



**HAL**  
open science

# Développement de méthodes radiochimiques innovantes en vue de la caractérisation du strontium-90 dans les déchets et effluents radioactifs

Emilie Baudat

► **To cite this version:**

Emilie Baudat. Développement de méthodes radiochimiques innovantes en vue de la caractérisation du strontium-90 dans les déchets et effluents radioactifs. Radiochimie. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS274 . tel-03863477

**HAL Id: tel-03863477**

**<https://theses.hal.science/tel-03863477v1>**

Submitted on 21 Nov 2022

**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.



Ecole doctorale 388 - Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre

Sorbonne Université

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives - Site de Saclay

# **Développement de méthodes radiochimiques innovantes en vue de la caractérisation du strontium-90 dans les déchets et effluents radioactifs**

Par Emilie BAUDAT

Thèse de doctorat en Chimie Physique et Chimie Analytique

Dirigée par Pascal FICHET

Encadrée par Céline GAUTIER et Isabelle BILLARD

Présentée et soutenue publiquement le 09 septembre 2022

Devant un jury composé de :

Christophe DEN AUWER	Professeur	Université Côte d'Azur	Président du jury
Maria BOLTOEVA	Chargée de recherche CNRS	Université de Strasbourg	Rapporteur
Philippe MOISY	Directeur de recherche	CEA - Marcoule	Rapporteur
Hugo JAEGLER	Ingénieur - chercheur	IRSN - Le Vésinet	Examineur
Pascal FICHET	Ingénieur - chercheur HDR	CEA - Saclay	Directeur de thèse
Isabelle BILLARD	Directrice de recherche CNRS	Université Grenoble Alpes	Encadrante
Céline GAUTIER	Ingénieur - chercheur	CEA - Saclay	Encadrante-invitée



### Résumé

La caractérisation radiologique des déchets et des effluents radioactifs nécessite la mesure de nombreux radionucléides dont le  $^{90}\text{Sr}$ . Les méthodes usuelles d'analyse du  $^{90}\text{Sr}$  sont performantes mais elles sont relativement longues et nécessitent l'utilisation de produits toxiques tels que l'acide nitrique fumant et les liquides scintillants. Ce travail de thèse a consisté à développer de nouvelles procédures d'analyse du  $^{90}\text{Sr}$ , en particulier de nouvelles méthodes de séparation. Une première méthode basée sur des précipitations sélectives successives a été optimisée à partir de la méthodologie des plans d'expériences et de la modélisation de la spéciation. A l'issue de ces travaux, l'acide nitrique fumant a été remplacé par de l'acide nitrique concentré à 69 % tout en préservant la sélectivité de la séparation entre le Sr et le Ca et une compréhension des mécanismes mis en jeu lors de cette précipitation a été apportée. Une seconde méthode utilisant la résine d'extraction chromatographique  $\text{Sr}^{\text{®}}$  a été développée en intégrant un nouveau prétraitement basé sur la résine  $\text{TRU}^{\text{®}}$ , permettant d'éliminer les interférents problématiques pour la mesure par scintillation liquide, comme le  $^{241}\text{Pu}$ . Enfin, une dernière méthode a été mise au point avec la résine dite scintillante appelée résine PS-Sr qui permet d'isoler le Sr, d'effectuer une mesure nucléaire par scintillation plastique et ainsi d'être conforme à la directive REACH. Les performances des méthodes ont été validées par la participation à des comparaisons inter-laboratoires.

Mot-clés :  $^{90}\text{Sr}$ , déchets et effluents radioactifs, méthode radiochimique, plan d'expériences, spéciation, résine  $\text{Sr}^{\text{®}}$ , résine  $\text{TRU}^{\text{®}}$ , résine scintillante, scintillation plastique et liquide, directive REACH

### Abstract

The radiological characterization of radioactive waste and effluents requires the measurement of many radionuclides, including  $^{90}\text{Sr}$ . The usual methods for  $^{90}\text{Sr}$  analysis are efficient but they are relatively long and require the use of toxic products such as fuming nitric acid and scintillation cocktails. This thesis work consisted in developing new analytical procedures for  $^{90}\text{Sr}$  analysis, in particular new separation methods. A first method based on successive selective precipitations was optimized using design of experiments methodology and speciation modelling. Fuming nitric acid was replaced by concentrated nitric acid at 69 % while preserving the separation selectivity between Sr and Ca, and an understanding of the mechanisms involved in this precipitation was provided. A second method using the Sr<sup>®</sup> chromatographic extraction resin was developed by including a new pre-treatment based on the TRU<sup>®</sup> resin, allowing the elimination of problematic interferents for liquid scintillation measurements, such as  $^{241}\text{Pu}$ . Finally, a method was developed with a scintillating resin called PS-Sr resin, which enables to isolate Sr, to perform a nuclear measurement by plastic scintillation and thus to be compatible with REACH regulation. The performances of the methods were validated by participation in inter-laboratory comparisons.

Keywords:  $^{90}\text{Sr}$ , radioactive waste and effluents, radiochemical method, design of experiments, speciation, Sr resin<sup>®</sup>, TRU resin<sup>®</sup>, scintillation resin, plastic and liquid scintillation, REACH regulation

### Remerciements

Pour commencer, je souhaite remercier le laboratoire qui m'a accueillie durant ces trois ans de thèse, le LASE au CEA de Saclay, et plus particulièrement la cheffe du laboratoire, Kimberly Colas. Je remercie, également, le service dont fait partie le LASE, le SEARS, dirigé par Lionel Gosmain et, avec comme adjointe, Caroline Mougel, également cheffe du LASE lors de ma première année de thèse. Enfin mes remerciements vont au département de physico-chimie du CEA et à son dirigeant, Emmanuel Tournon.

Ensuite, je tiens à remercier vivement les membres de mon jury de thèse, Maria Boltoeva et Philippe Moisy, qui ont également consenti au rôle de rapporteurs, ainsi que Christophe Den Auwer et Hugo Jaegler d'avoir accepté d'examiner mon travail.

J'adresse également mes remerciements à Azza Habibi et Vincent Maurice pour leur participation aux comités de suivis de première et deuxième années.

J'ai eu l'opportunité de développer une méthode sur résine PS-Sr grâce à Alex Tarancón, Hector Bagán et José García de l'Université de Barcelone qui ont accepté de collaborer avec moi et je tiens à les remercier pour cela ainsi que pour leur aide.

J'ai eu la chance de pouvoir encadrer une stagiaire durant 3 mois, Juliette Madeddu, que je remercie pour sa motivation et son travail sur la résine TK100<sup>®</sup>.

Je tiens à remercier et citer mes collaborateurs du LASE qui ont, chacun, contribué à cette thèse : Adeline Masset, Christèle Colin et avant son départ, Gabriel Lambrot pour le partage de leur connaissance en ICP-AES ; Christèle Colin (encore), Elodie Laporte et avant son départ, Margaux Giuliani pour leur expertise sur la radiochimie ; Eric Destrel et Mélanie Balandras pour leur participation à l'optimisation de la méthode par précipitations ; Jacques Bubendorff et Thomas Grangeon pour leur aide et leurs conseils sur les mesures nucléaires et René Brennetot pour ses recommandations en scintillation liquide. Je souhaite également remercier tous les autres collaborateurs, stagiaires, intérimaires actuels, Sarah, Yousim et Emma, et passés. Grâce à chacun, je vais garder d'excellents souvenirs de mon passage au LASE (même perturbé par un certain virus).

Je remercie également les personnes qui ont pris du temps pour me conseiller et m'aider sur ce projet, notamment Yann Kergadallan, Sylvain Leblond, Pascal Reiller et Michel Schlegel.

## Remerciements

---

Enfin, mes remerciements vont à mon directeur de thèse, Pascal Fichet, pour son soutien et sa bienveillance. Je suis reconnaissante de ses précieux conseils, toujours pertinents, pendant ces trois ans.

Ensuite, je remercie chaleureusement mon encadrante, Isabelle Billard du LEPMI au CNRS de Grenoble, pour son enthousiasme communicatif, sa persévérance qui a été un exemple et sa capacité à transmettre ses connaissances. Ce fût un réel plaisir d'avoir pu partager ce projet avec elle, même si à cause de la situation sanitaire, les échanges ont été principalement virtuels.

Je tiens tout particulièrement à remercier mon encadrante du CEA, Céline Gautier, en premier lieu, de m'avoir fait confiance en me proposant ce projet et d'avoir su me guider tout au long de ces 3 ans avec tous ses conseils et son expérience en radiochimie. Merci également pour les encouragements, la bonne humeur et l'optimisme qui m'ont aidée tous les jours mais surtout pour son attention aux détails sans faille !

Finalement merci à ma famille, mes amis et Yohan pour leur soutien et leur patience.

### Table des matières

Résumé .....	1
Abstract .....	2
Remerciements .....	3
Table des matières .....	5
Liste des figures .....	11
Liste des tableaux .....	17
Abréviations .....	21
Introduction.....	25
I. Etat de l'art.....	31
I.1. Contexte de l'étude .....	31
I.2. Déchets et effluents radioactifs.....	31
I.2.1. Origines et définitions .....	31
I.2.2. Gestion et classement.....	33
I.2.3. Caractérisation des déchets radioactifs .....	36
I.2.4. Types d'échantillons (matrices) .....	44
I.3. LASE : missions et objectifs.....	45
I.4. Strontium-90.....	47
I.4.1. Origine et caractéristiques .....	47
I.4.2. Comportement du $^{90}\text{Sr}$ dans l'organisme et dans l'environnement.....	48
I.4.3. $^{90}\text{Sr}$ dans les déchets et effluents radioactifs.....	49
I.4.4. Equilibre avec l' $^{90}\text{Y}$ .....	50
I.5. Mesure nucléaire du $^{90}\text{Sr}$ .....	52
I.5.1. Compteur proportionnel à gaz .....	52
I.5.2. Scintillation liquide .....	55
I.5.3. Scintillation plastique .....	59



## Table des matières

---

I.5.4.	Effet Cerenkov .....	60
I.5.5.	ICP-MS .....	62
I.6.	Méthodes de séparation pour la caractérisation du <sup>90</sup> Sr .....	64
I.6.1.	Méthodes par précipitation .....	65
I.6.1.1.	Méthode par précipitation avec l'acide nitrique .....	65
I.6.1.2.	Méthode par précipitation avec le rhodizonate de potassium .....	67
I.6.1.3.	Méthode par précipitation en milieu alcalin .....	68
I.6.2.	Méthode avec résines échangeuses d'ions.....	68
I.6.3.	Méthode par extraction liquide-liquide .....	69
I.6.4.	Méthode avec résines d'extraction chromatographique .....	70
I.6.4.1.	Résine Sr <sup>®</sup> .....	71
I.6.4.2.	Résine TK100 <sup>®</sup> .....	75
I.6.4.3.	Résine PS-Sr.....	76
I.6.5.	Techniques d'élution sur supports chromatographiques .....	77
I.6.5.1.	Par flux gravitationnel.....	78
I.6.5.2.	Boîte à vide.....	78
I.6.5.3.	Systèmes automatisés .....	79
I.6.5.4.	Systèmes automatisés sous basse pression.....	80
I.6.5.5.	Systèmes automatisés sous haute pression .....	82
I.6.6.	Méthodes alternatives .....	83
I.6.7.	Méthode de détermination du rendement de séparation .....	84
I.7.	Bilan de l'étude bibliographique .....	86
II.	Optimisation d'une méthode par précipitations sélectives successives avec l'acide nitrique .....	89
II.1.	Methodologie des plans d'expérience .....	89
II.1.1.	Introduction aux plans d'expériences .....	90

## Table des matières

---

II.1.2.	Partie expérimentale.....	92
II.1.2.1.	Réactifs et équipements .....	92
II.1.2.2.	Echantillons.....	94
II.1.2.3.	Plans d'expériences (DoE).....	95
II.1.2.4.	Méthode standard avec l'acide nitrique fumant .....	98
II.1.2.5.	Méthode optimisée avec de l'acide nitrique concentré à 69 % .....	100
II.1.3.	Résultats et discussions.....	101
II.1.3.1.	Plan de criblage selon Plackett-Burman .....	101
II.1.3.2.	Plan d'optimisation selon Box-Behnken .....	104
II.1.3.3.	Influence de la quantité d'entraîneur de Sr stable.....	109
II.1.3.4.	Détermination de la sélectivité de la méthode optimisée .....	111
II.1.3.5.	Comportement du Ca et du Ba .....	113
II.1.3.6.	Échantillons réels de déchets radioactifs.....	114
II.1.3.7.	Inter-comparaison NPL .....	116
II.2.	Modélisation de la spéciation.....	118
II.2.1.	Expériences, spéciation et programmes d'ajustement.....	120
II.2.1.1.	Réactifs et équipements .....	120
II.2.1.2.	Expériences .....	120
II.2.1.3.	Spéciation, programmes d'ajustement et données .....	121
II.2.2.	Résultats expérimentaux.....	124
II.2.2.1.	Phénomène de co-précipitation du calcium.....	124
II.2.2.2.	Présence d'adduits de HNO <sub>3</sub> .....	126
II.2.3.	Résultats de spéciation avec Phreeqc <sup>®</sup> et Minuit-Phreeqc <sup>®</sup> .....	126
II.2.3.1.	Description de la dissociation de l'acide nitrique .....	126
II.2.3.2.	Données de précipitation de Sr .....	130
II.2.4.	Modélisation avec Minuit-mix .....	131

