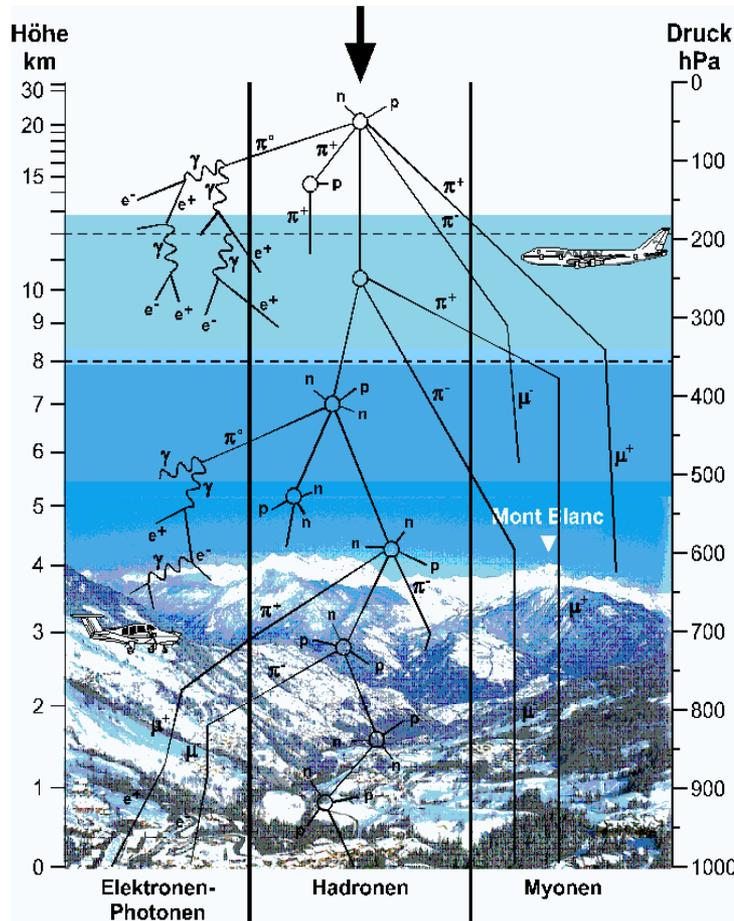


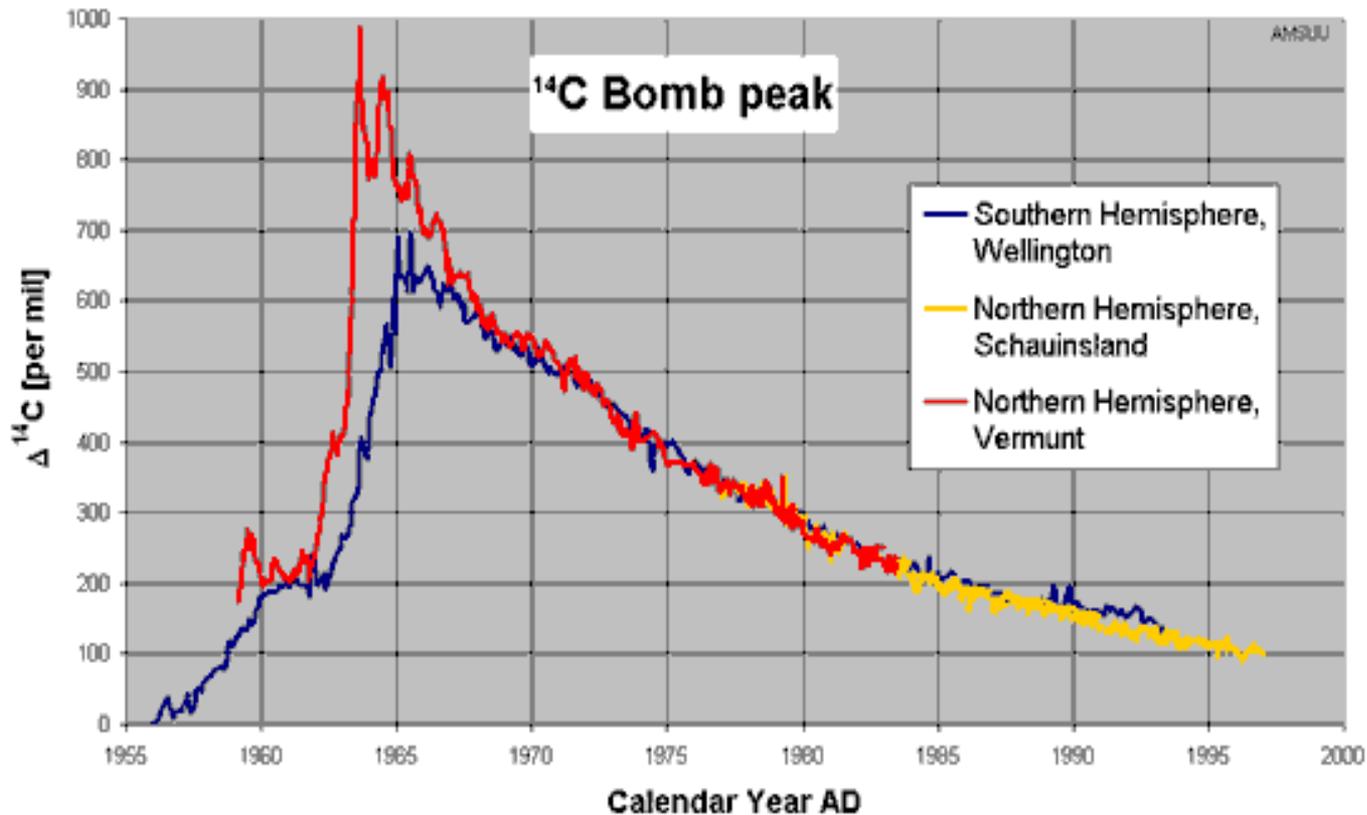
ECHANTILLONS MARQUÉS AU 14C



← $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$

*Taux : 2,3 à 2,9 at/cm²/an
Teneur : 227 ± 1 mBq/g_{Ctot}*

REP 900 : 60% : ^{17}O (combustible UO_2 & circuit primaire H_2O)
(10% du total) 38% : ^{14}N (traces dans le combustible et le circuit)



Le CO₂ est piégé par des bases :

- La soude NaOH avec formation de carbonates
- Des amines avec formation de carbamates

Avantages des carbamates : ils restent stables en milieu acide

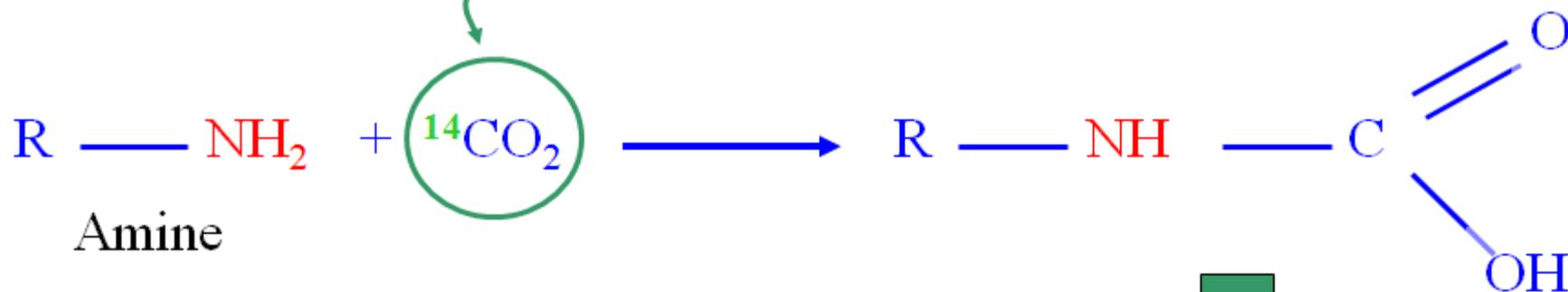
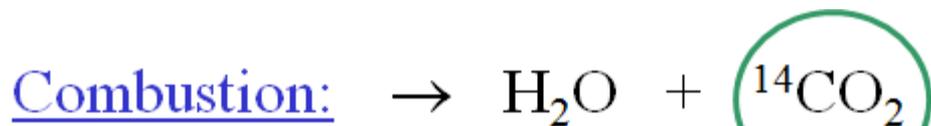
PRECAUTIONS:

L'absorption se fait en milieu basique :

Il faut donc un LS adapté à ce milieu

Il faut faire attention au risque de chimiluminescence

Les amines sont toujours à l'origine d'un quenching chimique

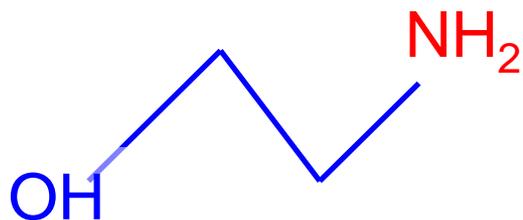


Liquide scintillant

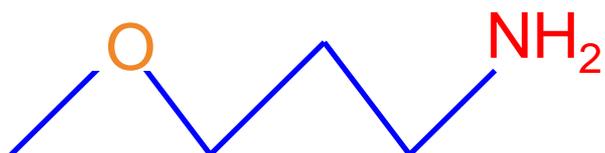
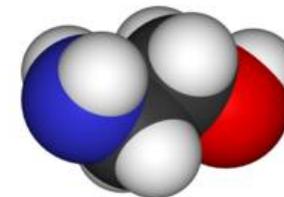


