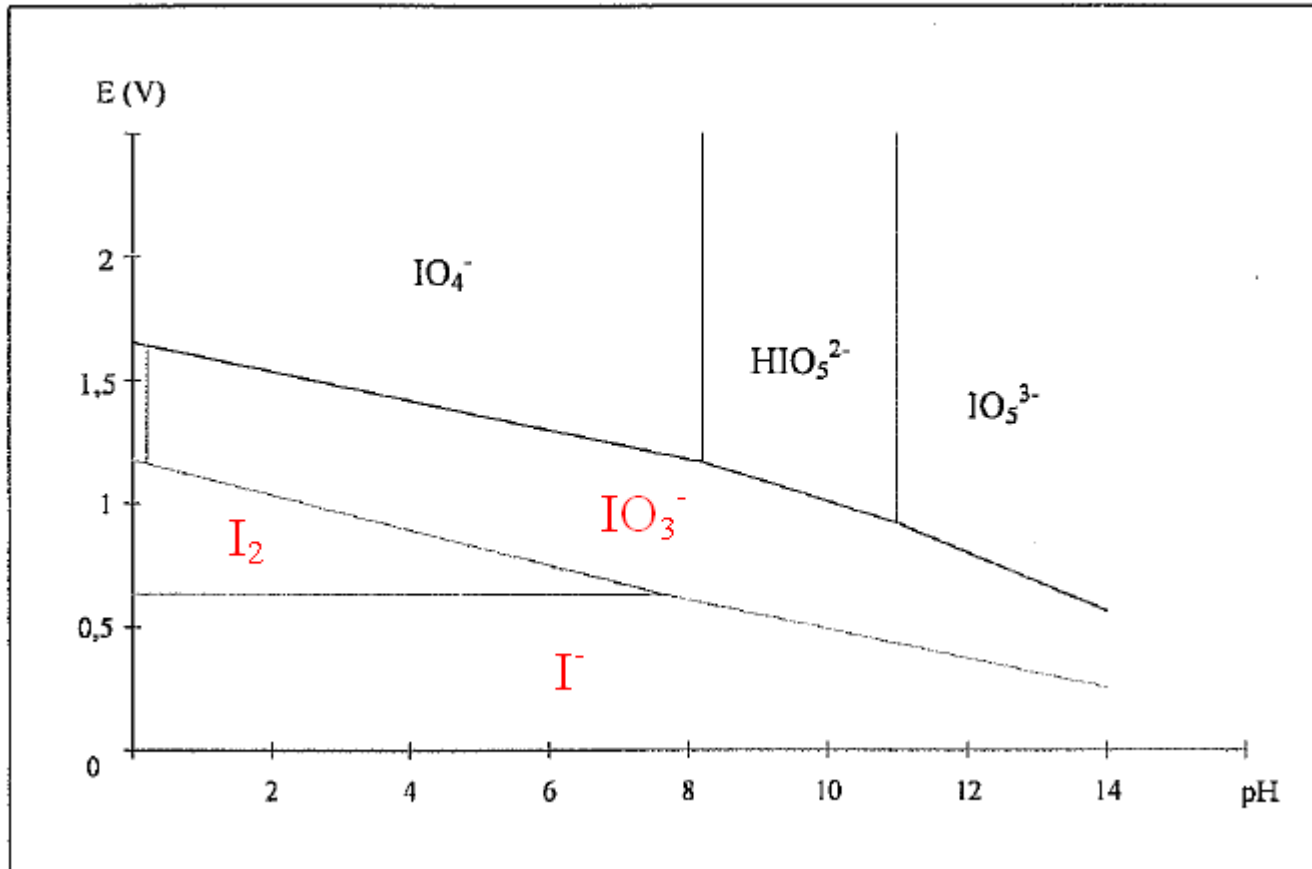
Démarche analytique

www.cea.fr

Démarche analytique



Formes chimiques de l'iode



- Nombreux états d'oxydation : -1 à +7
- Une forme potentiellement volatile dans le domaine de stabilité de l'eau : I_2

Méthode retenue : Digestion acide en système micro-ondes fermé

➤ Décomposition totale des échantillons
(milieu agressif, chauffage à cœur)

➤ Système fermé adapté pour les éléments volatils (I)