## Table des matières

---

II.2.4.1.	Description de la dissociation de l'acide nitrique .....	131
II.2.4.2.	Phénomène de co-précipitation du calcium.....	132
II.2.4.3.	Données de précipitation du Sr .....	132
II.3.	Comparaison des méthodologies : DoE et modélisation de la spéciation .....	136
II.4.	Conclusions des études sur la précipitation du Sr et du Ca dans l'acide nitrique...	138
III.	Optimisation de la méthode avec résine d'extraction chromatographique Sr <sup>®</sup> .....	143
III.1.	Méthode et problématiques .....	143
III.2.	Identifications de la source de la perte du Sr .....	146
III.2.1.	Perte du Sr lors du prétraitement avant la séparation sur résine Sr <sup>®</sup> .....	146
III.2.2.	Matériel et réactifs.....	146
III.2.3.	Tests préalables et DoE .....	147
III.2.4.	Résultats et discussions.....	151
III.3.	Etude sur la résine Sr <sup>®</sup> .....	157
III.3.1.	Matériels et réactifs .....	158
III.3.2.	Evaluation de la sélectivité de la résine Sr <sup>®</sup> .....	160
III.3.2.1.	Expériences .....	160
III.3.2.2.	Résultats et discussions .....	161
III.3.3.	Etudes sur échantillons réels.....	164
III.3.3.1.	Expériences .....	165
III.3.3.2.	Résultats et discussions .....	165
III.3.4.	Utilisation de la résine TRU <sup>®</sup> .....	167
III.3.4.1.	Expériences .....	168
III.3.4.2.	Recroissance de l' <sup>90</sup> Y .....	170
III.3.4.3.	Résultats et discussions .....	171
III.4.	Inter-comparaison NKS.....	175

## Table des matières

---

III.5. Comparaison de techniques de séparation : flux gravitationnel, boîte à vide, basse pression sur système automatisé PrepFast MC® .....	178
IV. Evaluation de nouvelles résines d'extraction chromatographique .....	185
IV.1. Résine TK100® .....	185
IV.1.1. Matériels et réactifs .....	186
IV.1.2. Expériences .....	186
IV.1.3. Résultats et discussions.....	188
IV.2. Résine PS-Sr .....	193
IV.2.1. Matériels et réactifs .....	193
IV.2.2. Expériences .....	194
IV.2.3. Résultats et discussions.....	197
IV.2.3.1. Efficacité de la mesure par scintillation plastique .....	197
IV.2.3.2. Mesure de l' <sup>90</sup> Y.....	201
IV.2.3.3. Essais sur échantillons réels.....	204
IV.3. Comparaison des résines d'extraction .....	205
Conclusions et perspectives .....	211
Bibliographie .....	217
Annexes .....	239
Annexe 1. Composition des solutions QC.....	239
Annexe 2. Echantillons réels analysés .....	240



Liste des figures

Figure 1 : Cycle du combustible nucléaire © CEA/Com Ci Com Ca <sup>[4]</sup> ..... 31

Figure 2 : Carte des installations définitivement arrêtées ou en cours de démantèlement au 31 décembre 2020 ©ASN <sup>[5]</sup>..... 32

Figure 3 : Catégories de déchets radioactifs considérés selon leur niveau d'activité et leur période radioactive <sup>[6]</sup> Rappel : 1 Becquerel est égal à une désintégration par seconde..... 33

Figure 4 : Modes de désintégration nucléaire <sup>[18]</sup> ..... 36

Figure 5 : Schéma représentant la capture neutronique à l'origine du <sup>60</sup>Co et sa désintégration <sup>[20]</sup> ..... 37

Figure 6 : Exemple de distribution bimodale des produits de fission de trois actinides <sup>[22]</sup> .... 39

Figure 7 : Schéma représentant l'utilisation des mesures non destructives pour la caractérisation ; \*Radionucléides seuls (sans produits de fission ou d'activation) <sup>[16]</sup> ..... 41

Figure 8 : ICP-AES (gauche) et ICP-MS (droite) du LASE au CEA Saclay ..... 43

Figure 9 : Echantillons solides, graphites, métaux, déchets technologiques, filtres, frottis (haut de gauche à droite) ; bétons, résines échangeuses d'ions (REI) ; REI immobilisées dans du béton ; REI immobilisées dans un polymère organique ; boues (bas de gauche à droite)..... 44

Figure 10 : Echantillons liquides, effluents (gauche), huiles (milieu), concentrats (droite) .... 45

Figure 11 : Photographies des locaux du LASE au CEA de Saclay ..... 46

Figure 12 : Répartition en % des articles sur le <sup>90</sup>Sr en fonction du type d'échantillons (déterminée à partir de 120 publications datant de 1959 à 2022)..... 50

Figure 13 : Schéma de désintégration du <sup>90</sup>Sr <sup>[59]</sup> ..... 51

Figure 14 : Ratio entre les activités de <sup>90</sup>Y et <sup>90</sup>Sr en fonction du temps (jours) jusqu'à l'équilibre (gauche) ; Ratio entre l'activité initiale ( $A_0$ ) après isolement du <sup>90</sup>Sr et l'activité totale en fonction du temps (années) (droite) ..... 51

Figure 15 : Schéma d'un détecteur à ionisation gazeuse utilisé dans les compteurs proportionnels <sup>[61]</sup> ..... 53

## Liste des figures

---

Figure 16 : Représentation de la quantité de particules chargées captées par les électrodes en fonction du voltage appliqué et de la nature du rayonnement détecté <sup>[60]</sup> .....	54
Figure 17 : Exemple de solutés scintillants ; PPO, scintillant primaire $\lambda = 375$ nm (haut gauche) ; PBD, scintillant primaire $\lambda = 375$ nm (haut droite) ; POPOP, scintillant secondaire $\lambda = 415$ nm (bas) <sup>[82]</sup> .....	56
Figure 18 : Principe de transfert d'énergie pour une mesure par scintillation liquide <sup>[62]</sup> .....	57
Figure 19 : Effet du quenching sur le spectre de <sup>14</sup> C avec à droite la courbe non-quenchée et les trois courbes quenchées dans les plus basses énergies (sur la gauche du graphique) <sup>[18]</sup> .....	57
Figure 20 : Spectre théorique du <sup>89</sup> Sr, du <sup>90</sup> Sr et de l' <sup>90</sup> Y <sup>[87]</sup> .....	58
Figure 21 : Schéma représentant le mécanisme de mesure par scintillation plastique avec les sources de quenching potentielles <sup>[92]</sup> .....	60
Figure 22 : Spectre du <sup>90</sup> Sr, de l' <sup>90</sup> Y et du <sup>89</sup> Sr obtenu par mesure de l'effet Cerenkov <sup>[97]</sup> .....	61
Figure 23 : Schéma du fonctionnement d'un ICP-MS, ici quadripolaire <sup>[105]</sup> .....	63
Figure 24 : Structure du rhodizonate de potassium .....	67
Figure 25 : HDEHP, acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique <sup>[141]</sup> .....	70
Figure 26 : Schéma représentant la surface poreuse d'une bille de résine d'extraction avec ses trois phases <sup>[143]</sup> .....	71
Figure 27 : Structure de l'éther-couronne noté E par la suite (gauche) ; Schéma du Sr retenu sur l'éther-couronne (droite) ; Equilibre chimique mis en œuvre pour la séparation (bas) <sup>[145]</sup> .....	72
Figure 28 : $k'$ pour différents ions sur la résine Sr <sup>®</sup> en fonction de la concentration en acide nitrique dans la phase mobile entre 23 et 25°C <sup>[145]</sup> .....	73
Figure 29 : $k'_{Sr}$ de la résine Sr <sup>®</sup> en milieu HNO <sub>3</sub> 3 M en fonction de la concentration en différents sels <sup>[148]</sup> .....	74
Figure 30 : Profil d'élution de différents éléments sur la résine TK100 <sup>®</sup> <sup>[151]</sup> .....	76
Figure 31 : Composition de la Sr PS-résine ; plastique scintillant de Detec-Rad <sup>®</sup> <sup>[160]</sup> (gauche) ; extractant <sup>[145]</sup> (milieu) ; microsphère de résine scintillante Sr PS-résine <sup>[94]</sup> (droite) .....	77

## Liste des figures

---

Figure 32 : Matériel nécessaire pour le remplissage d'une colonne par flux gravitationnel (gauche) ; colonne pré-remplie de 2 mL à utiliser avec une élution par flux gravitationnel (milieu) ; colonne en cours de séparation (droite) .....	78
Figure 33 : Matériel nécessaire pour la séparation sur boîte à vide (gauche) ; cartouche pour boîte à vide de 2 mL (milieu) ; boîte à vide 4 positions avec deux cartouches (droite) .....	79
Figure 34 : Description du système PrepFast MC <sup>®</sup> par partie .....	81
Figure 35 : Schéma du système de chromatographie ionique utilisé par Cobb et al. <sup>[172]</sup> .....	82
Figure 36 : Visualisation du spectre de scintillation liquide de <sup>85</sup> Sr, <sup>89</sup> Sr, <sup>90</sup> Sr et <sup>90</sup> Y <sup>[176]</sup> .....	85
Figure 37 : Exemple d'une matrice d'Hadamard permettant la construction d'un plan d'expériences pour l'étude de 3 facteurs (notés X) à 2 niveaux (notés +1 et -1) .....	90
Figure 38 : Représentations graphiques de matrices d'expériences avec une matrice sphérique de Doehlert (gauche) avec 7 expériences pour deux facteurs et un matrice de Box-Behnken (droite) avec 13 expériences pour 3 facteurs <sup>[190, 191]</sup> .....	92
Figure 39 : Séparation de Sr et Ca par précipitation avec de l'acide nitrique, procédé étudié et optimisé par DoE .....	96
Figure 40 : Méthode standard du LASE avec l'acide nitrique fumant pour l'isolation et la mesure du <sup>90</sup> Sr .....	99
Figure 41 : Méthode optimisée avec l'acide nitrique concentré à 69 % pour l'isolation et la mesure du <sup>90</sup> Sr .....	101
Figure 42 : Graphique de Pareto des effets individuels pour Sr [%] .....	102
Figure 43 : Graphique de Pareto des effets individuels pour le Ca [%] .....	103
Figure 44 : Représentation graphique de la surface de réponses du Sr [%] (axe Z), axe X - CHNO <sub>3</sub> [%] ; axe Y - V <sub>tot</sub> [mL] .....	105
Figure 45 : Représentation graphique de la surface de réponses du Ca [%] (axe Z), axe X - CHNO <sub>3</sub> [%] ; axe Y - V <sub>tot</sub> [mL] .....	106
Figure 46 : Influence de la masse du précipité d'oxalate de Sr sur l'efficacité du compteur proportionnel du LASE .....	110



## Liste des figures

---

Figure 47 : Aperçu de l'élimination de 8 contaminants à chaque étape de la méthode optimisée - Z : valeur en %, les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont de 10 % à $k = 2$ .....	112
Figure 48 : Déviation en % des résultats de chaque laboratoire par rapport à la valeur assignée pour l'activité du $^{90}\text{Sr}$ dans l'échantillon AB <sup>[203]</sup> . Le code du LASE est le #159 (surligné en rouge) .....	117
Figure 49 : Comparaison entre les valeurs calculées par Phreeqc <sup>®</sup> avec la base de données Thermoddem 2017 (courbe verte), avec $K^{\circ}_{\text{HNO}_3\text{-Ruas}}$ (courbe rouge), avec les paramètres ajustés par MINUIT (courbe bleue), avec la fonction polynomiale empirique (courbe en pointillés) et avec les données expérimentales de Ruas et al. (carrés noirs) de la dissociation de l'acide nitrique.....	128
Figure 50 : Effet de l'intégration de la contribution de $\text{HNO}_2$ au modèle du système étudié avec Phreeqc <sup>®</sup> avec différentes constantes d'équilibre et comparaison avec les valeurs expérimentales de Ruas et al. ....	130
Figure 51 : Corrélation entre les valeurs calculées et expérimentales pour le modèle MINUIT-mix et le modèle DoE <sup>[183]</sup> .....	136
Figure 52 : Méthode standard du LASE de séparation sur résine $\text{Sr}^{\text{®}}$ pour mesurer l'activité du $^{90}\text{Sr}$ dans les déchets et effluents radioactifs <sup>[184]</sup> .....	145
Figure 53 : Rendement cumulé en Sr après chaque étape du prétraitement et suivi de l'élimination de 10 contaminants, les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont de 10 % à $k = 2$ .....	152
Figure 54 : Graphique de Pareto des effets individuels pour le rendement en Sr [%] .....	154
Figure 55 : Effets principaux et d'interactions sur le rendement en Sr obtenu avec un plan factoriel complet .....	156
Figure 56 : Test de la capacité de rétention du Sr de la résine $\text{Sr}^{\text{®}}$ lors d'une séparation sur colonne par flux gravitationnel (2 mL, 650-700 mg de résine), les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont de 10 % à $k = 2$ .....	161
Figure 57 : Séparations du Sr sur résine $\text{Sr}^{\text{®}}$ dans 3 échantillons en présence de K, Ca et Na en excès, les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont de 10 % à $k = 2$ .....	162