Comptage

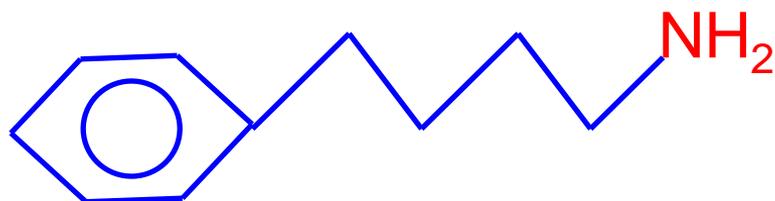
- Éviter autant que possible toute trace d'eau
- Travailler à basse température pour stabiliser le carbamate



Ethanolamine
n°CAS : 141-43-5

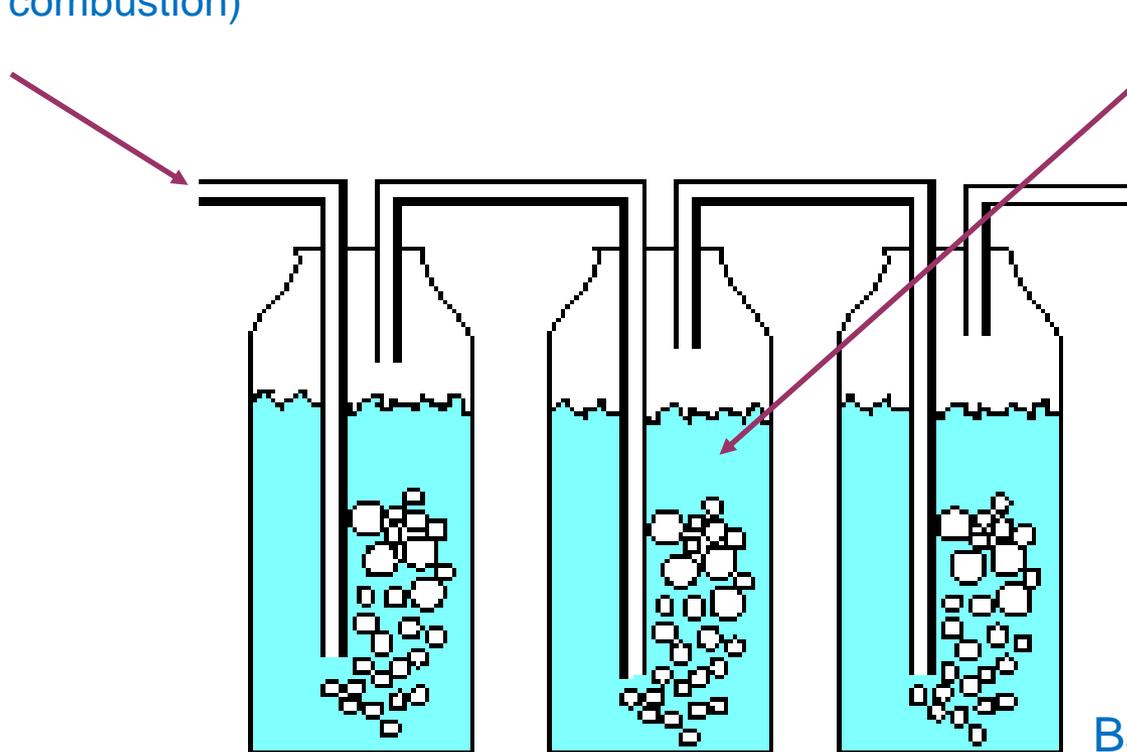


3-methoxypropylamine (Carbosorb®)
n°CAS : 5332-73-0



2-phenylethylamine
n°CAS : 64-04-0

$$pK_a = 6,4$$

$$pK_a = 10,3$$


HCl dilué
Piégeage des traces de tritium

Soude 2N
pH ≈ 11,5

Barboteur de garde



$$pK_s = 8,8$$



Attendre 3 heures

Précipitation facilitée en présence de FeSO_4

- Filtrer
- Rincer pour éviter les traces de SO_4^{2-} (risque de quenching) et ${}^{40}\text{K}$
- Neutraliser avec NH_4Cl (risque de chimiluminescence)

SOLIDE - EAU

Extraction

- acidification légère
- Passage sur résine

Combustion :

- Bombe à combustion (Parr ®)
- Pyrolyse puis oxydation catalytique
- Digestion avec catalyseur

CO₂

GAZ -AIR

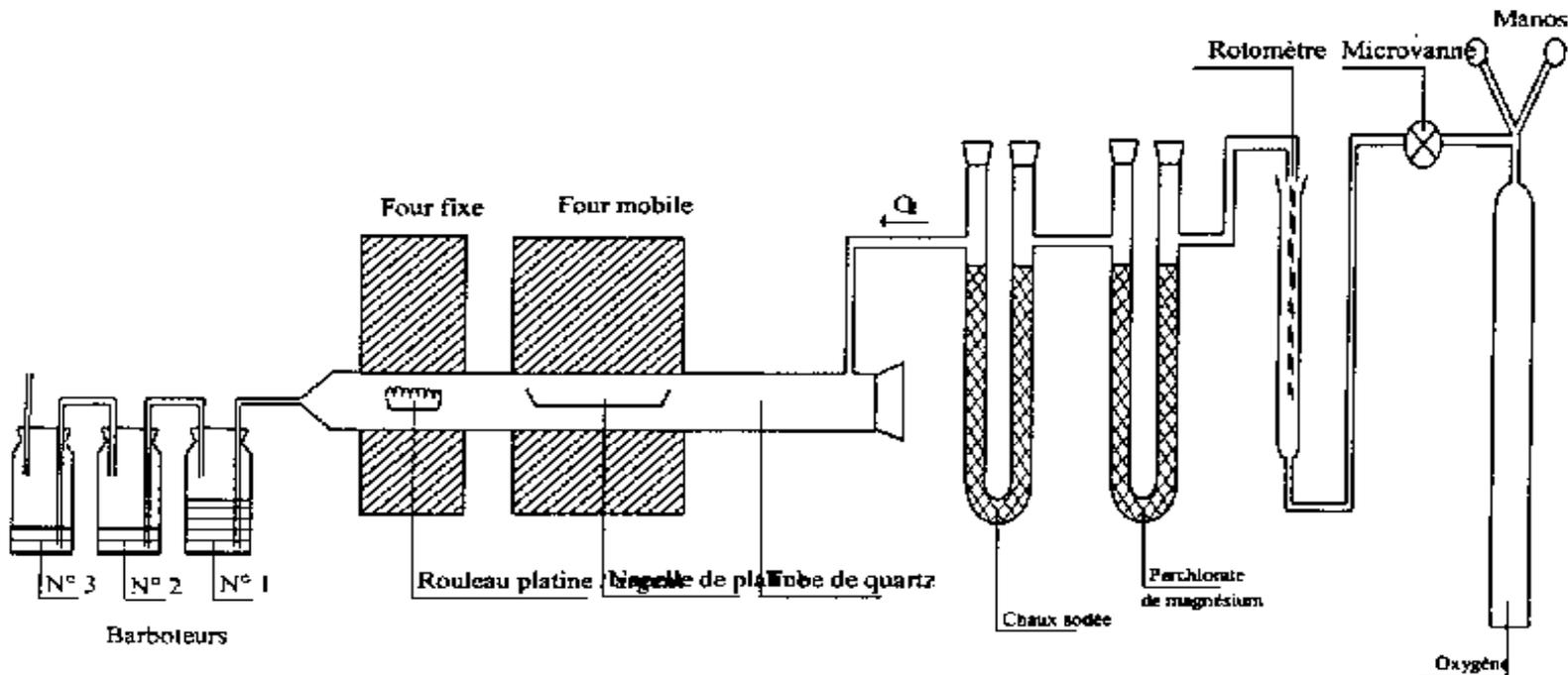
Purification des gaz

Piégeage du CO₂

- Barbotage bases fortes (NaOH, KOH)
- Barbotage bases faibles (amines, Carbosorb®)

Conversion :