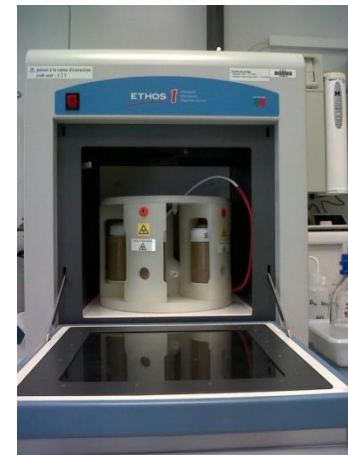
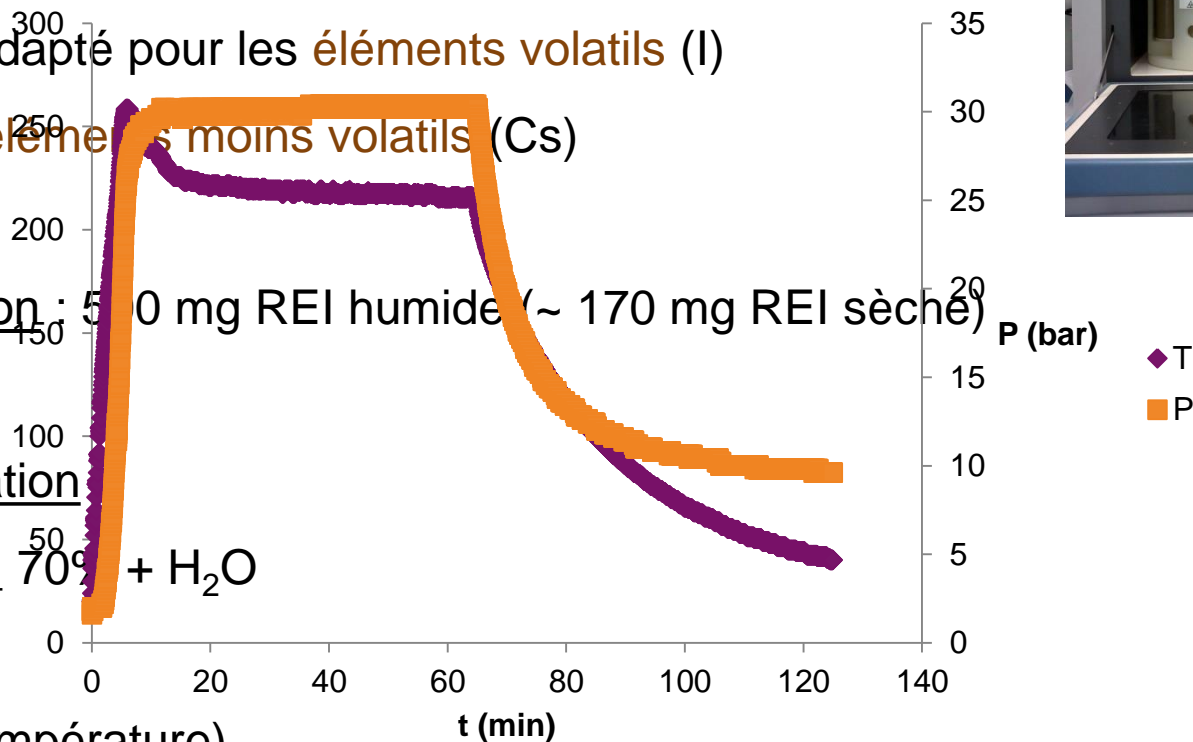
➤ Adapté pour les éléments moins volatils (Cs)

Quantité d'échantillon : 500 mg REI humide (~ 170 mg REI sèche)

Milieu de minéralisation

HNO_3 65% + HClO_4 70% + H_2O

Cycle (Pression, Température)



Objectif : Séparation de l'iode vis-à-vis des émetteurs β - γ dont la plupart sont présents sous forme cationique dans la solution de minéralisation des résines

Méthodes d'extraction liquide-solide

- ⇒ **Sélectives** de l'iode vis-à-vis de la plupart des émetteurs β - γ présents sous forme cationique dans la solution de minéralisation des résines
- ⇒ Possibilité d'**extraction de l'iode sous sa forme la plus réduite**
- ⇒ **Pas de génération d'effluents liquides organiques radioactifs**



Utilisation de la « résine CL »*

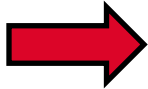
Résine CL = Support inerte imprégné d'un extractant très sélectif des ions Ag⁺

Mécanisme d'extraction-réextraction

- 1) **Conditionnement** de la résine sous forme Ag⁺
- 2) **Extraction** de l'iode sous forme I⁻ par formation d'un composé neutre extractible : AgI
- 3) **Elution** : $2AgI + S^{2-} \rightarrow Ag_2S + 2I^-$ (K=10³³)