## Liste des figures

---

Figure 58 : Distribution de 27 contaminants et du Sr lors des différentes étapes de séparation sur la résine Sr <sup>®</sup> , les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont de 10 % à k = 2.....	163
Figure 59 : Extractant de la résine TRU <sup>®</sup> , CMPO <sup>[236]</sup> .....	167
Figure 60 : k' pour différents ions sur la résine TRU <sup>®</sup> en fonction de la concentration en acide nitrique dans la phase mobile entre 23 et 25°C <sup>[236]</sup> .....	168
Figure 61 : Schéma de la méthode avec la résine Sr <sup>®</sup> intégrant le nouveau prétraitement basé sur la résine TRU <sup>®</sup> .....	169
Figure 62 : Recroissance expérimentale de l' <sup>90</sup> Y mesurée à J + 1, J + 7 et J + 14 après la séparation, représentée par le rapport ( <sup>90</sup> Sr + <sup>90</sup> Y) / <sup>90</sup> Sr <sub>initial</sub> (carrés noirs) et comparée aux valeurs théoriques calculées (courbe vert).....	171
Figure 63 : Distribution de 27 contaminants et du Sr lors des différentes étapes de séparation sur la résine Sr <sup>®</sup> avec prétraitement sur résine TRU <sup>®</sup> , les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont de 10 % à k = 2.....	172
Figure 64 : Activité en <sup>90</sup> Sr mesurée de chaque laboratoire par rapport à la valeur assignée <sup>[242]</sup> . Le code du LASE est le #7 (surligné en rouge).....	176
Figure 65 : Suivi du profil de séparation d'un échantillon contenant du Sr et du Ca sur résine Sr <sup>®</sup> avec 3 techniques différentes, flux gravitationnel (bleu), PrepFast MC <sup>®</sup> (vert) et boîte à vide (rouge).....	178
Figure 66 : Protocole de séparation du <sup>90</sup> Sr sur la résine TK100 <sup>®</sup> <sup>[232]</sup> .....	187
Figure 67 : Séparation du Sr sur la résine TK100 <sup>®</sup> sur boîte à vide selon le protocole basé sur la littérature (Figure 66). Les incertitudes sur la réponse (déterminée à partir d'analyses par ICP-AES) sont de 10 % à k=2.....	189
Figure 68 : Séparation du Sr sur la résine TK100 <sup>®</sup> par boîte à vide selon deux alternatives au protocole initial, avec 10 mL de volume de lavage (bleu) et avec un échantillon dans 0,01 M HNO <sub>3</sub> lors du dépôt (rouge). Les incertitudes sur la réponse (déterminée à partir d'analyses par ICP-AES) sont de 10 % à k=2.....	190
Figure 69 : Graphique de Pareto des effets individuels pour le rendement en Sr [%].....	191

## Liste des figures

---

Figure 70 : Distribution de 27 contaminants et du Sr lors de la séparation sur la résine TK100®. Les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont de 10 % à k = 2 .....	192
Figure 71 : Synopsis de la séparation et de la mesure du <sup>90</sup> Sr basées sur l'utilisation de la résine dite scintillante PS-Sr.....	195
Figure 72 : Méthode pour la séparation sur résine PS-Sr pour mesurer l'activité du <sup>90</sup> Sr ....	196
Figure 73 : Spectre de la mesure nucléaire du <sup>90</sup> Sr séparé sur résine Sr® avec analyse par scintillation liquide (vert) et sur résine PS-Sr par scintillation plastique (rouge), à J = 0 et J + 10 après la séparation (recroissance de l' <sup>90</sup> Y).....	197
Figure 74 : Efficacité de comptage pour la mesure du <sup>90</sup> Sr sur la résine PS-Sr déterminée sur 11 points (rouge) représentés en fonction de la masse de Sr retenue en mg. Les données expérimentales de Saez-Munoz et al. [161] ont été ajoutées pour comparaison (noir) .....	199
Figure 75 : Distribution de 27 contaminants et du Sr lors de la séparation sur la résine PS-Sr en incluant la résine TRU® pour le prétraitement. Les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont de 10 % à k = 2.....	200
Figure 76 : Mesure par autoradiographie digitale de la cartouche de résine PS-Sr après séparation d'une source de <sup>90</sup> Sr à J = 0 et J + 7 .....	201
Figure 77 : Effet du séchage de la résine PS-Sr sur le spectre de <sup>90</sup> Sr + <sup>90</sup> Y .....	202
Figure 78 : Comparaison des points expérimentaux (carrés rouges) de la recroissance de l' <sup>90</sup> Y sur la résine PS-Sr et de la courbe théorique calculée (courbe noir en pointillé) .....	203

### Liste des tableaux

Tableau 1 : Principaux produits d'activation <sup>[21]</sup> (EC signifie capture électronique et IT transition isomérique) .....	38
Tableau 2 : Produits de fission principaux .....	40
Tableau 3 : Actinides considérés .....	40
Tableau 4 : Récapitulatif des composés et paramètres physico-chimiques à déclarer .....	43
Tableau 5 : Isotopes du strontium. A = origine artificielle et N = origine naturelle.....	47
Tableau 6 : Caractéristiques principales du <sup>90</sup> Sr <sup>[32]</sup> .....	47
Tableau 7 : Valeurs limites d'activité en <sup>90</sup> Sr pour la commercialisation d'aliments dans l'Union Européenne <sup>[42]</sup> .....	49
Tableau 8 : Revue des différentes recommandations pour la concentration d'acide nitrique en % volumique à utiliser pour la précipitation de Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> selon les publications .....	66
Tableau 9 : Plan expérimental de Plackett-Burman pour identifier les paramètres influençant la précipitation des nitrates de Sr et de Ca après l'addition d'acide nitrique (plan de criblage). Les incertitudes sur les réponses (déterminées à partir d'analyses par ICP-AES) sont de 10 % à k=2 .....	97
Tableau 10 : Plan de Box-Behnken pour déterminer les surfaces de réponse pour la précipitation des nitrates de Sr et de Ca après addition d'acide nitrique (plan d'optimisation). Les incertitudes sur les réponses (déterminées à partir d'analyses par ICP-AES) sont à 10 % pour k=2 .....	98
Tableau 11 : Validation du modèle en utilisant l'intervalle de confiance déterminé à partir des moyennes expérimentales et des écarts-types absolus, les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont de 10 % à k = 2.....	107
Tableau 12 : Pourcentage d'alcalino-terreux récupérés dans le précipité final avec les écarts-types relatifs déterminés par des mesures ICP-AES (moyenne de 3 mesures pour chaque méthode), incertitudes à 10 % pour k = 2 .....	113

## Liste des tableaux

---

Tableau 13 : Comparaison des résultats sur un échantillon de déchets radioactifs avec la méthode standard validée et la méthode optimisée, moyenne sur 5 mesures avec la méthode optimisée et 3 mesures avec la méthode standard, les incertitudes sont de 10 % à $k = 2$ ...	116
Tableau 14 : Paramètres de la base de données Thermodem 2017 et valeurs ajustées avec MINUIT <sup>[220]</sup> , *valeur fixe (voir texte) .....	122
Tableau 15 : Comparaison des rendements de précipitation pour trois conditions initiales différentes avec Sr et Ca, Sr seul et Ca seul. Les incertitudes sont à 10 % à $k=2$ .....	124
Tableau 16 : Données expérimentales utilisées pour la détermination des modèles avec DoE <sup>[182]</sup> et pour les modèles de spéciation. Les incertitudes sont à 10 % à $k=2$ .....	125
Tableau 17 : $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HNO}_3$ calculés avec le rapport $\text{NO}_3^-/\text{Sr}$ mesuré en fonction de la concentration en acide nitrique. Les incertitudes sont données en valeurs absolues à $k=2$ . .....	126
Tableau 18 : Paramètres utilisés pour le modèle de Minuit-mix avec leurs valeurs. * indique les paramètres fixes .....	135
Tableau 19 : Plan expérimental de Plackett-Burman pour identifier les paramètres influençant le rendement en Sr ( $\eta_{\text{Sr}}$ ) obtenu après le prétraitement avant la séparation sur résine $\text{Sr}^{\text{®}}$ (plan de criblage). Les incertitudes sur la réponse (déterminée à partir d'analyses par ICP-AES) sont de 10 % à $k=2$ .....	149
Tableau 20 : Plan factoriel complet pour identifier les interactions entre les facteurs étudiés. Les incertitudes sur la réponse (déterminée à partir d'analyses par ICP-AES) sont de 10 % à $k=2$ .....	150
Tableau 21 : Plan d'optimisation composite pour déterminer la surface de réponse du rendement de Sr ( $\eta_{\text{Sr}}$ ) en fonction des 3 paramètres $m_{\text{F}}$ , $m_{\text{Si}}$ et $m_{\text{Al}}$ . Les incertitudes sur la réponse (déterminée à partir d'analyses par ICP-AES) sont de 10 % à $k=2$ .....	151
Tableau 22 : Résultats de l'analyse du $^{90}\text{Sr}$ dans des échantillons de déchets radioactifs avec la méthode de séparation sur résine $\text{Sr}^{\text{®}}$ sans prétraitement, comparaison du lavage avec et sans acide oxalique.....	166
Tableau 23 : Résultats de l'analyse du $^{90}\text{Sr}$ dans des échantillons de déchets radioactifs avec la méthode de séparation sur résine $\text{Sr}^{\text{®}}$ avec le prétraitement utilisant la résine TRU <sup>®</sup> ....	173

## Liste des tableaux

---

Tableau 24 : Résultats de l'analyse du $^{90}\text{Sr}$ dans l'échantillon 4.B (concentrat) avec la méthode de séparation sur résine $\text{Sr}^{\text{®}}$ avec le prétraitement utilisant deux résines $\text{TRU}^{\text{®}}$ .....	175
Tableau 25 : Comparatif des différentes techniques de séparation.....	180
Tableau 26 : Plan expérimental de Plackett-Burman pour identifier les paramètres influençant le rendement en Sr ( $\eta_{\text{Sr}}$ ) et le rendement en Ca ( $\eta_{\text{Ca}}$ ) obtenus après la séparation sur résine $\text{TK100}^{\text{®}}$ (plan de criblage). Les incertitudes sur la réponse (déterminée à partir d'analyses par ICP-AES) sont de 10 % à $k=2$ .....	188
Tableau 27 : Résultats de l'analyse du $^{90}\text{Sr}$ dans des échantillons de déchets radioactifs avec la méthode de séparation sur résine $\text{PS-Sr}$ avec le prétraitement utilisant une ou deux résines $\text{TRU}^{\text{®}}$ .....	204
Tableau 28 : Comparatif des méthodes d'analyse du $^{90}\text{Sr}$ sur résine d'extraction chromatographique.....	206



### Abréviations

AAS	Spectroscopie d'absorption atomique
AES	Spectroscopie d'émission atomique
AMS	Spectrométrie de masse par accélérateur
ANDRA	Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs
ASN	Autorité de sûreté nucléaire
BIMSA	Biding mean spherical approximation
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
En	Ecart normalisé
FA-VL	Déchets de faible activité à vie longue
FMA-VC	Déchets de faible à moyenne activité à vie courte
HA	Déchets de haute activité
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
CI	Chromatographie Ionique
CIRES	Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage (dans l'Aube)
CMPO	Oxyde d'octylphenyl-N,N-di-isobutyl carbamoyle phosphine
CMR	Cancérogène, mutagène, reprotoxique
COT	Carbone organique total
CPM	Coups par minute
CSA	Centre de stockage de l'Aube
CSM	Centre de stockage de la Manche
DoE	Plan d'expériences (Design of Experiment)
DTPA	Acide diéthylène triamine penta acétique
ESI	Ionisation par électronébuliseur
HDEHP	Acide di-(2-ethylhexyl)phosphorique
HPIC	Chromatographie ionique à haute performance
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance



## Abréviations

---

ICP	Plasma à couplage inductif
INB	Installation nucléaire de base
IRSN	Institut de radioprotection et sûreté nucléaire
LASE	Laboratoire d'analyse en soutien aux exploitants
LD	Limite de détection
LQ	Limite de quantification
MA-VL	Déchets de moyenne activité à vie longue
MS	Spectrométrie de masse
NKS	Nordic nuclear safety research
NPL	National physical laboratory
NTA	Acide nitrilotriacétique
PBD	2-phényl-5-biphényl-1,3,4,-oxadiazole
PMT	Photomultiplicateur
POPOP	1,4-(di-2-(5-phényloxazolyl))-benzol
PPO	2,5-diphényloxazole
REACH	Enregistrement, évaluation, autorisation, restriction des substances chimiques
REI	Résine échangeuse d'ions
RIMS	Spectrométrie de masse avec ionisation par résonance
SEARS	Service d'études analytiques et de réactivité des surfaces
SIT	Specific ion interaction theory
TBP	Tributylphosphate
TFA	Déchets à très faible activité
TIMS	Spectrométrie de masse à thermo-ionisation
TTHA	Acide triéthylène tétramine hexaacétique
UNGG	Uranium naturel-graphite gaz
VTC	Déchets à vie très courte

# Introduction



### Introduction

La caractérisation des déchets et effluents radioactifs est une étape clé de leur gestion. En effet, l'ANDRA (agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) exige de la part de tous les producteurs de déchets nucléaires de déclarer la composition chimique et radiologique des différents lots de déchets. Avec la forte croissance des activités d'assainissement et démantèlement, une hausse importante des volumes de déchets radioactifs produits est attendues d'où la nécessité de développer des méthodes de caractérisations robustes et adaptées à la grande diversité des matrices rencontrées.

Au commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) de Saclay, le laboratoire d'analyse en soutien aux exploitants (LASE) a pour mission de caractériser des déchets radioactifs de faible et moyenne activité produits par le centre mais également par des clients externes. Afin de répondre à ces demandes, il est dans l'intérêt du laboratoire de mener des activités de recherche et développement sur les méthodes utilisées pour améliorer leurs performances analytiques, rester en conformité avec les nouvelles exigences et directives réglementaires tout en maintenant un environnement de travail optimal et sécurisé pour les opérateurs.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce projet de thèse qui a pour but de développer des méthodes radiochimiques innovantes en vue de la caractérisation du  $^{90}\text{Sr}$  dans les déchets et effluents radioactifs.

Le  $^{90}\text{Sr}$  est un radionucléide à vie intermédiaire qui est souvent analysé dans les déchets et effluents radioactifs car il s'agit d'un produit de fission caractéristique. Etant un émetteur bêta pur, il faut l'isoler de la matrice et des interférents de mesure au préalable de sa mesure nucléaire. Pour cela, des méthodes radiochimiques sont mises en place dans les laboratoires dédiés.