- en baryte BaCO₃
- en benzène via l'éthylène



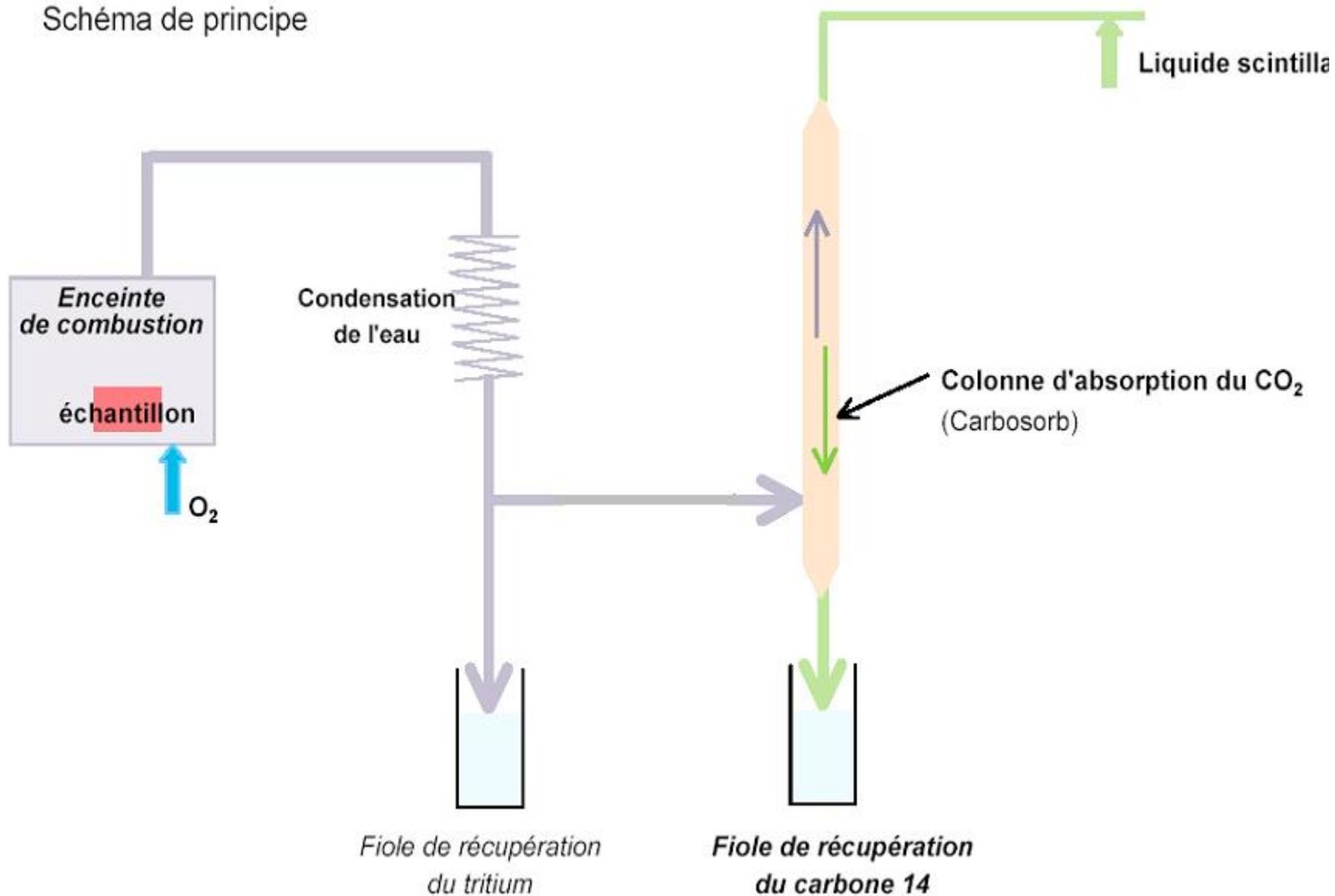
**Cf Norme NF
M60-320**

$P(O_2) \approx 8 \text{ bar}$



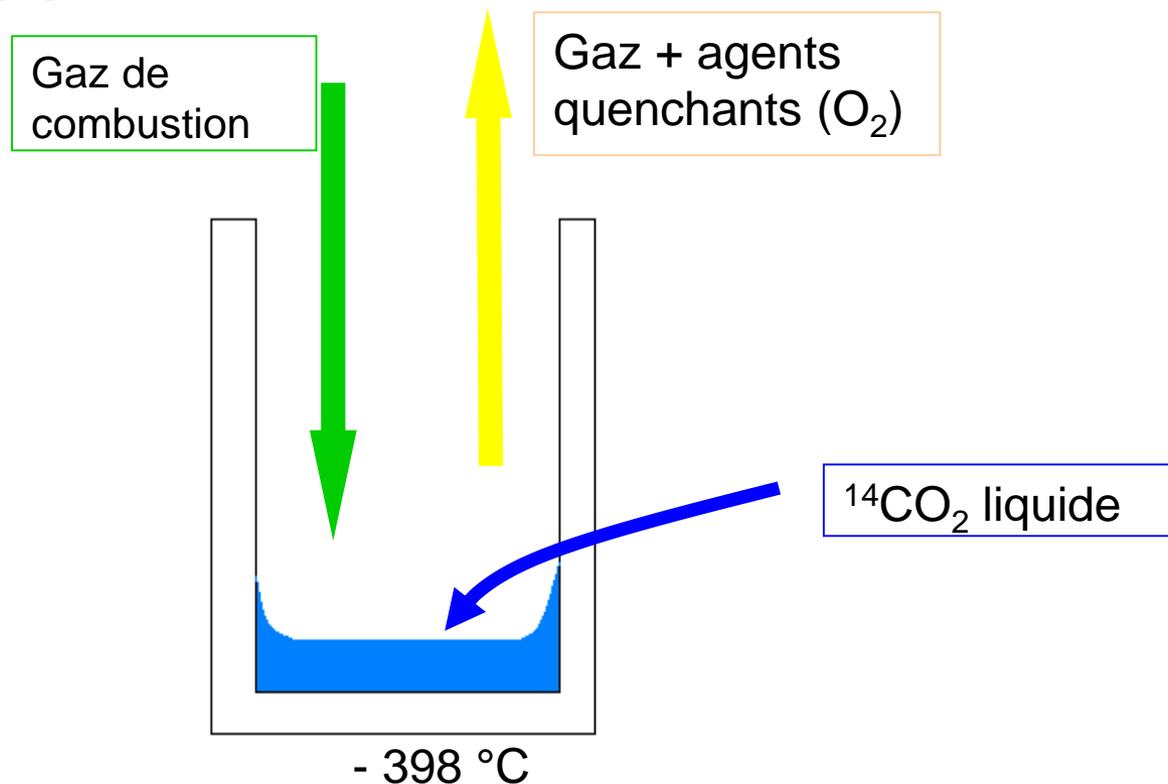
Temps de manipulation : 4 h

Schéma de principe



METHODES MARGINALES D'OXYDATION :

- Oxydation par voie électrolytique
- Oxydation enzymatique

PURIFICATION DES GAZ :

Combustion avec formation de CO_2

1. $\text{Li liq} + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{C}_2$
2. $\text{Li}_2\text{C}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + 2\text{LiO}$
3. $3(\text{CH}_2=\text{CH}_2) \rightarrow \text{Benzene}$

$$\eta \approx 67 \%$$

On peut aussi partir du précipité BaCO_3 :

1. $2\text{BaCO}_3 + 5\text{Mg}^\circ \rightarrow \text{BaC}_2 + \text{BaO} + 5\text{MgO}$
2. $\text{BaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2$
3. $3(\text{CH}_2=\text{CH}_2) \rightarrow \text{Benzene}$

$$\eta \approx 10 \text{ à } 30 \%$$

Autre méthode : la synthèse du méthane



Domaine A (anionique - covalent) :

- Solubilisation directe (gaz rare)
- Échanges anionique
- précipitation
- Synthèse chimique

Domaine B (iono-covalent) :

- Extraction liquide/liquide
- précipitation

Domaine C (ionique):

- Échanges cationique
- Extraction par éther-couronne (sur colonne)

BLOC A

**SE PLACER EN MILIEU HYDROPHOBE
RÉSINES ÉCHANGEUSES D'ANIONS
PRÉCIPITATION**

1. par **solubilisation** directe (cas des gaz rares)
2. par **synthèse** (synthèse du benzène)
3. par **complexation** puis extraction
(cas particulier de U et Ra)

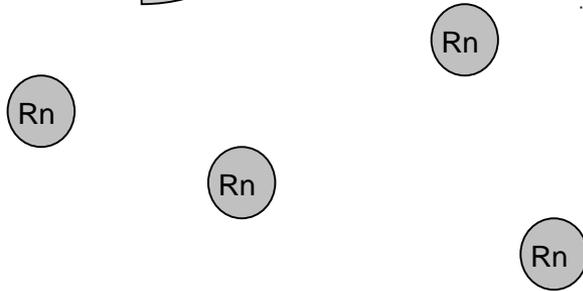
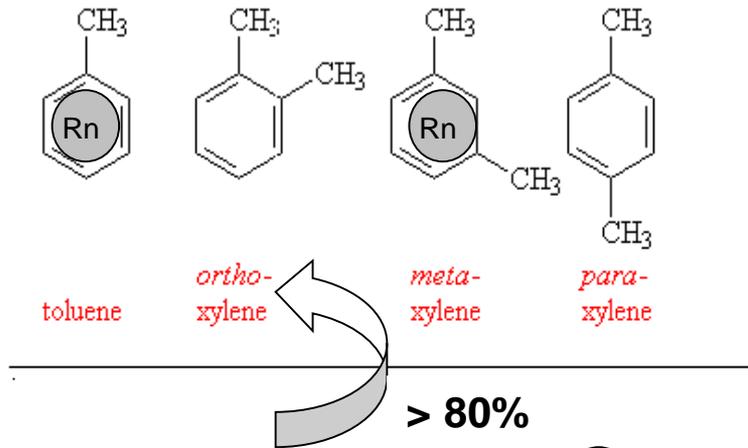
- Solubilisation de ^{222}Rn dans un solvant organique
(durée de l'équilibre : 3 heures)