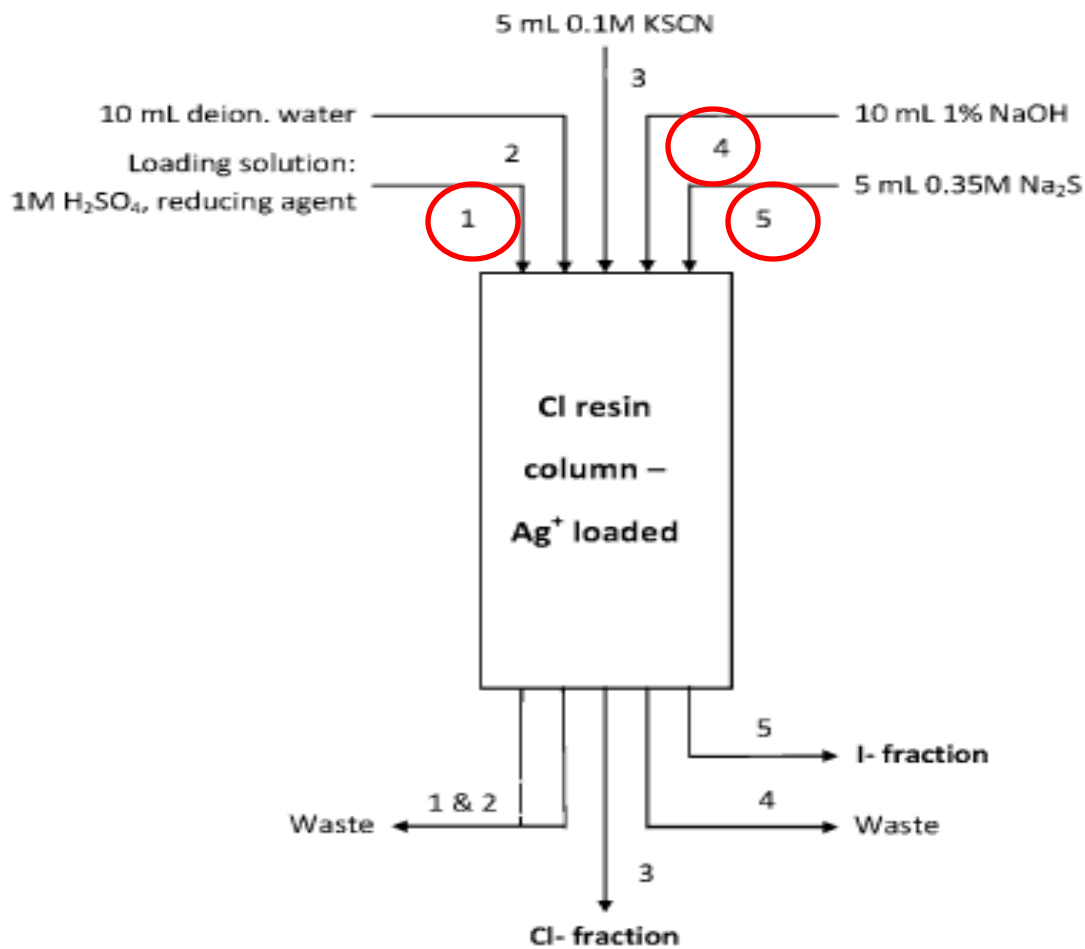


Extraction de l'iode sous forme d'iodures

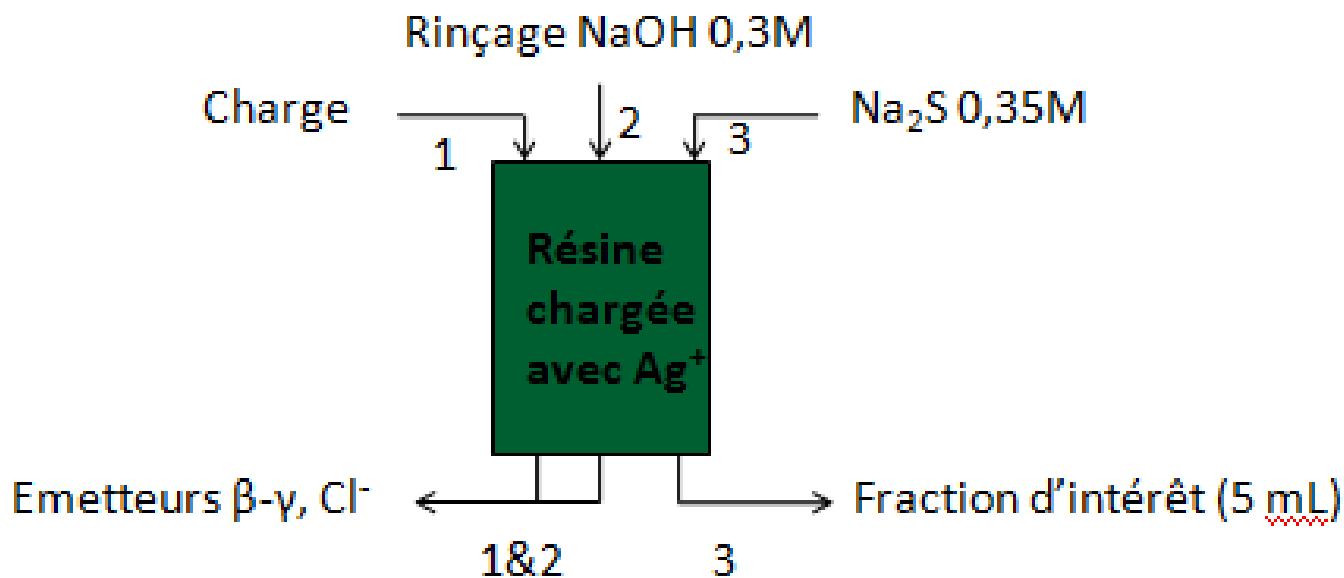


Traitement de la solution de minéralisation acide et oxydante