Au LASE, deux méthodes sont actuellement utilisées : la première est basée sur des précipitations sélectives successives et la seconde sur une résine d'extraction chromatographique appelée résine  $\text{Sr}^{\text{®}}$ , commercialisée par Triskem. Malgré leurs performances acceptables, l'utilisation de produits dangereux, notamment toxiques pour les opérateurs ou encore concernés la directive européenne REACH (enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des substances chimiques), incite le laboratoire à revoir

ces deux méthodes afin de les adapter aux nouvelles normes de travail. Par ailleurs, des problèmes sur certains échantillons, par exemple les bétons, amènent à devoir repenser ces méthodes pour qu'elles soient plus robustes et adaptées à la plus grande diversité d'échantillons rencontrés.

Le projet a donc été divisé en trois objectifs :

- En premier lieu, le travail s'est concentré sur les méthodes utilisées au LASE afin de les étudier et d'identifier les possibilités d'améliorations sur chacune. Dans cette optique, des études utilisant les plans d'expériences et la spéciation ont été réalisées.
- Le second concerne la possibilité d'automatisation des méthodes. En effet, avec l'augmentation du nombre d'échantillons, il est nécessaire d'explorer les possibilités d'automatiser les procédés - ou du moins, de les accélérer - pour limiter le temps de manipulation d'échantillons radioactifs par les opérateurs.
- Le troisième objectif est d'évaluer de nouvelles résines d'extraction chromatographique pour la purification des déchets et effluents radioactifs. En effet, de nombreux progrès sont continuellement faits sur ces résines. Il est donc important d'étudier la potentialité de développer de nouveaux procédés basés sur ces résines.

Les différentes observations et résultats sont réunis dans ce mémoire, lui-même divisé en quatre chapitres.

Le chapitre I est dédié à l'état de l'art comprenant le contexte de l'étude, une présentation du radionucléide étudié, le  $^{90}\text{Sr}$ , ainsi qu'une description des méthodes d'analyse nucléaire utilisées pour la mesure du  $^{90}\text{Sr}$ . Dans cette partie, les méthodes de séparations du Sr sont également présentées en détail.

Le chapitre II réunit les résultats obtenus sur l'étude et l'optimisation de la méthode par précipitations sélectives successives utilisant une étape avec l'acide nitrique pour séparer le Sr et le Ca. Une première partie concerne l'étude menée avec la méthodologie des plans d'expériences qui a été mise en œuvre afin d'optimiser la méthode radiochimique. Les résultats sur échantillons réels et la participation à un exercice d'aptitude inter-laboratoire

ayant permis la validation du procédé sont présentés. Une deuxième partie de ce chapitre se focalise sur l'étude de l'étape de séparation du Sr et du Ca avec l'acide nitrique par modélisation de la spéciation. Les difficultés rencontrées et les solutions apportées sont détaillées ainsi que le modèle obtenu pour décrire la précipitation du Sr dans l'acide nitrique concentré.

Le chapitre III réunit les études relatives à la méthode basée sur la résine d'extraction chromatographique Sr<sup>®</sup>. En premier lieu, une partie concerne l'identification de la source de la perte du Sr pour la méthode du LASE. Ensuite, les propriétés de la résine Sr<sup>®</sup> sont étudiées afin de développer un nouveau prétraitement à la méthode. Enfin, les résultats sur échantillons réels obtenus avec la nouvelle méthode développée sont décrits en détail.

Le chapitre IV est consacré à l'étude des potentialités de l'utilisation de nouvelles résines d'extraction chromatographique. La première partie de ce chapitre est dédiée à la résine TK100<sup>®</sup> dont l'objectif est de permettre un dépôt d'échantillons dans une gamme de pH plus large que la résine Sr<sup>®</sup>. Ensuite, une résine dite scintillante, appelée résine PS-Sr a été testée et une méthode développée pour les déchets et effluents radioactifs. Cette méthode a l'avantage de pouvoir remplacer la scintillation liquide par la scintillation plastique.



# Chapitre I

## Etat de l'art





## I. Etat de l'art

### I.1. Contexte de l'étude

### I.2. Déchets et effluents radioactifs

#### I.2.1. Origines et définitions

La découverte de la radioactivité et son utilisation ont permis de nombreuses avancées dans des domaines d'activités variés (par exemple la médecine, l'énergie, la défense et la recherche) mais suite à la prise de conscience des risques humains et environnementaux associés, des réglementations strictes concernant les déchets issus des différentes filières ont vu le jour. Les déchets radioactifs sont définis dans le code de l'environnement comme étant « des substances radioactives pour lesquelles aucune utilisation ultérieure n'est prévue ou envisagée » [1]. Par exemple, en France, l'exploitation du combustible nucléaire pour la production d'électricité se fait selon un cycle comprenant plusieurs étapes allant de l'extraction au recyclage (Figure 1).

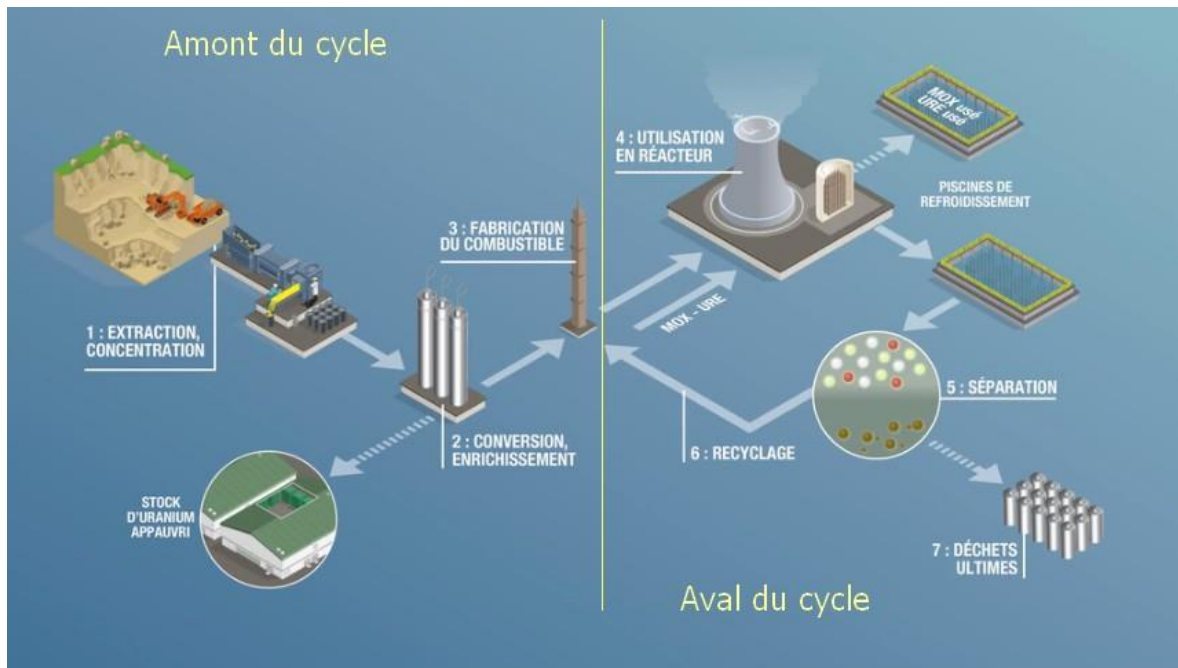


Figure 1 : Cycle du combustible nucléaire © CEA/Com Ci Com Ca [4]

Ce dernier est réalisé par l'usine de retraitement située sur le site d'ORANO de La Hague et a pour but de récupérer et de valoriser le maximum de matières nucléaires pour diminuer la quantité de déchets radioactifs. L'idée sous-jacente est d'exploiter la matière fissile présente

dans le combustible usé afin de créer un cycle fermé. Les éléments récupérés lors de cette étape sont l'uranium et le plutonium qui, contrairement à certains autres produits de fission, sont valorisables pour la production d'énergie par des réacteurs de nouvelles générations en cours de développement (Réacteur de génération IV à neutrons rapides) [2, 3].

La part non valorisable du combustible nucléaire usé représente 4 % de son volume total [4] et elle est considérée comme déchet ultime qui entre dans la définition citée ci-dessus. Les déchets radioactifs du secteur de l'électronucléaire ne sont pas uniquement issus du cycle du combustible et des activités liées à l'exploitation des centrales mais également des activités d'assainissement et démantèlement après l'arrêt des installations nucléaires. Le vieillissement du parc comprenant par exemple des centrales électriques ou des réacteurs de recherche et développement, implique un accroissement de ces activités et par conséquent une augmentation importante des volumes de déchets radioactifs produits [5]. Toutes les installations arrêtées ou en cours de démantèlement en France sont présentées sur la Figure 2.

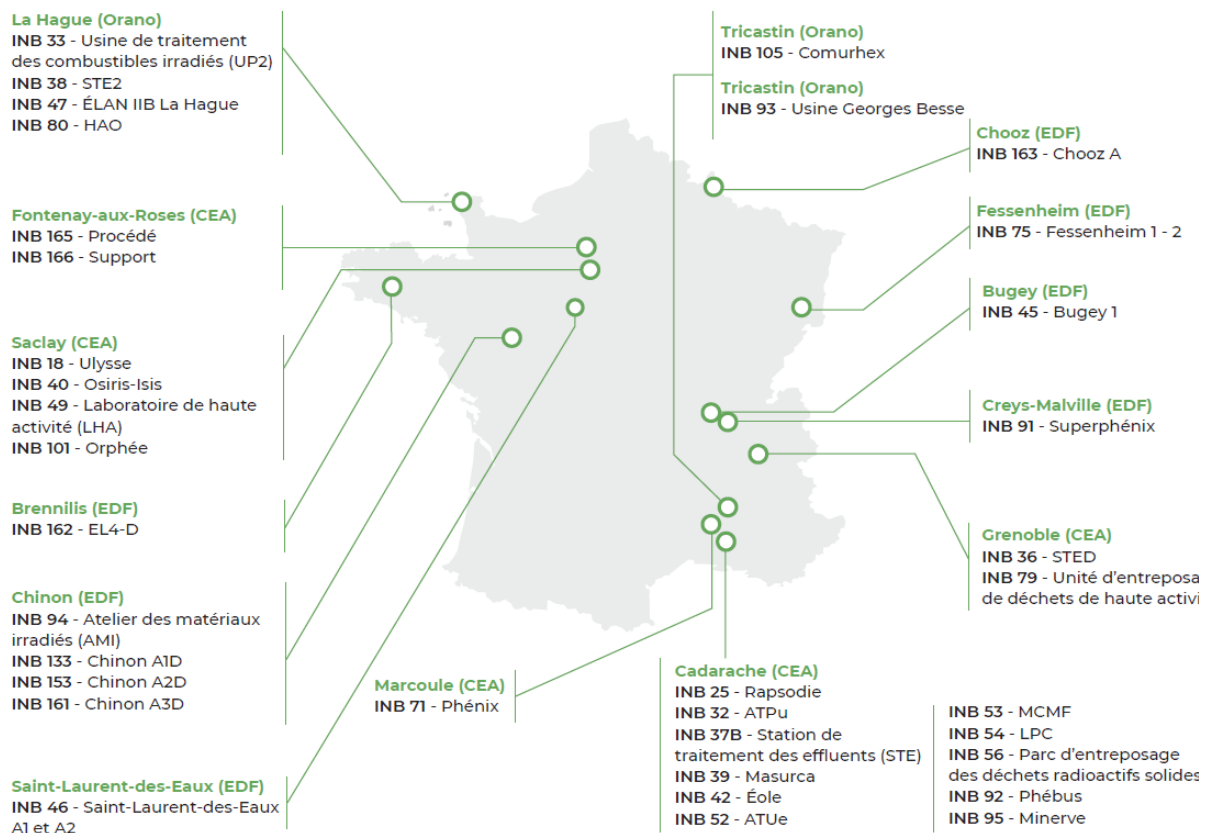


Figure 2 : Carte des installations définitivement arrêtées ou en cours de démantèlement au

31 décembre 2020 ©ASN [5]

Les déchets radioactifs n'ont pas uniquement comme origine le secteur électronucléaire (59,9 % d'équivalent du volume de déchets conditionnés) mais également la recherche (27,0 %), la défense (8,9 %), l'industrie non électronucléaire (3,4 %) et la médecine (0,7 %) [6].

### I.2.2. Gestion et classement

En France, la gestion des déchets radioactifs est sous la responsabilité de l'ANDRA qui va notamment chercher des solutions pérennes et sûres pour l'environnement, la population et les futures générations. Son rôle consiste entre autres à suivre l'inventaire des matières nucléaires présentes sur le territoire français, prévoir l'évolution des volumes en tenant compte des planifications (durées d'exploitation et arrêts des installations nucléaires, politique énergétique du pays), exploiter et surveiller ses centres de stockage et étudier la conception de nouveaux centres de stockage (par exemple pour le stockage en couche géologique profonde correspondant au projet Cigeo) [7].

Afin d'optimiser le stockage des déchets radioactifs, l'ANDRA a établi une classification selon deux critères primordiaux : leur niveau d'activité et leur période radioactive. Ces deux paramètres sont définis respectivement comme « le nombre de désintégrations de noyaux qui se produisent par seconde » et « le temps nécessaire pour que l'activité initiale d'un radionucléide donné soit divisée par deux » [6].







Période radioactive* Activité**	Vie très courte (VTC) (période < 100 jours)	Principalement vie courte (VC) (période ≤ 31 ans)	Principalement vie longue (VL) (période > 31 ans)
<b>Très faible activité (TFA)</b> < 100 Bq/g	 Gestion par décroissance radioactive	 Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage)	
<b>Faible activité (FA)</b> entre quelques centaines de Bq/g et un million de Bq/g		 Stockage de surface (centres de stockage de l'Aube et de la Manche)	 Stockage à faible profondeur à l'étude
<b>Moyenne activité (MA)</b> de l'ordre d'un million à un milliard de Bq/g		 Stockage géologique profond en projet (projet Cigeo)	
<b>Haute activité (HA)</b> de l'ordre de plusieurs milliards de Bq/g	Non applicable		

Figure 3 : Catégories de déchets radioactifs considérés selon leur niveau d'activité et leur période radioactive [6] Rappel : 1 Becquerel est égal à une désintégration par seconde

Le classement des déchets radioactifs se fait selon 6 catégories présentées sur la Figure 3 : VTC (déchets à vie très courte), TFA (déchets à très faible activité), FMA-VC (déchets de faible à moyenne activité à vie courte), FA-VL (déchets de faible activité à vie longue), MA-VL (déchets de moyenne activité à vie longue) et HA (déchets de haute activité).