Pour l'air :

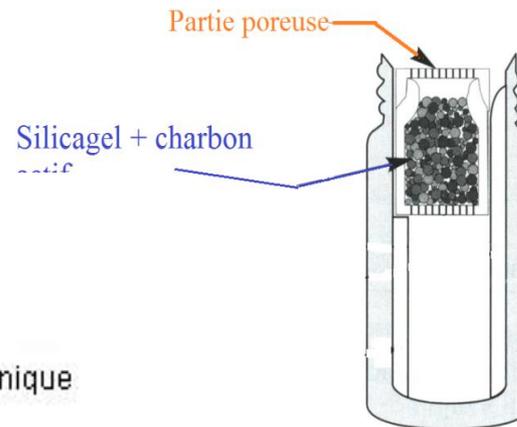
- 1,3 g de charbon actif + 0,9 g de silicagel
- Exposition 48 heures (95% de saturation en radon)
- « reflux » de vapeur d'un cocktail dans le mélange, équilibre atteint entre 3 à 6 heures. (rendement de désorption : 80%)

SOLUBILISATION DIRECTE : CAS DES GAZ RARES

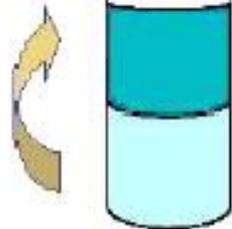
^{222}Rn – ^{85}Kr – ^{133}Xe



Pico-rad[®]



Ra-226 → Rn-222



Phase Organique

Echantillon aqueux

^{222}Rn

fixation

Echantillon

Charbon actif + Silicagel

Extraction liq/liq

Etape 1

Vapeurs de xylène ou toluène

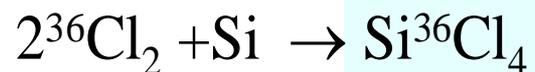
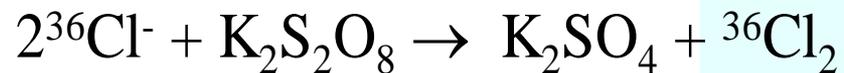
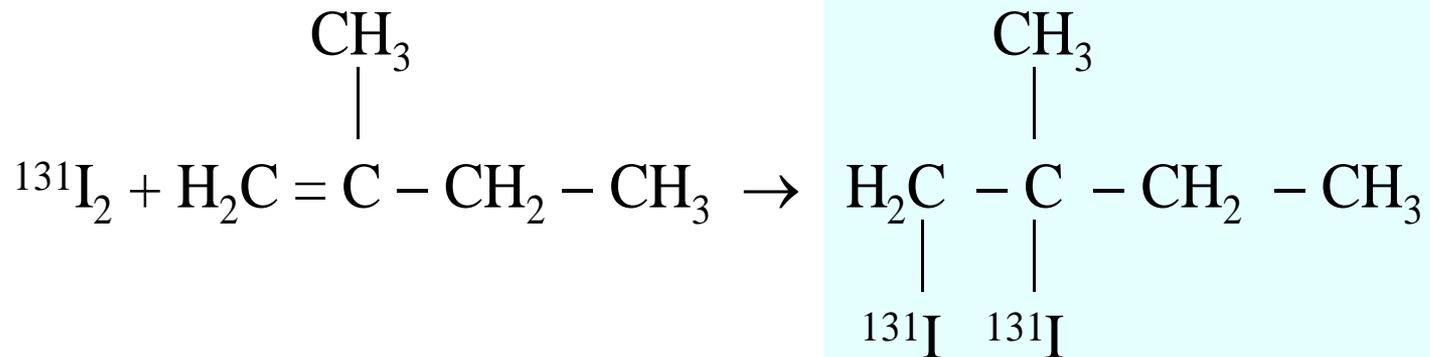
melange scintillant

Etape 2

Liquide scintillant

Comptage





Synthèse du benzène

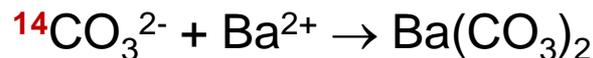
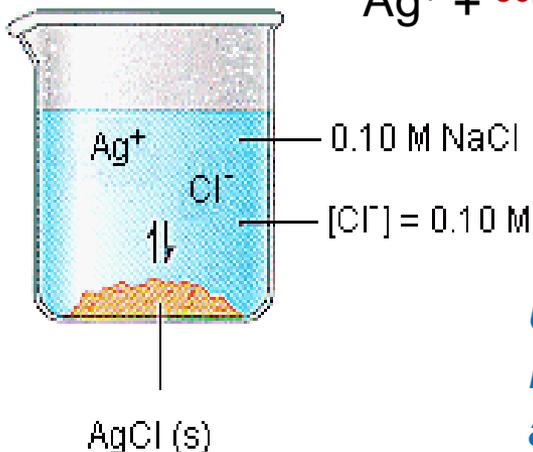
1. Combustion avec formation de CO_2
2. $\text{Li}_{\text{liq}} + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{C}_2$
3. $\text{Li}_2\text{C}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + 2\text{LiOH}$
4. $3(\text{CH}_2=\text{CH}_2) \rightarrow \text{Benzene}$



UniversityCollegeDublin

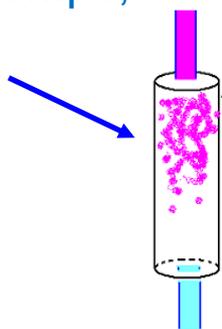
PRÉCIPITATION, ET ÉCHANGE D'IONS

PRECIPITATION

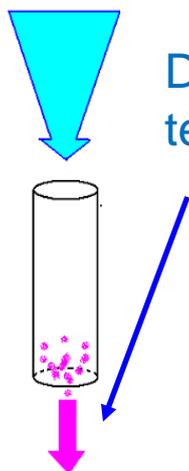


*Utilisation obligatoire d'un gel type Instagel+
La courbe de quenching est obtenue en augmentant progressivement les quantité de précipité*