par un agent réducteur (Acide ascorbique)

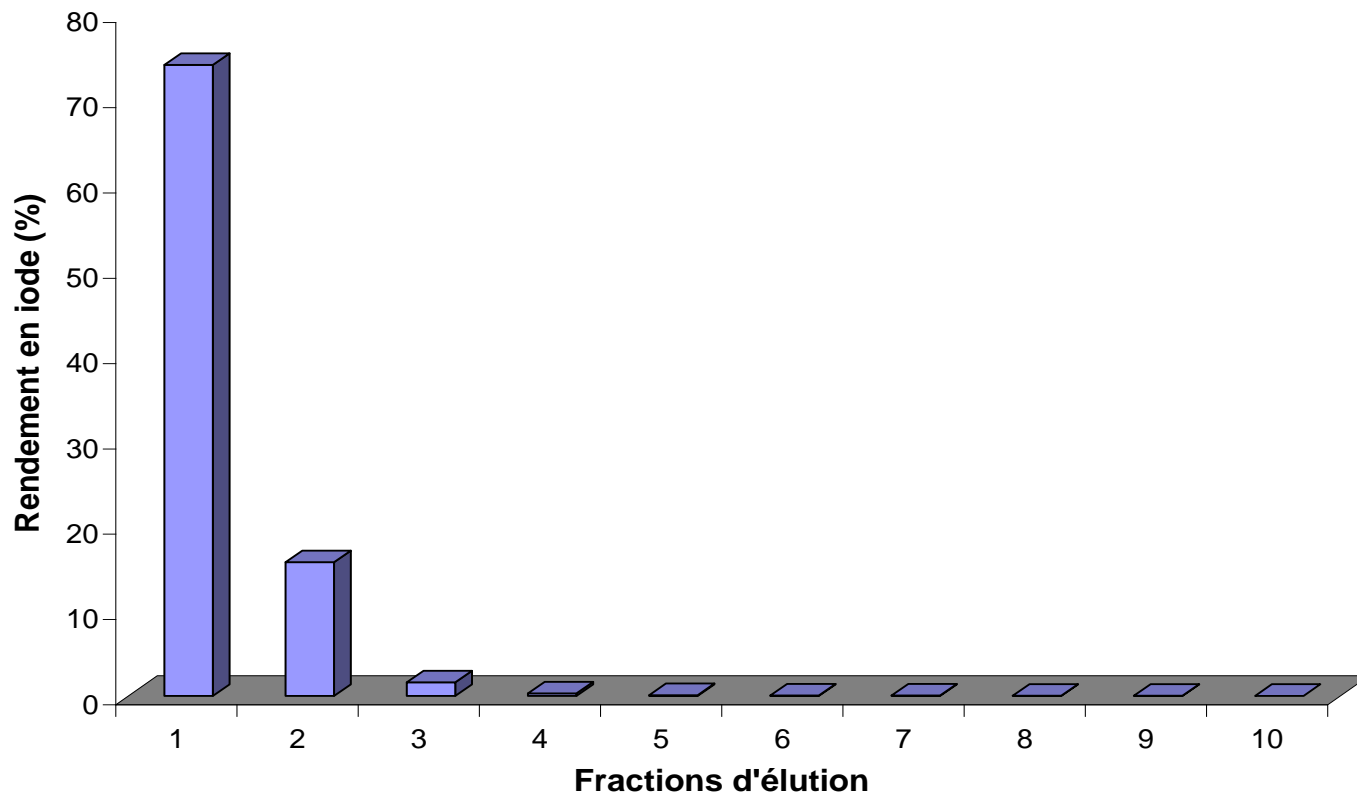
Synoptique de la procédure d'extraction et de séparation des iodures et des chlorures par la « résine CL »