Les déchets de type VTC sont, pour la majorité, issus du domaine médical ou de la recherche (effluents liquides ou gazeux, échantillons biologiques). Ils peuvent entrer dans cette catégorie si leur période de décroissance pour atteindre un seuil acceptable, donc sans risque pour la population et l'environnement, est au maximum de 3 ans. Concernant l'activité, elle peut être de très faible à moyenne mais aucun lot de haute activité ne peut entrer dans cette catégorie. Ces déchets sont stockés le temps de leur décroissance sur site <sup>[6, 8]</sup>.

Les déchets de type TFA sont considérés uniquement d'un point de vue de leur activité qui ne doit pas dépasser 100 Bq/g. En effet, ils peuvent être à vie courte ou longue car leur niveau d'activité permet d'ignorer cette donnée. Leurs origines sont multiples ; ils peuvent par exemple être issus du démantèlement mais aussi du fonctionnement ou de la maintenance de centrales nucléaires ou encore de la recherche. Leur nature peut être très diverse (plastiques, bétons, métaux) <sup>[6, 8]</sup>. Depuis quelques années, la gestion de ces déchets est rediscutée pour alléger les contraintes car la limitation des places de stockage et les procédures conséquentes ne seraient pas adaptées aux activités qu'ils contiennent et donc aux risques qu'ils représentent <sup>[9]</sup>. Actuellement, les déchets de type TFA sont stockés au CIRE (centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage dans l'Aube).

Les déchets de type FMA-VC sont des déchets avec des activités allant de quelques centaines à un milliard de Bq/g. Les activités de démantèlement, de traitement des effluents, la maintenance font partie des principales sources de ces déchets. Leur nature est par conséquent très diverse <sup>[6, 8]</sup>. Leur stockage en surface se fait actuellement au CSA (centre de stockage de l'Aube) depuis que le CSM (centre de stockage de la Manche) a été fermé <sup>[10, 11]</sup>. La surveillance de ces sites est prévue pour une durée d'environ 300 ans permettant d'atteindre un seuil acceptable de radioactivité.

Les déchets de type FA-VL ont des activités comprises entre quelques centaines et un million de Bq/g mais ils nécessitent un stockage de plusieurs centaines de milliers d'années en raison des radionucléides à vie longue qu'ils contiennent. C'est dans cette catégorie que se

retrouvent notamment les graphites issus du démantèlement des premières générations de centrales nucléaires françaises, des déchets contenant du radium dont l'origine est l'extraction des terres rares, des colis de déchets issus des usines de conversion de l'uranium ou de retraitement et encore des colis anciens conditionnés dans du bitume [6, 8]. Ils nécessitent des sites de stockage de faible profondeur qui sont en cours d'étude [12].

Les déchets de type MA-VL peuvent atteindre des activités allant jusqu'à un milliard de Bq/g avec des durées de stockage pouvant s'étendre sur plusieurs centaines de milliers d'années. Les pièces métalliques qui entourent les combustibles représentent la majorité de ces déchets. Il y a également des déchets technologiques issus de centrales nucléaires, des boues bitumées produites lors du traitement des effluents liquides (pratique interdite par l'ASN, autorité de sûreté nucléaire, en 2008 en sachant que le retraitement et le stockage de ces déchets est à l'étude [13]). Ces déchets pourraient être destinés au stockage en couche géologique profonde en cours d'étude [7].

Les déchets de type HA sont les déchets dépassant plusieurs milliards de Bq/g. Il s'agit essentiellement des substances non valorisables issues du retraitement des combustibles usés qui nécessitent un stockage de plusieurs centaines de milliers d'années. Ces déchets issus du cycle du combustible (cf. déchets ultimes représentés sur la Figure 1) sont vitrifiés, placés dans un conteneur d'acier inoxydable et destinés au stockage géologique en couche profonde [7].

La gestion de ces déchets radioactifs est un enjeu logistique, sociétal et industriel important [14]. Depuis l'arrivée des premières centrales nucléaires au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, ce sujet n'a cessé d'animer les débats et d'amener de nombreux défis logistiques. Cela a permis l'émergence d'idées innovantes et le développement de nouvelles techniques permettant la diminution de leur volume par traitement et un stockage approprié. De nombreuses problématiques restent à résoudre et une donnée primordiale dans la gestion de cet afflux est donc la connaissance de ces déchets, notamment leur composition physico-chimique et radiologique.

Dans la suite du manuscrit, on se focalisera sur les déchets radioactifs de type FMA-VC.

### I.2.3. Caractérisation des déchets radioactifs

La caractérisation radiologique désigne « la localisation, l'identification et la quantification des contaminations radioactives présentes » [15]. Lors des activités d'assainissement et de démantèlement, elle est en partie réalisée à partir de mesures in situ directement dans l'installation. En complément, des méthodes de calculs géostatistiques sont appliquées pour générer des cartographies des zones à traiter et modéliser les zones contaminées. Les valeurs mesurées et calculées sont comparées afin de vérifier la fiabilité des modélisations. Cependant, une analyse in situ ne suffit pas [16]. Il est nécessaire de prélever des échantillons afin d'avoir une analyse plus fine (en Bq/g) de la composition radiologique qui est réalisée en laboratoire notamment pour constituer des lots de déchets. En effet, l'ANDRA précise explicitement l'obligation des producteurs de garantir que « la méthode de caractérisation radiologique mise en œuvre qui doit permettre de déterminer l'activité raisonnablement, enveloppe (au plus juste en tenant compte des incertitudes) chaque isotope présent dans un colis. C'est cette activité par isotope qui sera déclarée dans la demande. Sur demande de l'ANDRA, le producteur devra pouvoir justifier de sa méthode, y compris pour les radionucléides difficilement mesurables » [17]. Il est donc nécessaire d'avoir des méthodes de mesure fiables et robustes adaptées à chaque radioélément dans tous les types de matrices considérés.

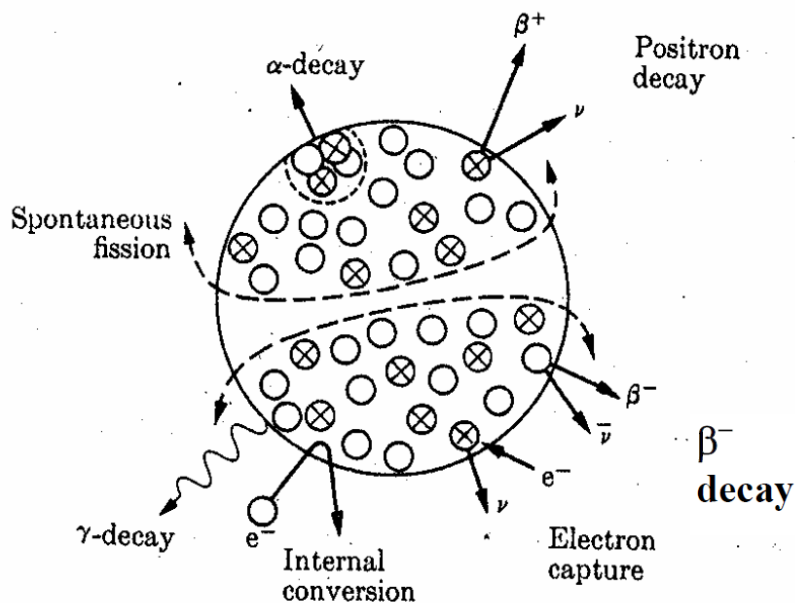


Figure 4 : Modes de désintégration nucléaire [18]

La caractérisation radiologique est basée sur les différents modes de désintégration du radionucléide à analyser (Figure 4). La désintégration  $\alpha$  (correspondant à l'émission d'un noyau d'hélium), la désintégration  $\beta$  (correspondant à l'émission d'un électron notée  $\beta^-$  ou d'un positon notée  $\beta^+$ ), l'émission  $\gamma$  (correspondant à l'émission d'un photon), la capture électronique (absorption d'un électron par un noyau atomique déficient en neutrons) ou la conversion interne (processus électromagnétique par lequel un état nucléaire excité se désintègre par l'émission directe de l'un de ses électrons) en sont les principaux mécanismes. Pour les déchets de type FMA-VC, le nombre de radionucléides à déclarer s'élève à 143 <sup>[19]</sup>. Leur nature dépend principalement du domaine d'activité dont ils sont issus. Par exemple, il peut s'agir de produits d'activation créés par le processus de capture neutronique (exemple du  $^{60}\text{Co}$ , Figure 5).

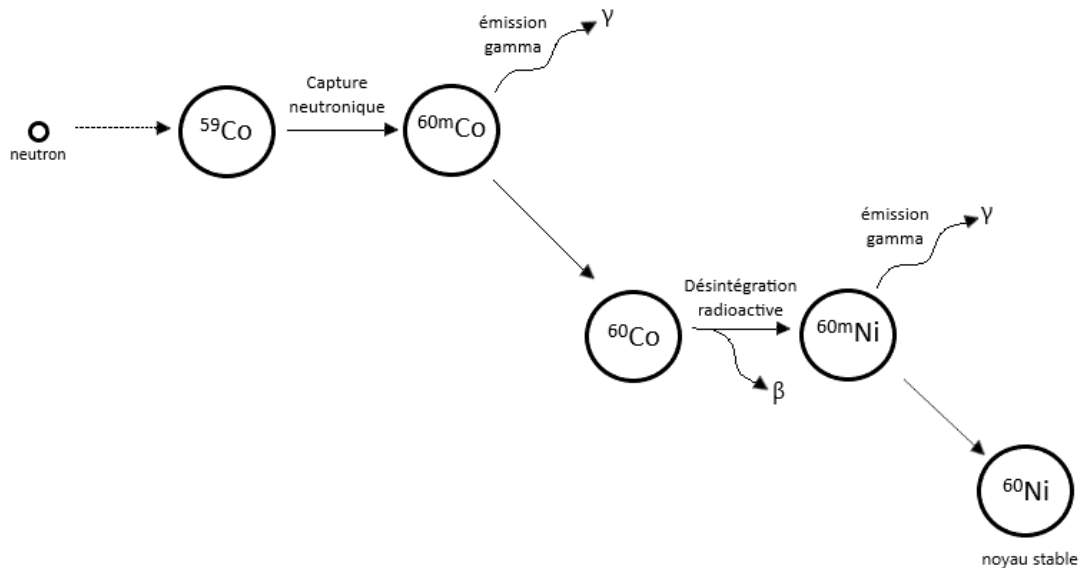


Figure 5 : Schéma représentant la capture neutronique à l'origine du  $^{60}\text{Co}$  et sa désintégration <sup>[20]</sup>

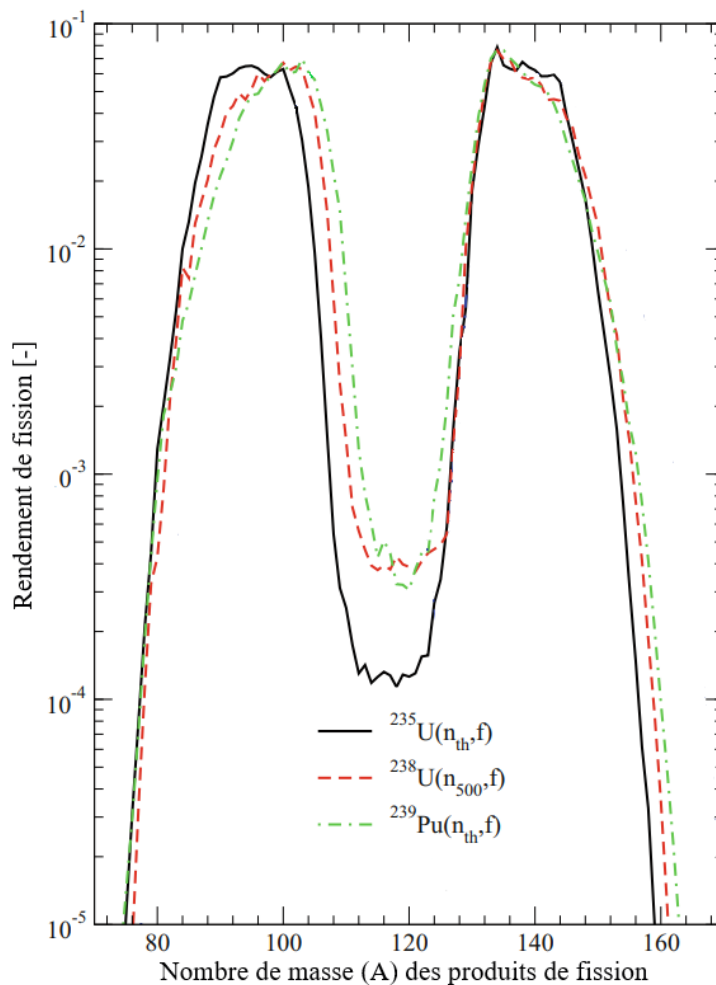
Les produits d'activation sont issus de l'irradiation neutronique des matériaux utilisés dans le cycle du nucléaire. Les produits d'activation majoritaires sont listés dans le Tableau 1.