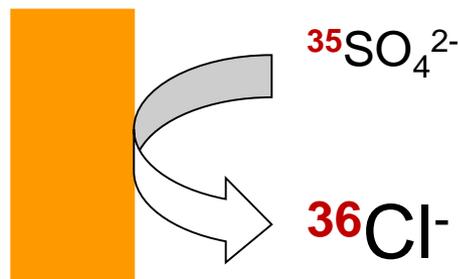
Premier temps, fixation



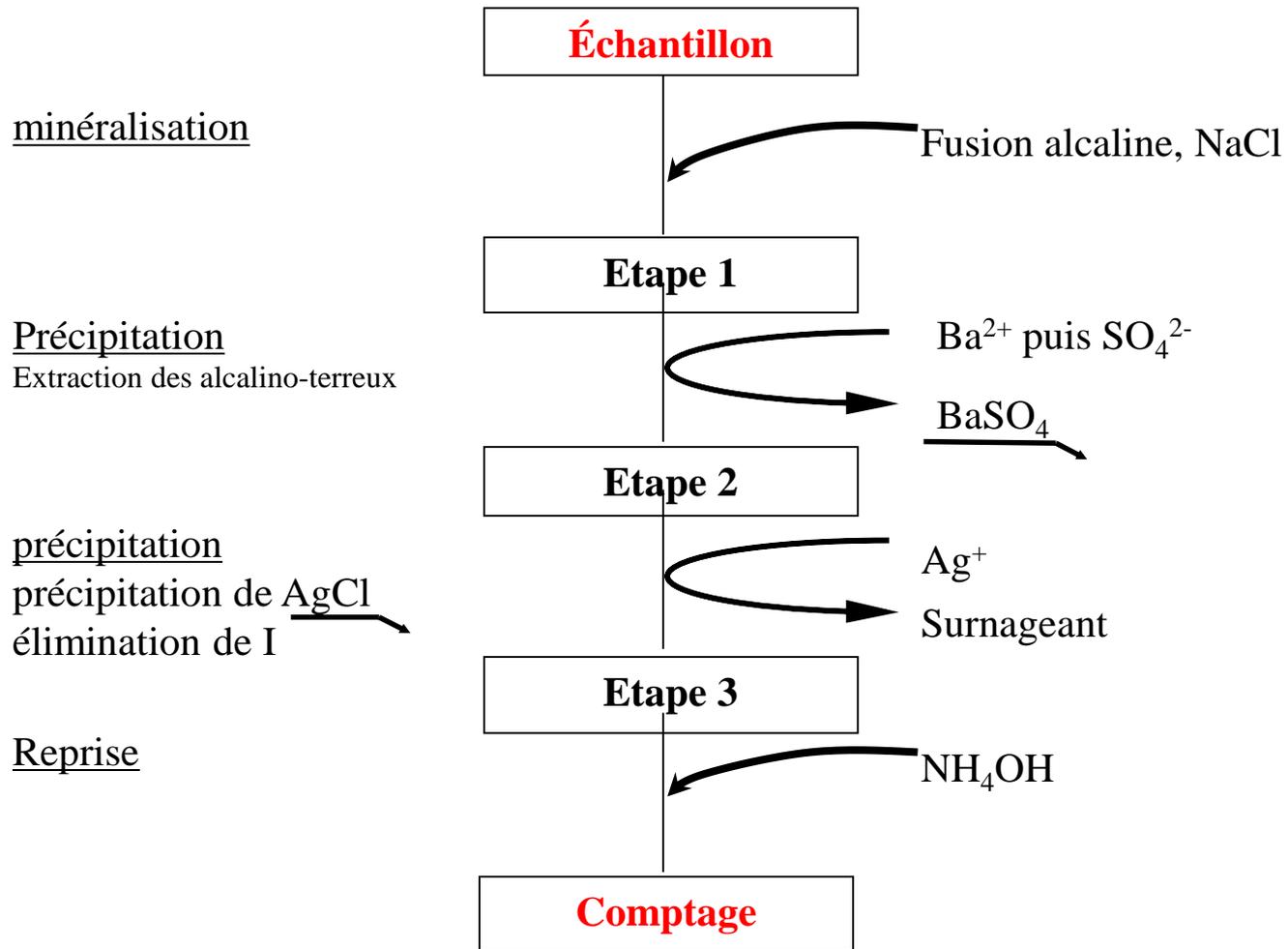
Deuxième temps, élution



ECHANGE D'ANIONS



^{36}Cl



^{35}S

Minéralisation

Fixation de la valence

Échantillon

H_2O_2 , HNO_3

Étape 1

Échange anionique

Fixation sous forme SO_4^{2-}

Résine préalablement conditionnée Cl^-

Étape 2

Elution

Élimination du Cs^+

Elution : tampon $\text{HCO}_3\text{Na}/\text{CO}_3\text{Na}_2$ à 0,5 mol/l

1^{ère} fraction : Cs^+

Étape 3

Elution

Récupération du soufre

Élution : tampon $\text{HCO}_3\text{Na}/\text{CO}_3\text{Na}_2$

Élimination de la résine

Étape 4

Précipitation

Élimination de $^{125}, ^{124}\text{Sb}$

SnCl_3 , HCl + H_2O_2

SbOCl

Étape 5

Neutralisation du milieu

Na_2CO_3

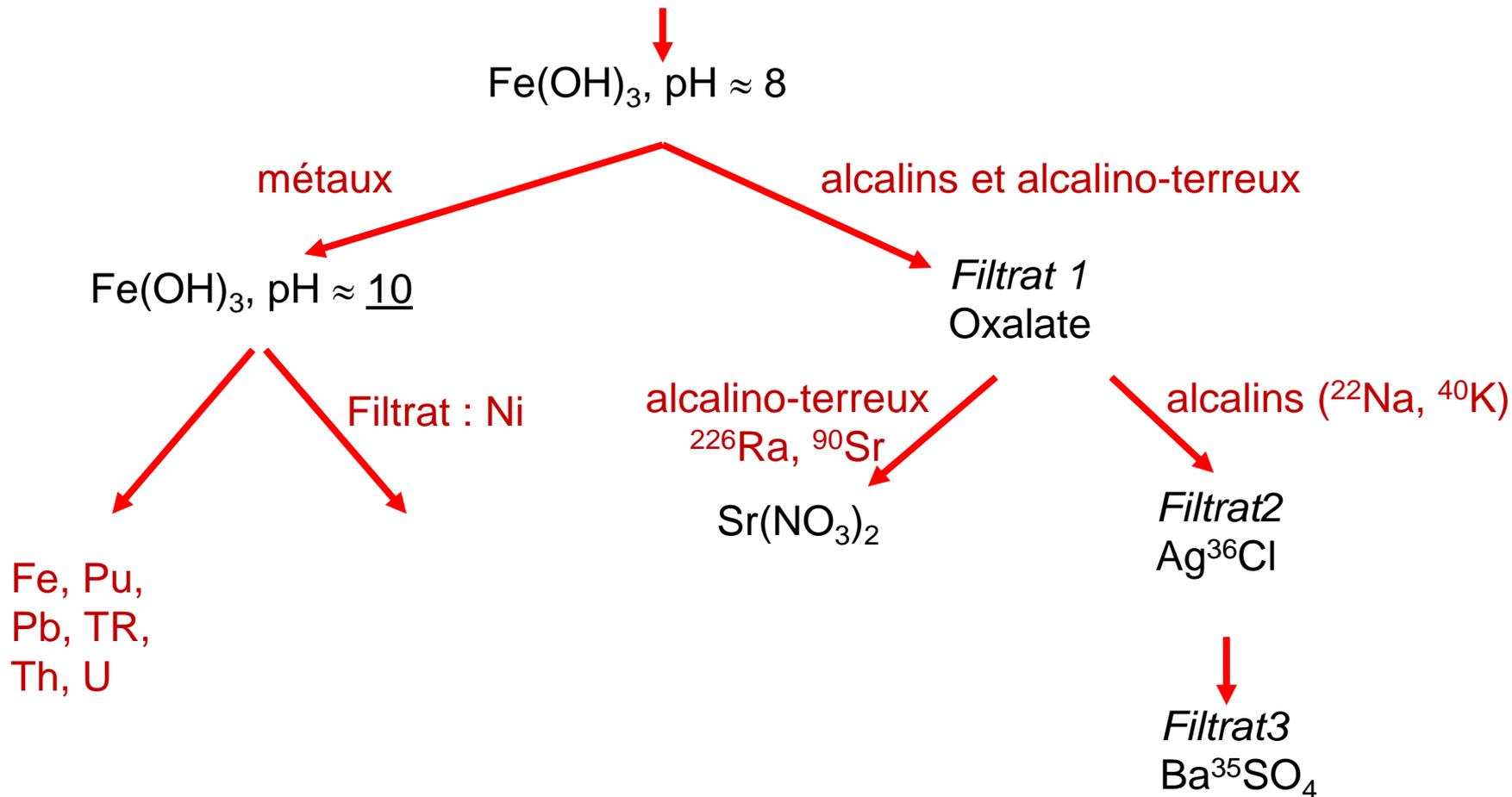
Comptage

BLOC B

EXTRACTION LIQ-LIQ

PRÉCIPITATION

La précipitation est souvent utilisée pour une extraction et/ou une concentration grossière de l'analyte



Bien maîtriser les courbes de solubilité

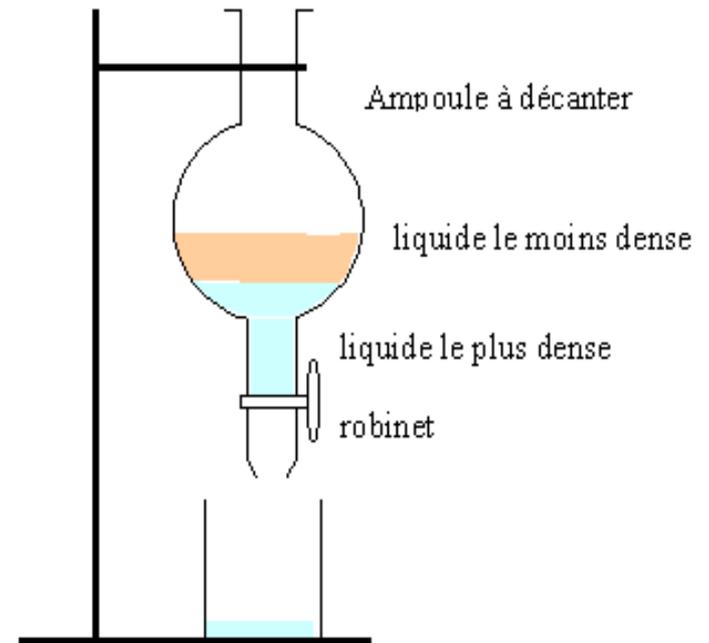
cea EXTRACTION LIQUIDE/LIQUIDE

^{210}Pb → extraction : HDEHP ou TTA dans toluène
→ ré-extraction : HDEHP ou TTA dans toluène

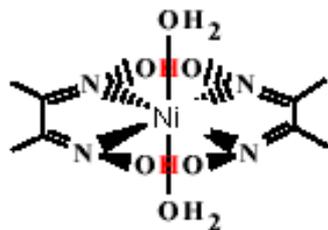
^{55}Fe → extraction : MIBK
→ ré-extraction : eau