Procédure simplifiée pour l'extraction de l'iode



Profil type d'éluion



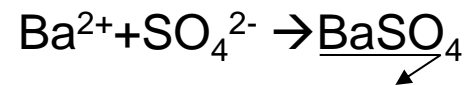
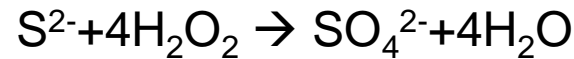
R ~ 92 %



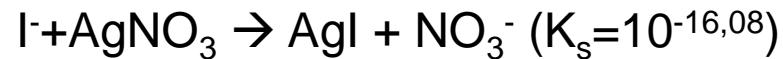
Rendement obtenu par A. Zulauf et al. si rinçage en milieu NaOH 1%

2 étapes :

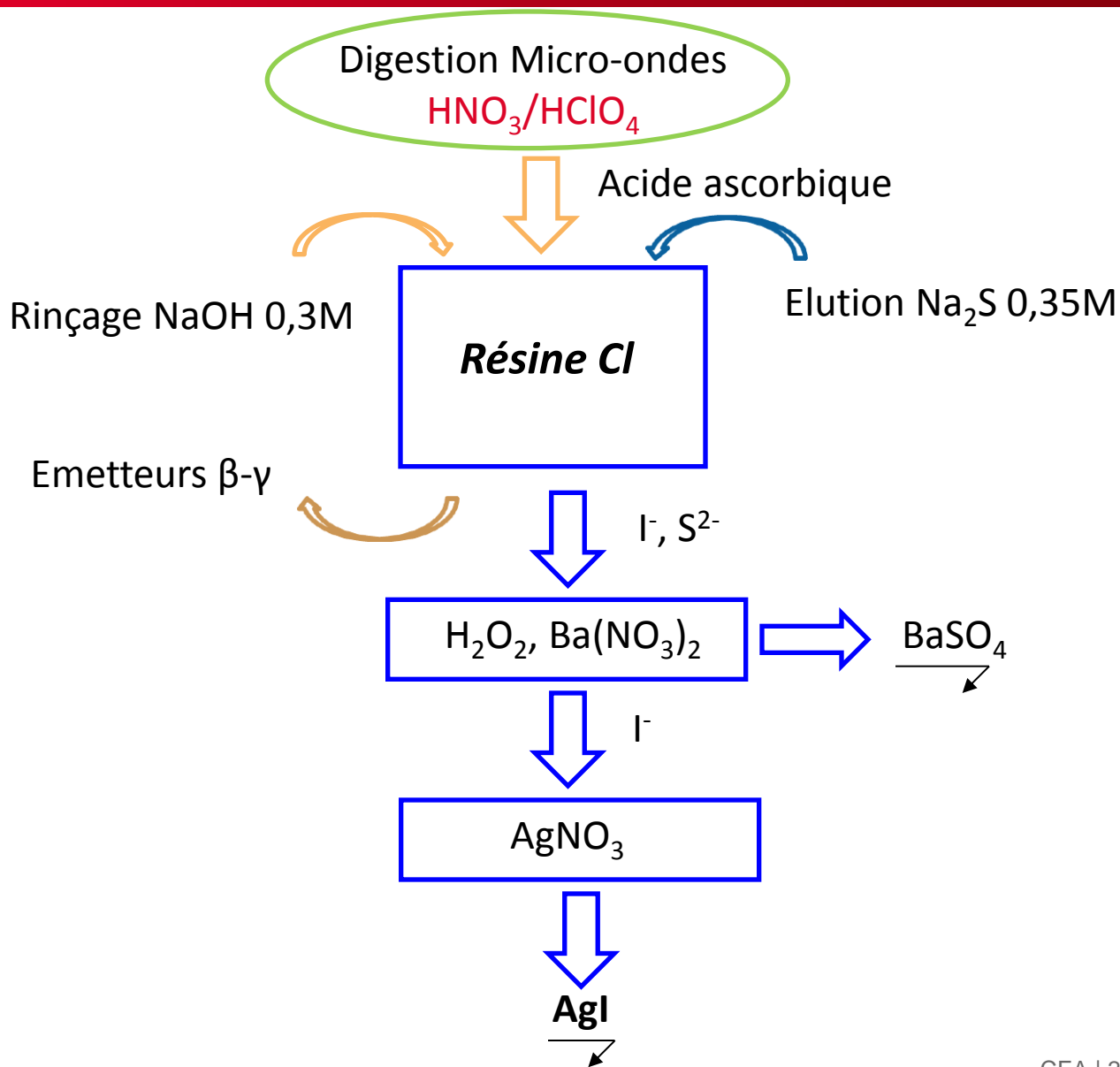
1) Elimination des sulfures suite aux réactions :