Tableau 1 : Principaux produits d'activation <sup>[21]</sup> (EC signifie capture électronique et IT transition isomérique)

Radionucléide	Radionucléide parent (réaction d'activation)	Emission	Période [a]
<sup>3</sup> H	<sup>6</sup> Li (n, α)	β <sup>-</sup>	12,3
<sup>14</sup> C	<sup>13</sup> C (n,γ), <sup>14</sup> N (n,p)	β <sup>-</sup>	5730
<sup>22</sup> Na	<sup>23</sup> Na (n, 2n ; γ,n)	β <sup>+</sup> , EC	2,6
<sup>36</sup> Cl	<sup>35</sup> Cl (n,γ)	β <sup>-</sup> (β <sup>+</sup> , EC)	301000
<sup>39</sup> Ar	<sup>39</sup> K (n,p)	β <sup>-</sup>	269
<sup>41</sup> Ca	<sup>40</sup> Ca (n,γ)	EC	103000
<sup>54</sup> Mn	<sup>54</sup> Fe (n,p) ; <sup>55</sup> Mn (n,2n)	EC,γ	0,86
<sup>55</sup> Fe	<sup>54</sup> Fe (n,γ)	EC, X	2,7
<sup>59</sup> Ni	<sup>58</sup> Ni (n, γ)	EC, X	76000
<sup>63</sup> Ni	<sup>62</sup> Ni (n, γ)	β <sup>-</sup>	100
<sup>60</sup> Co	<sup>59</sup> Co (n, γ)	β <sup>-</sup> , γ	5,3
<sup>65</sup> Zn	<sup>64</sup> Zn (n, γ)	EC, β <sup>+</sup>	0,67
<sup>93</sup> Zr	<sup>92</sup> Zr (n, γ)	β <sup>-</sup>	1500000
<sup>93</sup> Mo	<sup>92</sup> Mo (n, γ)	EC, X	3500
<sup>93m</sup> Nb	<sup>93</sup> Nb (n,γ)	IT, X	15,8
<sup>94</sup> Nb	<sup>93</sup> Nb (n,γ); <sup>94</sup> Mo (n,p)	β <sup>-</sup> , γ	20000
<sup>99</sup> Tc	<sup>98</sup> Mo (n, γ)	β <sup>-</sup>	213000
<sup>108m</sup> Ag	<sup>107</sup> Ag (n, γ)	EC, γ	130
<sup>110m</sup> Ag	<sup>109</sup> Ag (n, γ)	β <sup>-</sup> , γ	0,68
<sup>125</sup> Sb	<sup>124</sup> Sn (n, γ)	β <sup>-</sup> , γ	2,76
<sup>133</sup> Ba	<sup>132</sup> Ba (n, γ)	EC, X, γ	10,5
<sup>152</sup> Eu	<sup>151</sup> Eu (n, γ)	EC, X, β <sup>-</sup> , γ	13,5
<sup>154</sup> Eu	<sup>153</sup> Eu (n, γ)	β <sup>-</sup> , γ, X	8,6
<sup>155</sup> Eu	<sup>154</sup> Eu (n, γ)	β <sup>-</sup> , γ, X	4,76
<sup>166m</sup> Ho	<sup>165</sup> Ho (n, γ)	β <sup>-</sup> , γ, X	1200

Il faut également considérer les produits de fission et les actinides majoritaires qui sont des radioéléments souvent analysés dans les déchets nucléaires. Les produits de fission regroupent les différents isotopes issus d'une réaction de fission d'un noyau atomique fissile. Chaque noyau de matière fissile subissant une fission nucléaire se casse en effet en deux (exceptionnellement trois) noyaux et s'accompagne de l'émission de neutrons et d'énergie [22]. La distribution des masses de produits de fission pour trois isotopes fissiles, l' $^{235}\text{U}$ , l' $^{238}\text{U}$  et le  $^{239}\text{Pu}$ , est illustrée sur la Figure 6.



Les principaux produits de fission, du fait de leurs quantités produites, et actinides sont présentés respectivement dans le Tableau 2 et le Tableau 3 [21].

*Tableau 2 : Produits de fission principaux*

Radionucléide	Produit de désintégration	Emission	Période
$^{90}\text{Sr}$	$^{90}\text{Y}$	$\beta^-$	28,8 ans
$^{90}\text{Y}$	$^{90}\text{Zr}$	$\beta^-$	2,66 jours
$^{99}\text{Tc}$	$^{99}\text{Ru}$	$\beta^-$	211100 ans
$^{106}\text{Ru}$	$^{106}\text{Rh}$	$\beta^-$	1,02 an
$^{106}\text{Rh}$	$^{106}\text{Pd}$	$\beta^-$	30 secondes
$^{129}\text{I}$	$^{129}\text{Xe}$ (état excité)	$\beta^-$	$1,6 \times 10^7$ ans
$^{137}\text{Cs}$	$^{137}\text{Ba}$	$\beta^-$	30 ans
$^{144}\text{Ce}$	$^{144}\text{Pr}$	$\beta^-, \gamma$	285 jours

*Tableau 3 : Actinides considérés*

Radionucléide	Produit de désintégration	Emission	Période [a]
$^{238}\text{Pu}$	$^{234}\text{U}$	$\alpha$	87,7
$^{239}\text{Pu}$	$^{235}\text{U}$	$\alpha$	24110
$^{241}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}$	$\beta^-$	14,35
$^{241}\text{Am}$	$^{237}\text{Np}$	$\alpha, \gamma$	432
$^{242}\text{Cm}$	$^{238}\text{Pu}$	$\alpha$	0,4
$^{244}\text{Cm}$	$^{240}\text{Pu}$	$\alpha$	18,1
$^{232}\text{U}$	$^{228}\text{Th}$	$\alpha$	69
$^{233}\text{U}$	$^{229}\text{Th}$	$\alpha$	$1,6 \times 10^5$
$^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}$	$\alpha$	$2,5 \times 10^5$
$^{235}\text{U}$	$^{231}\text{Th}$	$\alpha$	$7 \times 10^8$
$^{236}\text{U}$	$^{232}\text{Th}$	$\alpha$	$2,3 \times 10^7$
$^{238}\text{U}$	$^{234}\text{Th}$	$\alpha$	$4,5 \times 10^9$

Des techniques non destructives ou destructives peuvent être mises en œuvre pour la mesure des différents radionucléides selon la nature du rayonnement mesuré. Les analyses non destructives sont principalement des mesures par spectrométrie gamma et des comptages neutroniques passifs qui seront complétés, notamment, par l'application d'un spectre type. En effet, ce dernier est obtenu à partir de calculs évolutifs basés sur la nature des déchets et définit des facteurs de corrélation (également appelés ratios) qui lient entre elles les activités d'émetteurs aisément mesurables et d'autres qui le sont moins. Il est alors possible de ne mesurer que les émetteurs prépondérants ou les plus faciles à mesurer, on parle alors de traceur, et de remonter à l'activité totale en utilisant les ratios précédemment établis [16]. L'utilisation des méthodes non destructives et calculatoires pour la caractérisation des déchets est représentée sur la Figure 7.

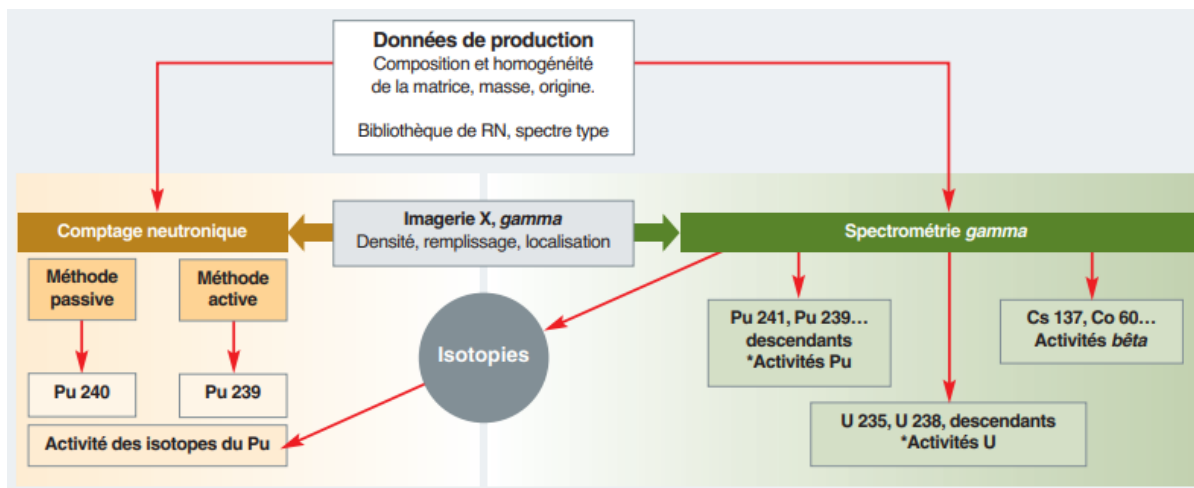


Figure 7 : Schéma représentant l'utilisation des mesures non destructives pour la caractérisation ; \*Radionucléides seuls (sans produits de fission ou d'activation) [16]

Pour les radionucléides suivants, l'activité est déterminée par des méthodes destructives :  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{236}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  et  $^{129}\text{I}$ . Il s'agit notamment d'émetteurs  $\alpha$  et  $\beta$  purs pour lesquels une séparation préalable à la mesure nucléaire est nécessaire (méthodes radiochimiques, pyrolyse). Ensuite, l'activité est mesurée par différentes techniques, par exemple la scintillation liquide, le comptage  $\beta$ , la spectrométrie  $\alpha$  ou la spectrométrie de masse [23].

En plus de la caractérisation radiologique des déchets nucléaires, l'ANDRA exige une caractérisation physico-chimique des déchets. En effet, pour garantir un stockage adapté qui

remplisse les exigences sécuritaires, une connaissance de la composition physico-chimique des déchets est également nécessaire.

La première catégorie de composés à considérer sont les toxiques qui présentent un danger particulier pour la population et l'environnement comme par exemple les métaux lourds. La liste de ces composés se base sur celle définie dans la filière conventionnelle pour la classification des déchets dangereux (décret n°2002-540). Pour les déchets TFA et FMA, elle comprend : le Pb, le B, le Ni, le Cr total, le Cr<sup>VI</sup>, l'As, le Sb, le Se, le Cd, le Hg, le Be, les cyanures ainsi que l'amiante <sup>[19, 24]</sup>. La présence de produits CMR (cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques) est aussi à déclarer.

Les substances complexantes qui peuvent être utilisées dans les procédés de décontamination, forment la deuxième catégorie à considérer. Leurs propriétés chélatantes peuvent modifier la solubilité des radionucléides et des métaux lourds et favoriser leur migration dans l'environnement. Pour le stockage, il est donc primordial de connaître la nature et la concentration de ces substances <sup>[25]</sup>. Elles peuvent être de nature inorganique comme les chlorures, les fluorures, les nitrates, les sulfates et les carbonates ou de nature organique comme l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique), le NTA (acide nitrilotriacétique), le DTPA (acide diéthylène triamine penta acétique), le TTHA (acide triéthylène tétramine hexaacétique), les oxalates, les citrates, les acétates, les formiates, les ascorbates, les gluconates, les sulfamates, les sulfonates, les phtalates, l'acide picolinique, le TBP (tributylphosphate) et l'éthylène-diamine. La présence de ces composés dépend de l'origine des déchets d'où l'importance de connaître l'historique des différents lots <sup>[19]</sup>.

Les liants hydrauliques (LH) entrent dans la composition des bétons qui peuvent être utilisés pour le conditionnement de certains lots de déchets. Les substances pouvant être agressives à leur égard sont donc à éviter. La liste de cette troisième catégorie de composés à déclarer est la suivante : les sulfates, les chlorures, les borates, les carbonates, l'ammonium, le Li, le Mg, le Zn et la teneur en COT (carbone organique total) <sup>[26]</sup>.

Tableau 4 : Récapitulatif des composés et paramètres physico-chimiques à déclarer

<b>Toxiques</b>	Métaux lourds	Pb, B, Ni, Cr total, Cr VI, As, Sb, Se, Cd, Hg, Be
	Autres composés	CN <sup>-</sup> , amiante, substances CMR
<b>Complexants</b>	Inorganiques	Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	Organiques	EDTA, NTA, DTPA, TTHA, oxalates, citrates, acétates, formiates, ascorbates, gluconates, sulfamates, sulfonates, phtalates, acide picolinique, TBP, éthylène-diamine
<b>Substances agressives envers les liants hydrauliques</b>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , borates, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Li, Mg, Zn, COT

Les analyses mises en œuvre pour déterminer de telles substances sont généralement des mesures destructives réalisées en laboratoire. Par exemple pour les toxiques, les méthodes de type ICP-AES (spectroscopie d'émission atomique couplée à un plasma induit; LQ = ~5 µg/L) et ICP-MS (spectrométrie de masse couplée à un plasma induit; LQ = ~5 ng/L) peuvent être utilisées (Figure 8).

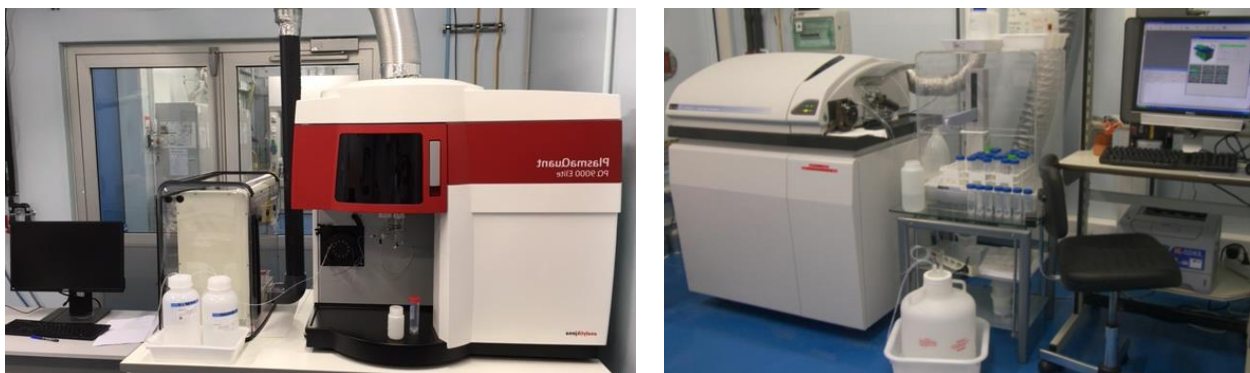


Figure 8 : ICP-AES (gauche) et ICP-MS (droite) du LASE au CEA Saclay

La chromatographie ionique (CI) avec détection conductimétrique est préférée pour la détermination des complexants inorganiques (LQ = ~20 µg/L). Pour la mesure des complexants

organiques de type EDTA, après une purification par co-précipitation, l'analyse peut être réalisée par un couplage HPLC (chromatographie en phase liquide à haute performance) et ESI-MS (spectrométrie de masse avec ionisation par électronébuliseur) [27].