^{63}Ni → extraction : DMG dans chloroforme
→ ré-extraction : HCl

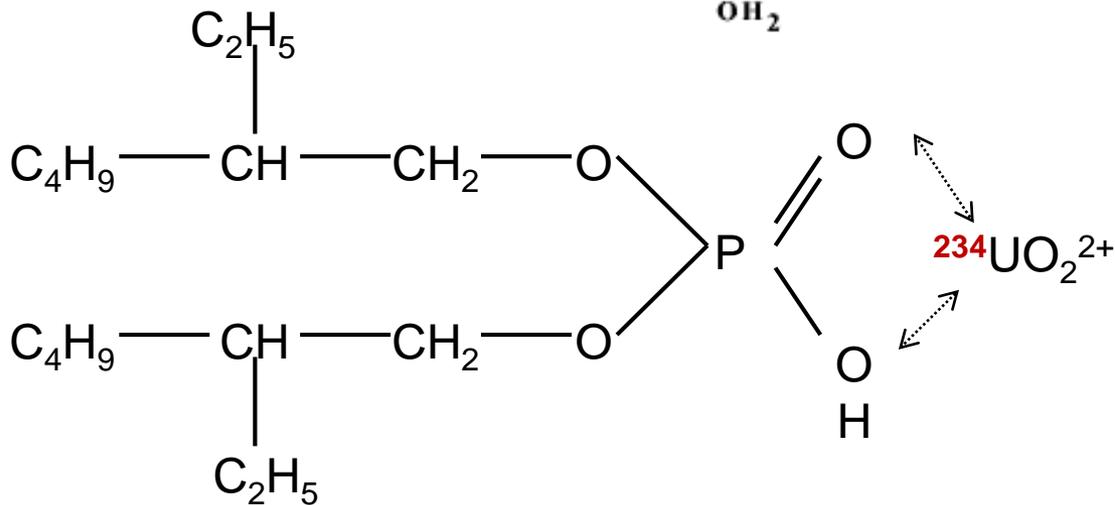
TR → extraction : HDEHP
→ ré-extraction : acide



cea EXTRACTION LIQ-LIQ, EXEMPLES



Norme NF M60-317



Norme NF M60-805-3

HDEHP

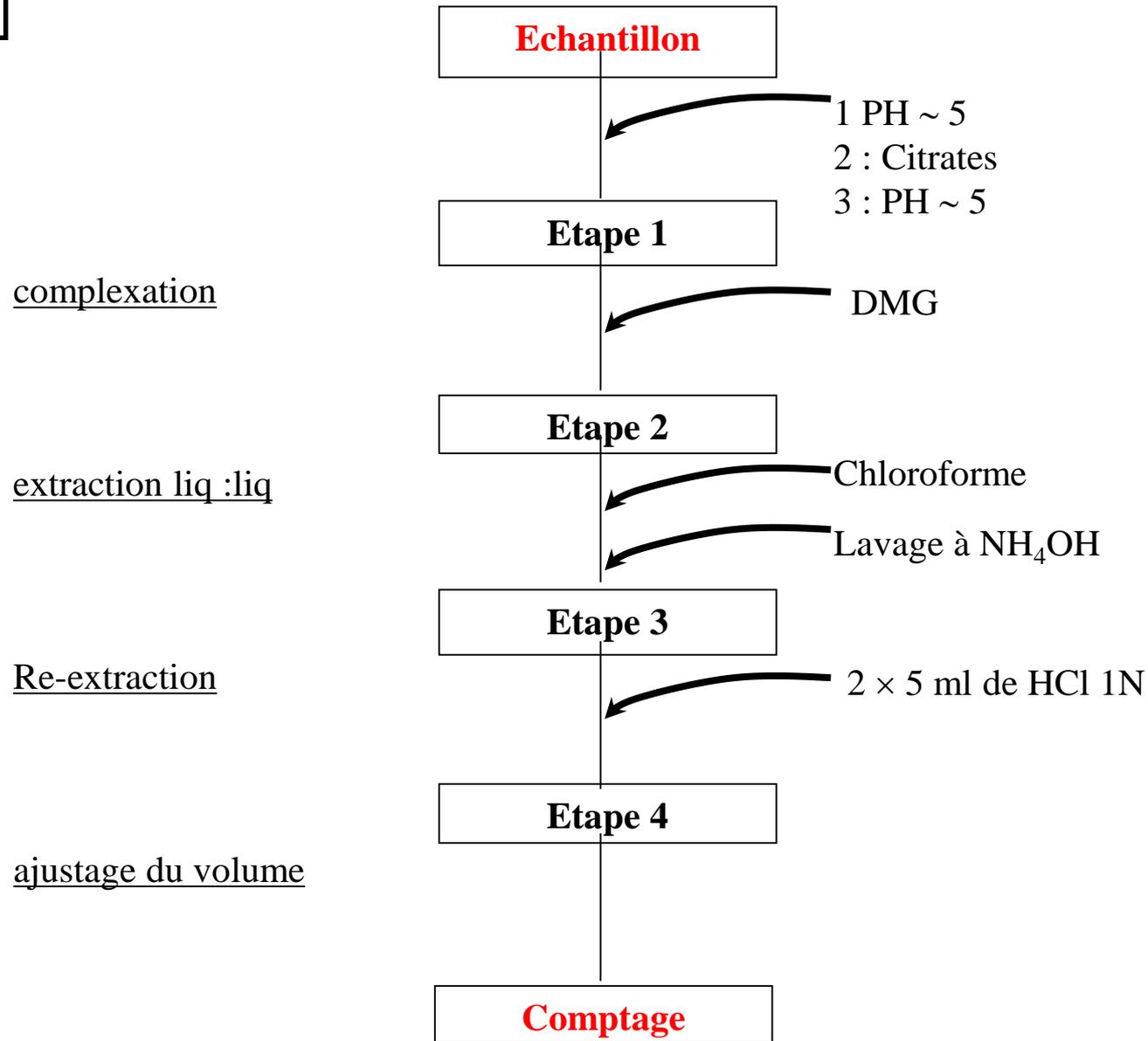


Extraction de ${}^{90}\text{Y}^{3+}$ /HDEHP

Normes NF M60-790-7 & NF M60-806-2



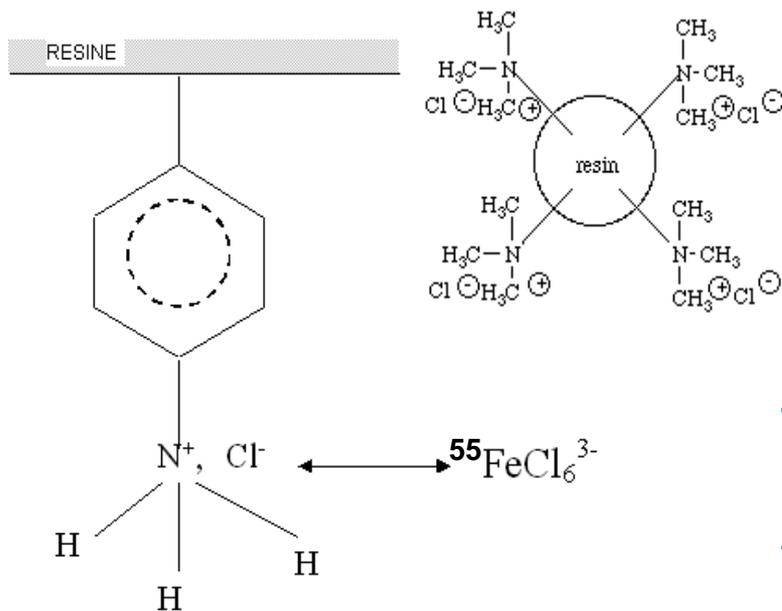
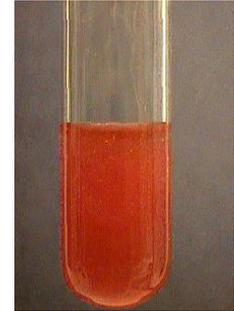
^{63}Ni



PRECIPITATION



Norme NF M60-805-3

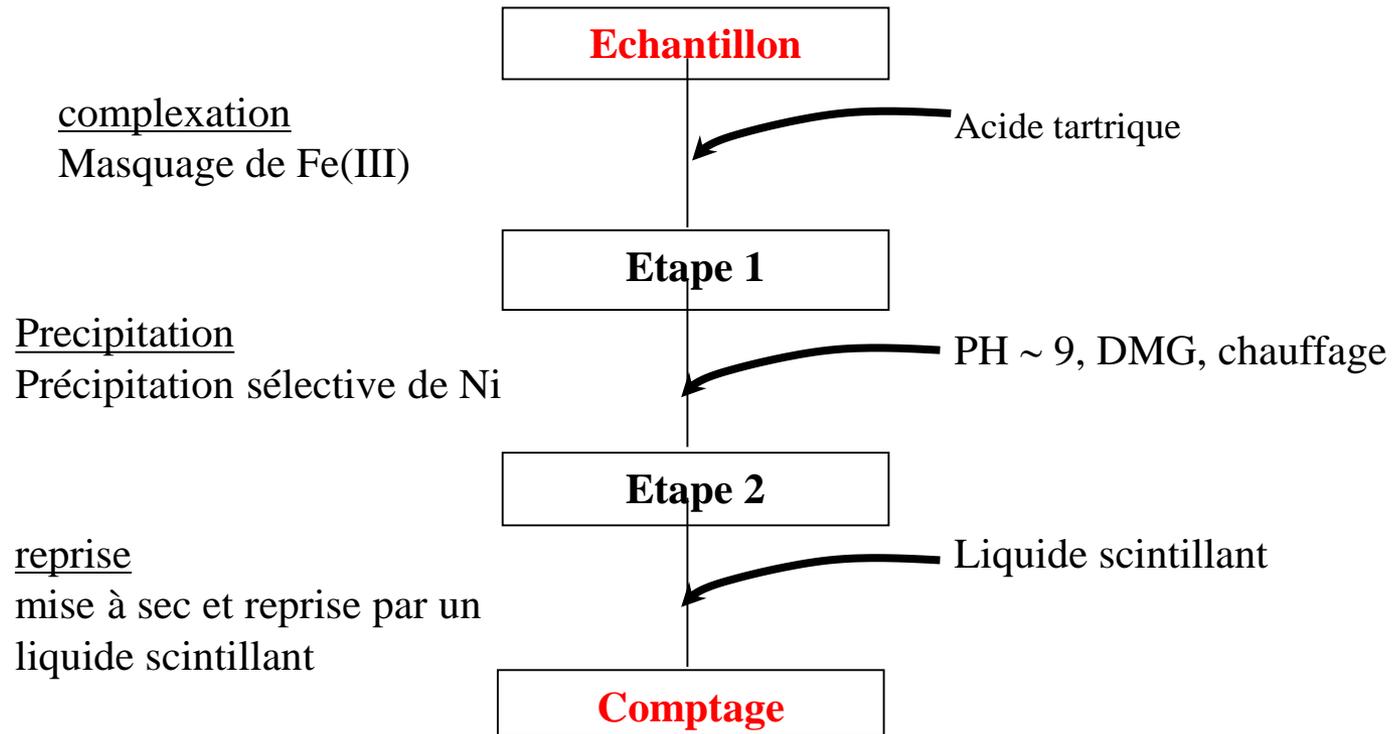


ECHANGE D'ANIONS

Technique utile pour éliminer les ions ferriques après une précipitation $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Autre anion : $^{99}\text{TcO}_4^{2-}$