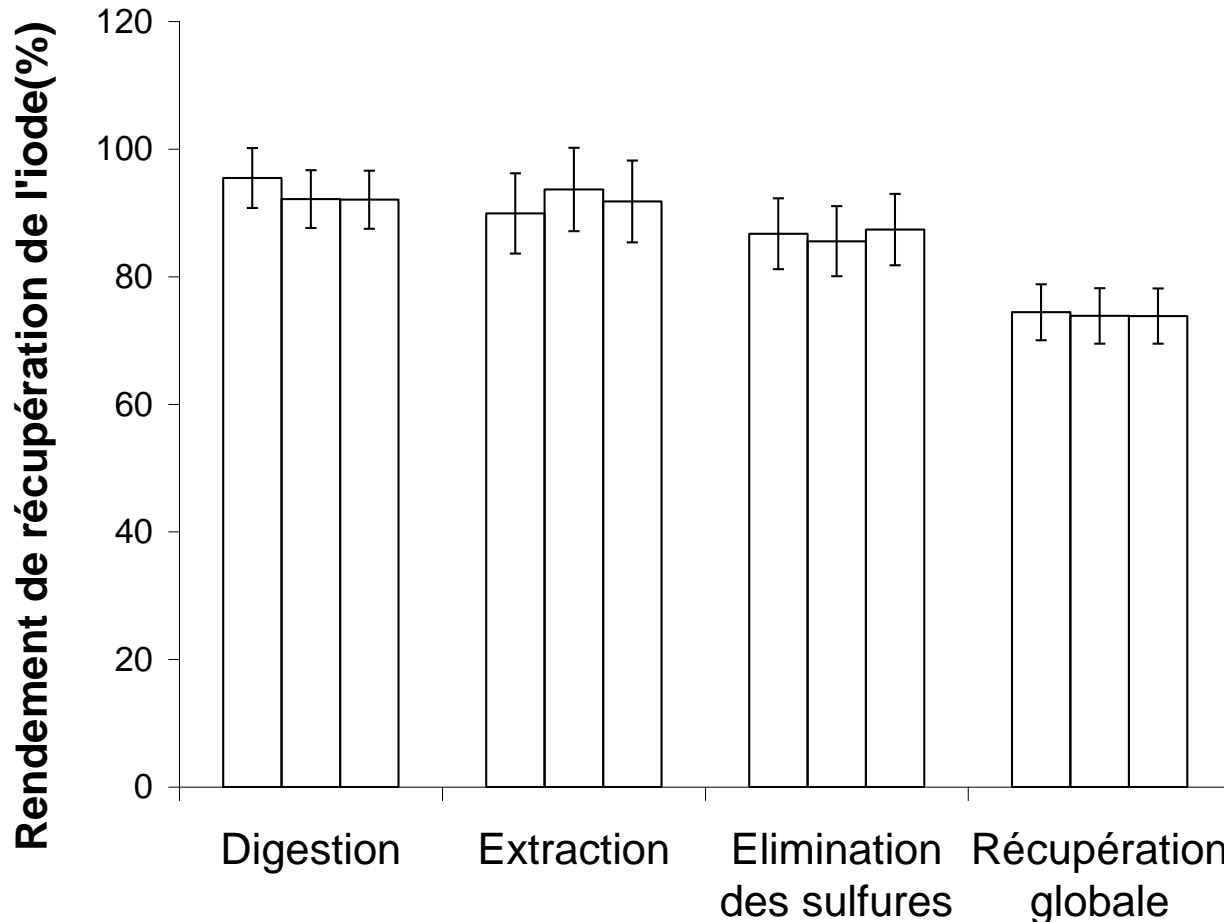
2) Précipitation de l'iodure d'argent :