### I.2.4. Types d'échantillons (matrices)

Les déchets FMA sont constitués de matières et objets de natures très diverses, solides ou pouvant être rendus solides par un conditionnement. On distingue deux natures de déchets pour les lots de déchets gérés par l'ANDRA au CSA : les homogènes et les hétérogènes. Les déchets dits homogènes sont constitués de résidus radioactifs finement divisés susceptibles d'être répartis d'une manière homogène au sein d'un matériau d'immobilisation. Ce sont par exemple des boues de co-précipitation chimique, des concentrats d'évaporateurs, des résidus d'incinération, des résines échangeuses d'ions en grains ou broyées. Les déchets sont considérés comme hétérogènes dans le cas contraire. Il s'agit de déchets solides divers, activés dans leur masse et/ ou contaminés en surface par des matières radioactives (Figure 9). Ce sont par exemple des pièces et objets en métal ou en plastique, des morceaux de verre ou de graphite, des gravats de démolition, des dispositifs de filtration [19].



Figure 9 : Echantillons solides, graphites, métaux, déchets technologiques, filtres, frottis (haut de gauche à droite) ; bétons, résines échangeuses d'ions (REI) ; REI immobilisées dans du béton ; REI immobilisées dans un polymère organique ; boues (bas de gauche à droite)

A noter que pour les déchets liquides, ils peuvent être incinérés s'ils sont combustibles ou être évaporés dans des évaporateurs en fonction de leur nature [28]. En cas d'évaporation, une matrice finale dite « concentrat » est obtenue : il s'agit d'une boue liquide qui se caractérise par une forte teneur de matières en suspension et une radioactivité élevée (Figure 10).



*Figure 10 : Echantillons liquides, effluents (gauche), huiles (milieu), concentrats (droite)*

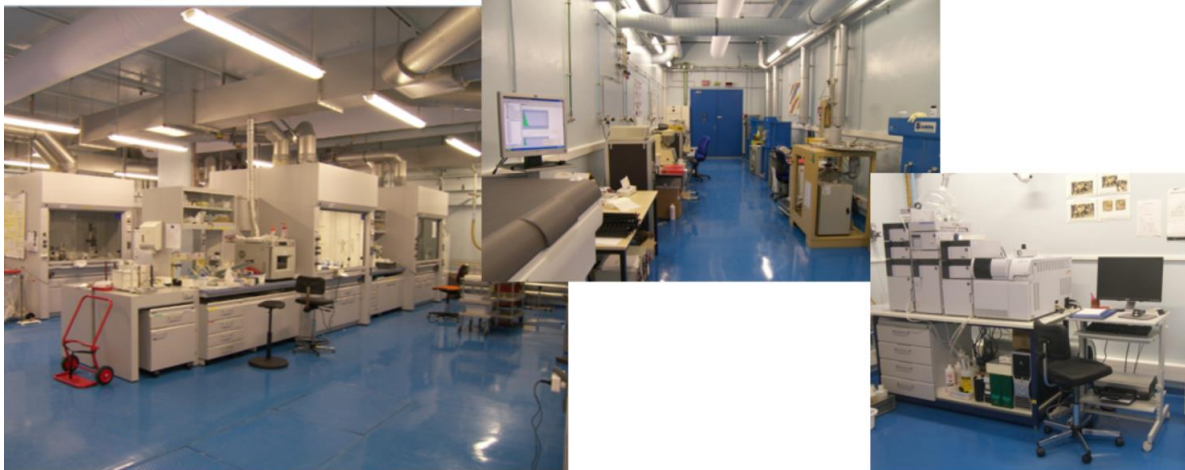
Comme pour les échantillons solides, il est primordial de garantir au mieux une prise d'essai représentative de l'échantillon complet et par conséquent du lot.

Exceptés les effluents liquides homogènes sans matière en suspension, il est nécessaire de procéder à une étape de mise en solution des échantillons avant leur analyse. La minéralisation doit être adaptée à la nature de l'échantillon et aux éléments à analyser. La technique préférée est souvent une minéralisation acide en four à micro-ondes mais il y a d'autres alternatives comme la fusion alcaline. Pour les huiles ou les échantillons organiques, la bombe de combustion à oxygène dite bombe Parr peut être mise en œuvre en fonction de l'analyse à réaliser [29].

### I.3. LASE : missions et objectifs

Le laboratoire d'analyse en soutien aux exploitants (LASE) fait partie du Service d'études analytiques et de réactivité des surfaces (SEARS) au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) sur le site de Saclay (Figure 11). Son activité se concentre sur la caractérisation des déchets radioactifs de faible et moyenne activité et elle est divisée en trois pôles : les mesures physico-chimiques (chimie analytique), les mesures nucléaires (spectrométries  $\alpha$  et  $\gamma$ , comptage proportionnel, scintillation liquide, autoradiographie) et les méthodes radiochimiques (chimie, spéciation, méthodes séparatives).





*Figure 11 : Photographies des locaux du LASE au CEA de Saclay*

La première mission du laboratoire est le suivi des effluents des installations de Saclay par des analyses en soutien et un suivi analytique du procédé de traitement des effluents radioactifs mis en œuvre à l'INB 35 (installation nucléaire de base ; évaporation, cimentation). Le laboratoire a également un rôle d'expert auprès de l'ANDRA en réalisant des caractérisations sur des déchets prélevés chez les producteurs dits Super Contrôles <sup>[30]</sup>. Il travaille également sur l'inventaire radiologique de graphites irradiés des réacteurs UNGG (uranium naturel-graphite gaz). Le laboratoire caractérise aussi des déchets issus des activités d'assainissement et de démantèlement ou encore des déchets anciens venant de divers producteurs (CEA, EDF, ORANO) en vue de leur évacuation. Avec une dizaine de permanents, environ 750 échantillons sont traités et 150 rapports rendus chaque année.

Le laboratoire mène également des activités de recherche et développement notamment en mesures nucléaires par autoradiographie en vue de la réalisation de mesures in situ lors des opérations d'assainissement et de démantèlement mais également sur le développement de méthodes de caractérisation des déchets. En effet, étant donnée la forte demande de caractérisation de déchets radioactifs, il est primordial de développer, améliorer et optimiser continuellement les méthodes de mesures nucléaires, de mesures physico-chimiques ou encore les méthodes radiochimiques.

I.4. Strontium-90

I.4.1. Origine et caractéristiques

La présence de strontium 90 (noté  $^{90}\text{Sr}$  par la suite) dans un échantillon, qu'il soit d'origine environnementale, alimentaire ou un déchet nucléaire, est artificielle. En effet, ce radionucléide n'existe pas à l'état naturel. Le strontium possède 4 isotopes stables, les autres étant artificiels et radioactifs. Le récapitulatif des différents isotopes du strontium est présenté dans le Tableau 5 [31].

Tableau 5 : Isotopes du strontium. A = origine artificielle et N = origine naturelle

Isotope	$^{82}\text{Sr}$	$^{83}\text{Sr}$	$^{84}\text{Sr}$	$^{85}\text{Sr}$	$^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}$	$^{88}\text{Sr}$	$^{89}\text{Sr}$	$^{90}\text{Sr}$
Origine	A	A	N	A	N	N	N	A	A
Période	25,36 j	1,35 j	Stable	64,84 j	Stable	Stable	Stable	50,52 j	28,5 a
Abondance	-	-	0,56 %	-	9,86 %	7,00 %	82,58 %	-	-
Emission	EC	$\beta^+$	-	EC	-	-	-	$\beta^-$	$\beta^-$

Les isotopes instables sont tous à vie courte (quelques dizaines de jours) à l'exception du  $^{90}\text{Sr}$  qui a une durée de vie qualifiée d'intermédiaire (28,5 ans) [32].

Tableau 6 : Caractéristiques principales du  $^{90}\text{Sr}$  [32]

Activité massique	Emission	Energie moyenne	Energie maximale
$5,16 \times 10^{12}$ Bq/g	$\beta^-$	196 keV	546 keV

Le  $^{90}\text{Sr}$ , dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 6, est un produit de fission de l' $^{235}\text{U}$  (Figure 6). Il peut avoir comme source les essais d'explosions nucléaires, les déchets issus des installations liées au secteur électronucléaire ou les rejets accidentels de ces mêmes installations. En effet, les essais nucléaires militaires ont dispersé  $6,2 \times 10^{17}$  Bq d'activité de  $^{90}\text{Sr}$  dans l'atmosphère entre les années 1945 à 1980 [32]. Quant à l'accident de Tchernobyl, il a été responsable de  $8 \times 10^{15}$  Bq en  $^{90}\text{Sr}$  dans l'environnement représentant 5,4 % de l'activité

totale rejetée lors de cet événement. Concernant les rejets de  $^{90}\text{Sr}$  liés aux activités électronucléaires, ils peuvent survenir lors de l'extraction des produits de fission lors du retraitement du combustible irradié.

### I.4.2. Comportement du $^{90}\text{Sr}$ dans l'organisme et dans l'environnement

Le strontium est un métal alcalino-terreux tout comme le calcium, abondant dans l'environnement. Le cycle de ces deux éléments dans l'environnement est très similaire d'un point de vue qualitatif mais il y a des différences quantitatives dans leur comportement. Ils se trouvent à l'état naturel principalement sous forme ionique avec deux charges positives.

Dans l'environnement, le strontium se retrouve en grande quantité par exemple dans les roches volcaniques. Au même titre que le calcium, à partir des roches, les ions sont transférés dans les rivières, et par conséquent dans la mer, majoritairement en solution ou, de façon plus minoritaire, sous forme de particules cristallines qui se déposent directement dans les sédiments marins. Le strontium en faible proportion par rapport au calcium va se retrouver dans le squelette des organismes marins [33]. En cas d'incidents ou d'essais nucléaires, le  $^{90}\text{Sr}$  serait donc négligeable en milieu marin du fait de sa dilution isotopique.

Après le pic des essais nucléaires, au moment où les retombées étaient à un niveau maximal, l'activité en  $^{90}\text{Sr}$  a atteint un maximum de  $3,4 \times 10^{-1}$  Bq/L dans les eaux potables [32, 34]. La problématique liée à la présence de  $^{90}\text{Sr}$  dans l'environnement est qu'il est intégré dans la chaîne alimentaire comme cela s'est produit après les accidents de Tchernobyl et Fukushima [35, 36]. En effet, dans les régions touchées par ces événements, le  $^{90}\text{Sr}$  se retrouve dans les eaux et les sols et contamine les plantes qui sont consommées par les animaux et humains. Il peut notamment être présent dans les produits laitiers (environ 1 % du  $^{90}\text{Sr}$  présent dans le fourrage se retrouve dans le lait) [37, 38]. De plus, le strontium est un élément très mobile dans l'environnement, plus mobile que le césium par exemple [39]. Dû à sa forme ionique, le Sr, plus soluble dans l'eau, aura une plus faible tendance à l'accumulation dans certains milieux et va diffuser plus facilement [40].

Le risque pour l'homme concerne donc l'ingestion de  $^{90}\text{Sr}$  plus que l'inhalation qui est moins probable. La consommation de  $^{90}\text{Sr}$  par le biais d'eau ou d'aliments contaminés entraîne la

présence de strontium radioactif dans les os et les dents car il se comporte comme son homologue chimique, le Ca. Il y a donc une augmentation du risque du cancer des os suite à l'exposition au  $^{90}\text{Sr}$  [41]. Des doses limites ont été établies pour différents types d'aliments (Tableau 7).

Tableau 7 : Valeurs limites d'activité en  $^{90}\text{Sr}$  pour la commercialisation d'aliments dans l'Union Européenne [42]

Aliments	Aliments pour nourrisson	Produits laitiers	Autres denrées alimentaires	Liquides destinés à la consommation
Valeur maximale pour la commercialisation	75 Bq/kg	125 Bq/kg	750 Bq/kg	125 Bq/kg

La valeur limite pour les aliments destinés aux nourrissons est plus basse car la dose efficace, définie comme étant l'énergie reçue ou absorbée par unité de masse, est plus importante pour les enfants du fait de leur croissance qui implique une absorption plus importante du calcium et du strontium. La dose efficace par ingestion est respectivement de  $3,0 \times 10^{-8}$  Sv/Bq chez l'adulte et  $9,3 \times 10^{-8}$  Sv/Bq chez l'enfant de 1-2 ans [43].

### I.4.3. $^{90}\text{Sr}$ dans les déchets et effluents radioactifs

Le  $^{90}\text{Sr}$  étant un produit de fission, il se retrouve dans les déchets radioactifs. Il peut être abondant en particulier dans les effluents de retraitement du combustible usé. Il est nécessaire de le déclarer à partir d'un seuil de 1 Bq/g dans les déchets de type FMA-VC alors que sa Limite Maximale d'Acceptabilité (LMA) est de  $6 \times 10^6$  Bq/g [19].

Une étude complète des rejets de l'usine de retraitement de la Hague entre 1966 et 1996 a démontré que le  $^{90}\text{Sr}$  est responsable de 36,2 % de l'activité totale hors tritium dans les effluents liquides [14], ce qui en fait l'un des principaux radionucléides à caractériser et par conséquent un sujet d'étude primordial.