^{63}Ni



^{55}Fe

Mise en solution

Fixation du fer à la valence +III

Echantillon

Étape 1

Précipitation

Élimination de Ce, Cs, Co, Mn,
Sr, Zn

Amener au pH ~ 9 avec NH_4OH

$\text{Fe}(\text{OH})_3$

Étape 2

Complexation

Formation de l'espèce :
 FeCl_6^{3-}

HCl

Étape 3

Échange d'anions

Fixation sur la colonne

Résine sulfonates conditionnée

Élution : milieu HCl dilué

Étape 4

Échange de cations

Résine d'échange cationique

Élimination de Pu, U & Zn

Étape 5

Purification

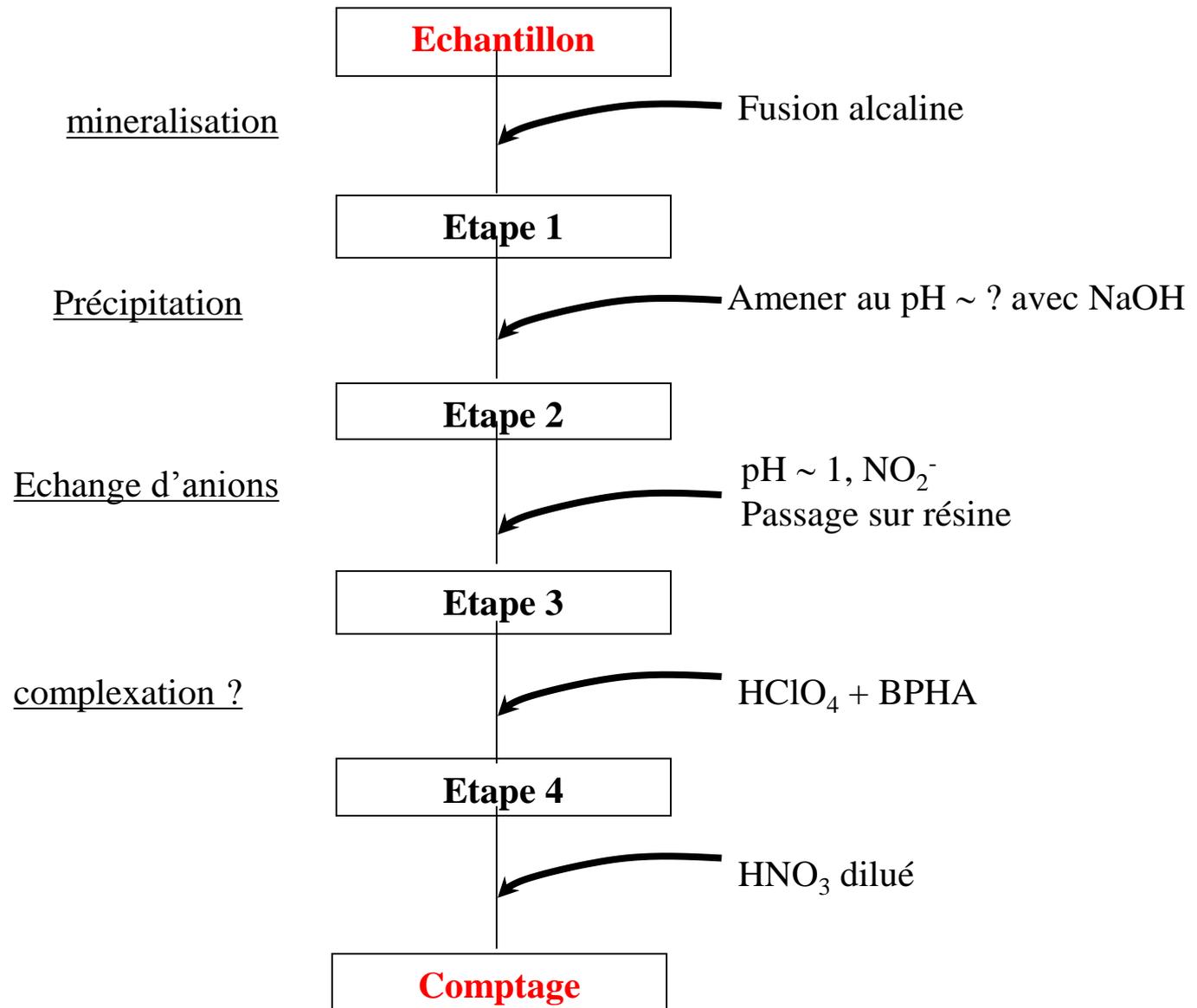
Précipitation

HPO_4^{3-} à pH ~ 3

Texte 1

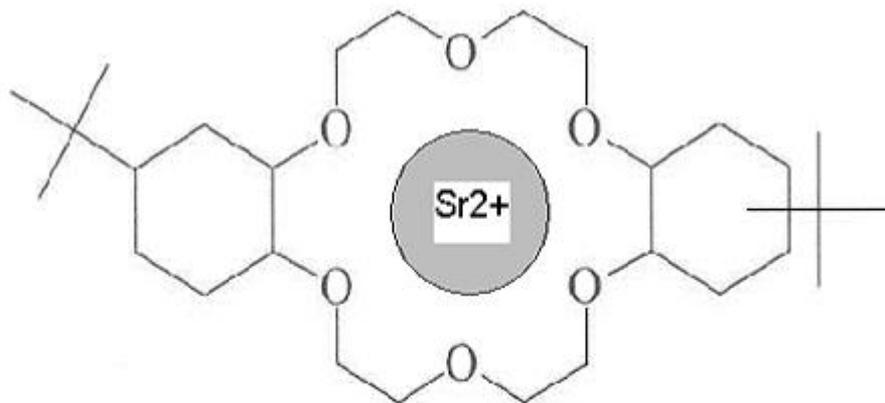
Comptage

^{99}Tc



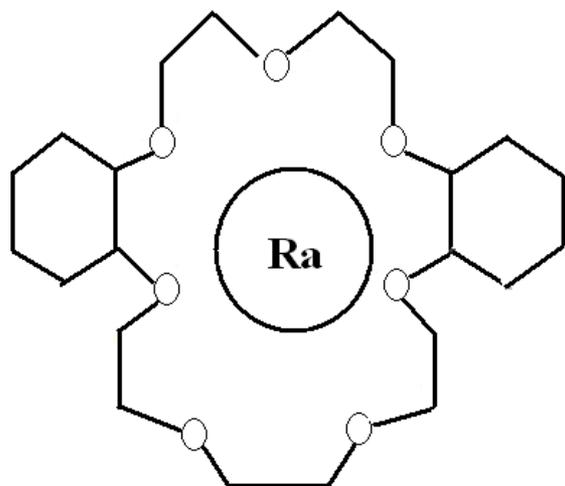
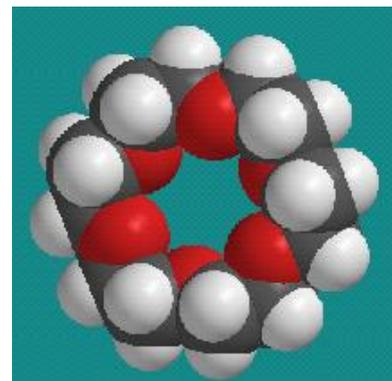
BLOC C