Procédure de traitement chimique pour la mesure de l'iode par SMA

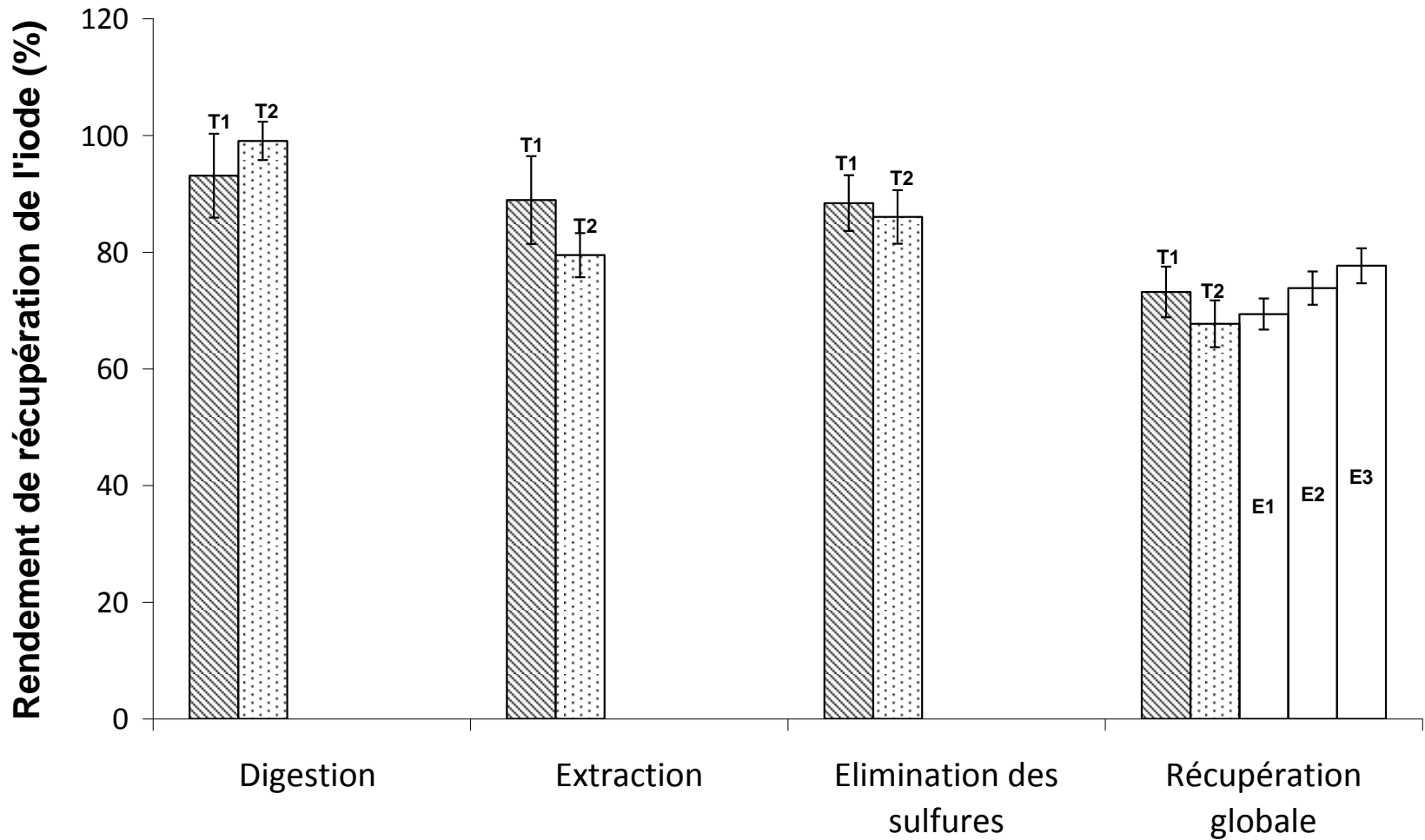


Matrice synthétique : Prise d'essai REI vierge + Iode naturel (100 µg)