CAS DES ÉTHER-COURONNES



4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano 18-crown-6

Solvant : 1-octanol



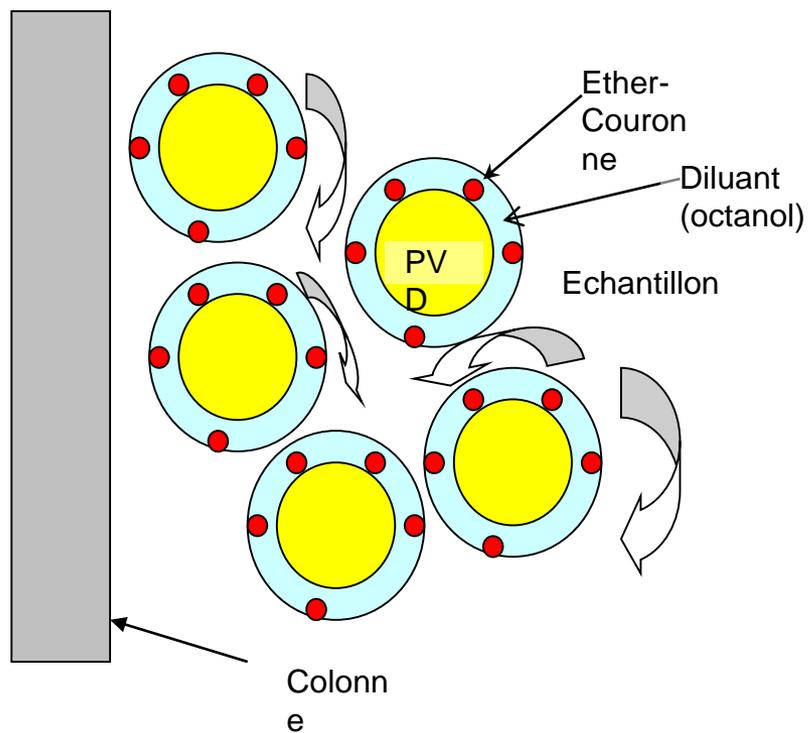
Norme NF M60-316 (effluents & déchets)

Norme NF M60-790-7 (sols)

Norme NF M60-806-3 (eaux)

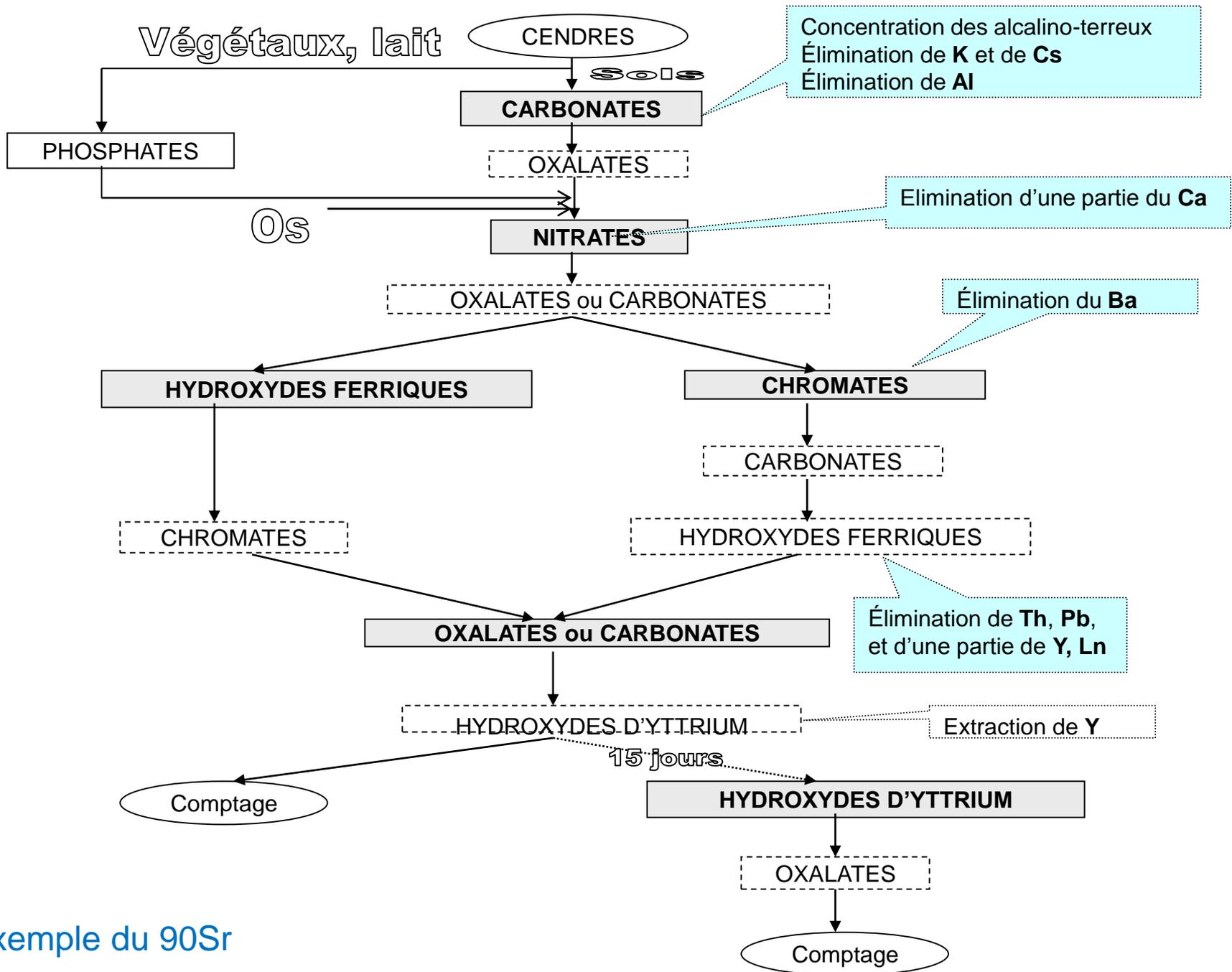
DCH21C7, n°CAS : 17455-21-9

Norme NF M60-803



Par chromatographie





Exemple du ^{90}Sr

cea EXEMPLES DE SÉPARATIONS PAS DE RECETTES GÉNÉRALES

Element	Extraction grossière	Forme	Opération	Réactif	Reprise
Gaz rare (Ar, Kr)	Aucune	Atomique	Solubilisation directe	Solvants aromatiques	Aucune
Halogène (Cl, I)	Aucune	Moléculaire	Solubilisation après synthèse	HSO_3^- puis NO_2^-	Aucune
<u>Cl</u>	Précipitation BaSO_4	Cl^-	Précipitation	Ag^+	NH_4OH
<u>S</u>	Résine anionique	SO_4^{2-}	Précipitation	Ba^{2+}	
	Résine anionique	SO_4^{2-}	Echange anionique	Résine amine quaternaire / NaCl	$\text{HCO}_3^-/\text{HCO}_3^{2-}$
<u>P</u>	Précipitation BaSO_4	PO_4^{3-}	Précipitation	Bi, Zr	
<u>C</u>	Combustion	CO_3^{2-}	Précipitation	Ba^{2+}	
	Combustion	benzene	Solubilisation après synthèse	Benzène	
Pb	Précipitation BaSO_4 ?	Pb^{2+}	Précipitation	Cl- ou I-	
	Précipitation BaSO_4 ?	Pb^{2+}	Complexation sur résine	Chelex 100 ou SrSpec (18C6)	
	Précipitation BaSO_4 ?	Pb^{2+}	Complexation, extraction liquide/liquide	HDEHP ou TTA dans toluène	
<u>Fe</u>	Précipitation $\text{Fe}(\text{OH})_3$	FeCl_6^{3-}	Echange anionique (si [Fe] de l'ordre du g/l)	Résine amine quaternaire / HCl	HCl dilué
	Aucune	Fe^{3+}	Extraction liquide/liquide (si [Fe] de l'ordre du mg/l)	MIBK	Eau
Tc	Résine anionique	TcO_4^{2-}	Echange anionique	Résine chlorure de méthyltriocetyl ammonium / NNO_3	$\text{HClO}_4 + \text{BPHA}$
<u>Ni</u>	Citrate de sodium	Ni^{2+}	Complexation, extraction liquide/liquide ([Ni] < 5 mg/l)	chloroforme / DMG	HCl
	Acide tartrique	Ni^{2+}	Précipitation ([Ni] > 5 mg/l)	DMG	HNO_3
U	Précipitation $\text{Fe}(\text{OH})_3$	UO_2^{2+}	Complexation, extraction liquide/liquide		
Pu	Précipitation $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Pu^{4+}	Echange anionique pour le Fe (V également résien Tru®)	HCl	
Th	Précipitation $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Th^{4+}	Echange anionique	Résine amine quaternaire / HNO_3	
TR	Précipitation LaF_3 , LaPO_4	TR^{3+}	Complexation, extraction liquide/liquide		
<u>Sr</u>	Précipitation PO_4^{3-} puis N	Sr^{2+}	Complexation sur résine	SrSpec (18C6)	
Ra	Précipitation BaSO_4	Ra^{2+}	Complexation sur résine	DCH21C7	
Na	Précipitations successives	Na^+	Aucune		
K	Précipitations successives	K^+	Aucune		
<u>H</u>	Combustion	HTO	Solubilisation	eau	Barbotage
	Combustion	benzene	Solubilisation après synthèse	Benzène	Aucune

129I

mineralisation
Passage à I⁻

Echantillon

Fusion alcaline
PH ~ 10, HClO⁻

Etape 1

reduction
Formation de I₂

HSO₃⁻ puis NO₂⁻

Etape 2

extraction liq/liq

Solvant CCl₄

Etape 3

re-extraction
Par oxydation ?

HNO₃ puis HSO₃⁻

Comptage