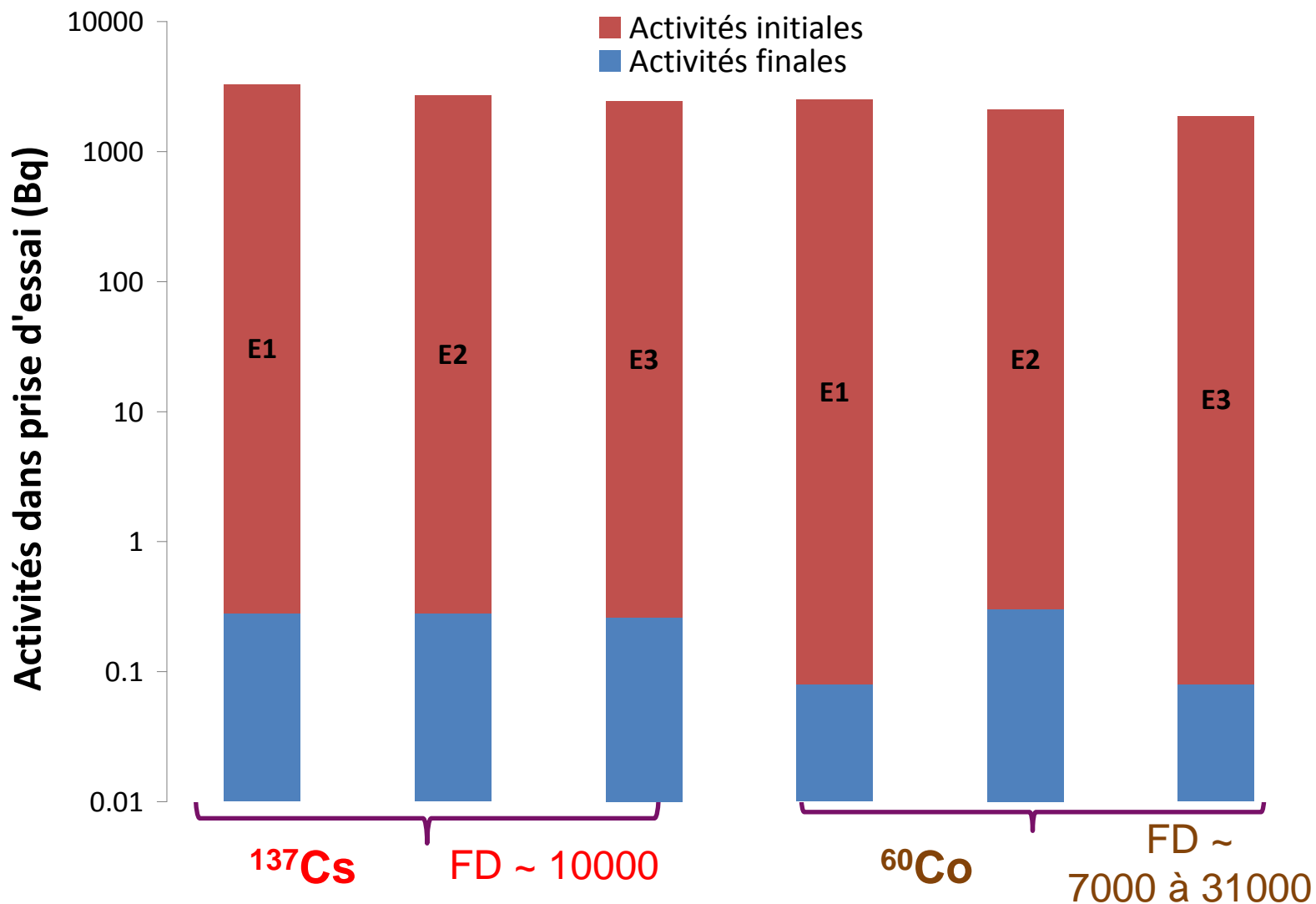


Iode naturel apporté par procédure < 1% de l'ajout initial

Prise d'essai : Prise d'essai REI usée + Iode naturel (100 µg)



Décontamination radioactive



	E1	E2	E3
Concentration ^{129}I (atomes/g sec)	$(5,5 \pm 0,2) \cdot 10^{13}$	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{13}$	$(2,7 \pm 0,1) \cdot 10^{13}$
Concentration ^{129}I (ng/g sec)	$(11,8 \pm 0,5)$	$(4,4 \pm 0,4)$	$(5,7 \pm 0,2)$
Activité ^{129}I (Bq/g sec)	$(7,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$(3,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$
Activité ^{137}Cs (Bq/g sec)	$(3,9 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(3,2 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(2,9 \pm 0,1) \cdot 10^4$
Rapport en activités $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$	$(1,94 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$	$(0,89 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$	$(1,28 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$

➤ Très faibles concentrations mesurées :

❑ < LQ (^{129}I , ICP-MS) ~ 30 ng/g sec

❑ < LQ (^{129}I , SL) ~ 6 Bq/g sec

➤ Résultats obtenus en accord avec :

❑ de précédentes mesures réalisées par SMA en 1992* : [^{129}I] ~ $2 \cdot 10^{13}$ atomes/g sec

❑ le ratio $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ actuellement utilisé pour la gestion des résines usées ($1 \cdot 10^{-6}$)

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea



Conclusion

www.cea.fr

❖ Difficultés de l'étude :

⇒ Chimie de l'iode complexe

⇒ Activité totale dans l'échantillon élevée (10^5 Bq/ g sec) pour une activité en iode 129 attendue faible ($< 0,1$ Bq/ g sec)

❖ Résolution du problème avec :

❖ une technique de mesure très performante en termes de seuil de détection et de suppression isobarique

❖ utilisation de la résine CL

⇒ **Critères** (*récupération* des éléments, décontamination radioactive) **satisfaisants** pour un transport et une mesure des échantillons au CEREGE

❖ Résultats obtenus par la méthode en accord avec les valeurs actuellement disponibles pour l'activité en iode 129 dans les résines usées

❖ **Résultat de première importance** pour la gestion sur le long terme des résines usées

**MERCI DE
VOTRE
ATTENTION**

*E.Nottoli et al. Applied Radiation and
Isotopes 86 (2014) 90-96*

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Cadarache | 13108 Saint-Paul-Lès-Durance
T. +33 (0)1 XX XX XX XX | F. +33 (0)1 XX XX XX XX

DEN
DEC
SA3C

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019