Dans la littérature, les articles concernant la détermination du  $^{90}\text{Sr}$  dans les déchets radioactifs sont minoritaires par rapport aux échantillons environnementaux et alimentaires (Figure 12). La majorité des publications concernent des mesures sur des eaux [44–47], des sols [48, 49] ou encore du lait [50–53].

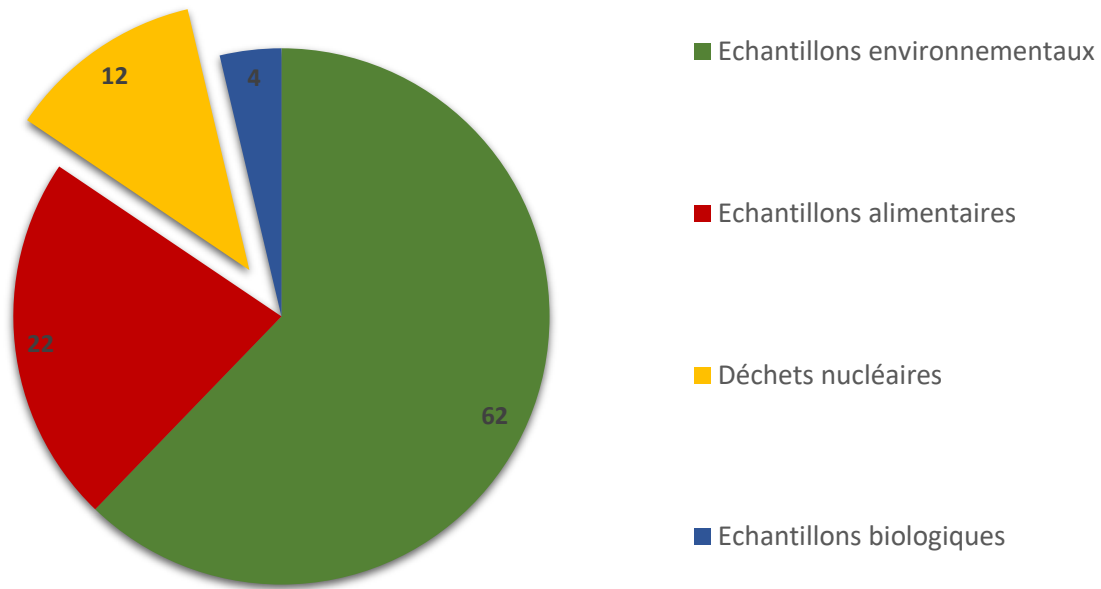


Figure 12 : Répartition en % des articles sur le  $^{90}\text{Sr}$  en fonction du type d'échantillons (déterminée à partir de 120 publications datant de 1959 à 2022)

Les articles concernant les déchets radioactifs présentent, entre autres, des méthodes développées pour l'analyse des effluents avec des activités allant de 4 Bq [54] à  $3,22 \times 10^3$  MBq [55], des bétons [56] ou encore des aciers [57].

#### I.4.4. Equilibre avec l' $^{90}\text{Y}$

Le produit de désintégration du  $^{90}\text{Sr}$  est également un émetteur bêta pur, l'yttrium 90 (noté  $^{90}\text{Y}$  par la suite) mais avec une période courte de 2,66 jours et une énergie moyenne de 926,7 keV. Son produit de désintégration, le zirconium-90, est stable (Figure 13). L' $^{90}\text{Y}$  a des utilisations médicales, par exemple pour le traitement palliatif du cancer du foie [58].

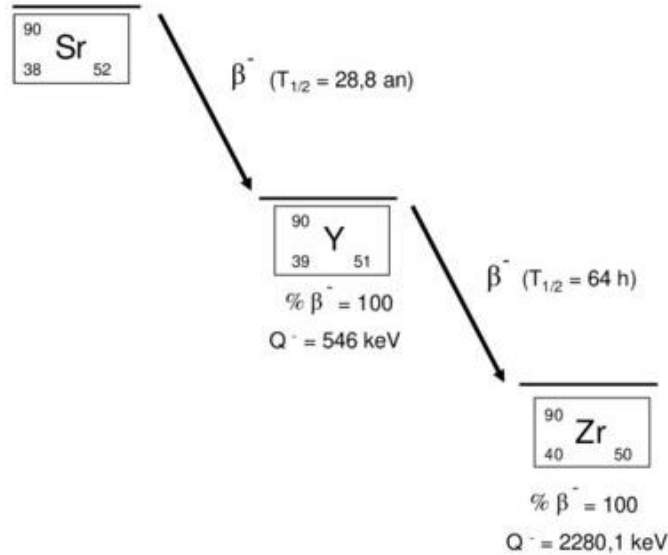


Figure 13 : Schéma de désintégration du  $^{90}\text{Sr}$  [59]

Lorsque le  $^{90}\text{Sr}$  est isolé par séparation radiochimique, une phase de recroissance de l' $^{90}\text{Y}$  est tout d'abord observée, ce qui implique une augmentation de l'activité globale pour atteindre un équilibre à partir de 15 jours, puis dans un second temps, l'activité globale décroît avec une période de 28,8 ans (Figure 14).

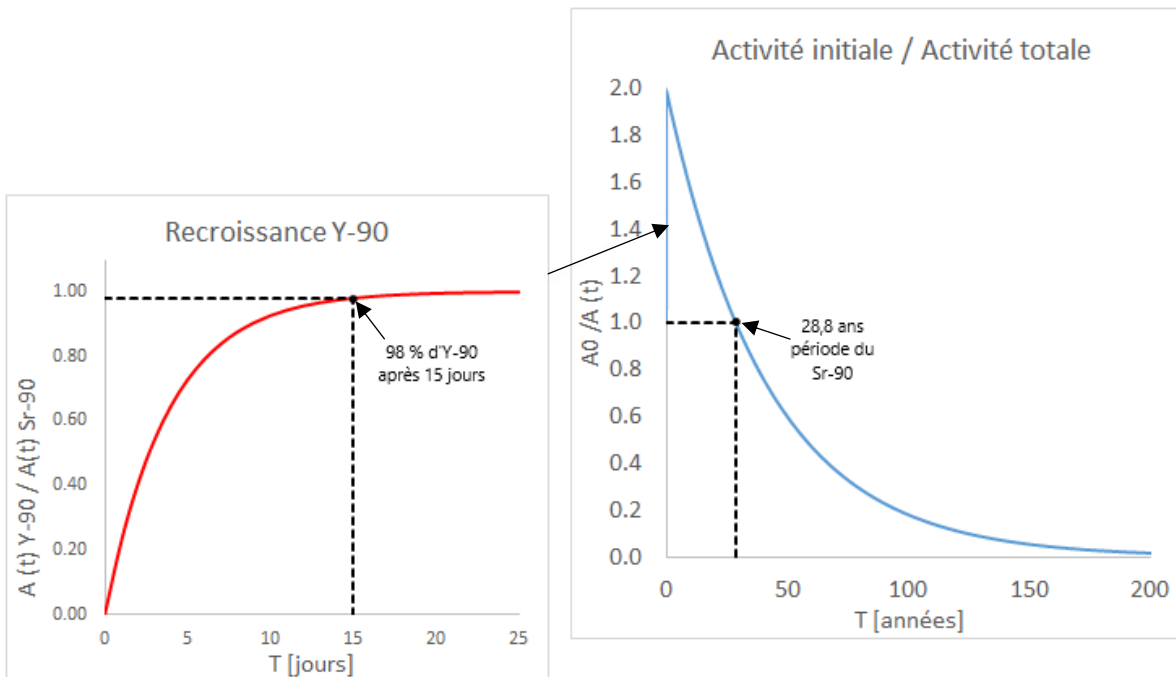


Figure 14 : Ratio entre les activités de  $^{90}\text{Y}$  et  $^{90}\text{Sr}$  en fonction du temps (jours) jusqu'à l'équilibre (gauche) ; Ratio entre l'activité initiale ( $A_0$ ) après isolement du  $^{90}\text{Sr}$  et l'activité totale en fonction du temps (années) (droite)

### I.5. Mesure nucléaire du $^{90}\text{Sr}$

La mesure nucléaire du  $^{90}\text{Sr}$  qui est un émetteur  $\beta$  pur tout comme son produit de désintégration  $^{90}\text{Y}$ , peut être réalisée avec plusieurs instruments : compteur proportionnel à gaz, scintillateur liquide (qui peut être également utilisé pour des mesures par effet Cerenkov et pour la scintillation plastique) ou encore l'ICP-MS. Le choix de la technique va dépendre du niveau d'activité à mesurer, du temps à disposition, de la disponibilité des instruments, des autres radionucléides à analyser (en cas d'analyses combinées) ou encore de la méthode de séparation radiochimique utilisée pour l'isolement du  $^{90}\text{Sr}$ . Par exemple, si un traceur de  $^{85}\text{Sr}$  est utilisé pour la détermination du rendement de séparation radiochimique, la scintillation liquide peut être préférée. Si le rendement est déterminé par gravimétrie, le compteur proportionnel à gaz peut être un meilleur choix car la mesure peut être faite facilement sur un précipité par pesée sur une balance de précision. Chaque technique est décrite dans les paragraphes suivants.

#### I.5.1. Compteur proportionnel à gaz

Le compteur proportionnel utilise un détecteur à ionisation gazeuse pour la mesure nucléaire des rayonnements  $\alpha$  et  $\beta$ . Le même principe de mesure est utilisé pour les compteurs avec tubes Geiger-Müller et avec chambres d'ionisation mais les méthodes de quantifications des ions collectés diffèrent.

Ce détecteur utilise un gaz à ioniser, tel que l'Ar, qui remplit un espace (une chambre ou un tube) dans lequel est appliqué un champ électrique. Dans une configuration typique, comme présenté sur la Figure 15, la cathode est la paroi du cylindre et l'anode est un filament passant au centre de la chambre. Lorsque cet environnement est soumis à des rayonnements ionisants, les particules de gaz sont ionisées par effet Compton et sous l'effet du potentiel électrique, elles vont migrer soit vers la cathode (pour les électrons) soit vers l'anode (pour les cations). Ce phénomène va créer une impulsion électronique proportionnelle aux rayonnements ionisants reçus et quantifiable <sup>[60]</sup>.

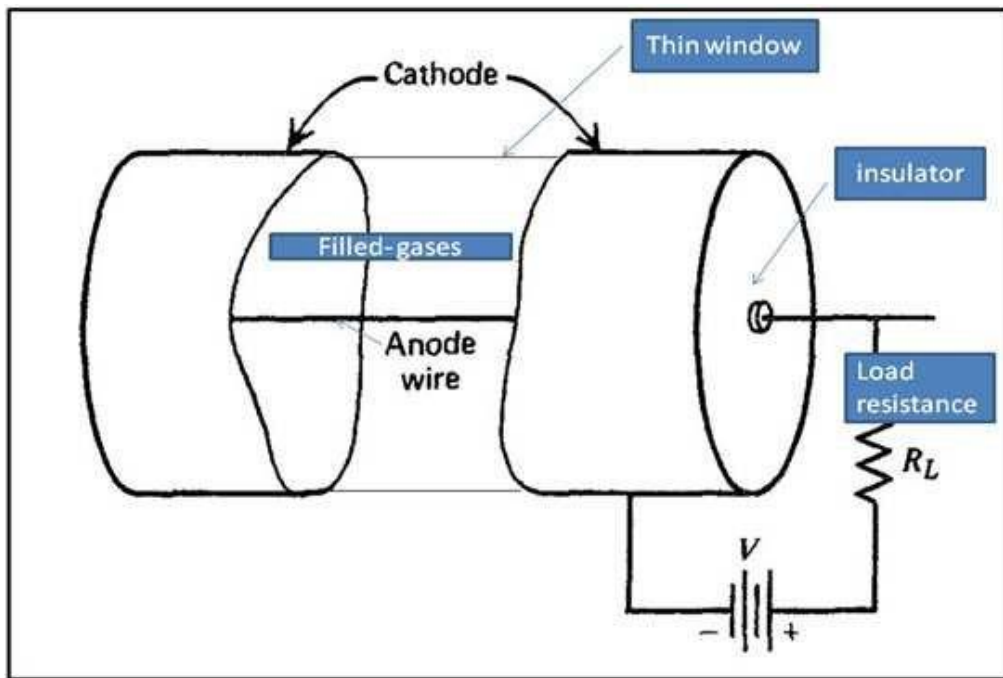


Figure 15 : Schéma d'un détecteur à ionisation gazeuse utilisé dans les compteurs proportionnels <sup>[61]</sup>

L'impulsion dépend de l'intensité du champ électrique et de la radiation détectée ( $\alpha$  ou  $\beta$ ). A bas champ, les paires d'ions ont une forte probabilité de recombinaison donc les mesures ne sont pas réalisées à ces intensités. Ensuite, plus le champ augmente, plus la quantité de particules chargées atteignant les électrodes est importante. Un point de saturation est atteint quand tous les ions produits sont collectés par les électrodes. Les trois types de compteurs cités précédemment utilisent différentes gammes de voltage (Figure 16).

L'intérêt du compteur proportionnel est qu'il est plus efficace que le détecteur à chambre d'ionisation et que contrairement au compteur Geiger-Müller, il est possible de discriminer les rayonnements  $\alpha$  et  $\beta$  mais aussi de faire une mesure totale sans différenciation. C'est un avantage considérable malgré la perte d'efficacité comparée au détecteur Geiger-Müller <sup>[62]</sup>.

Pour la mesure du  $^{90}\text{Sr}$ , le compteur proportionnel a été l'une des premières techniques utilisées avec le compteur Geiger-Müller <sup>[63-69]</sup>. Le compteur proportionnel, avec les avantages précédemment cités, est actuellement préféré et encore très utilisé <sup>[70-73]</sup>. L'efficacité de cette mesure dépend de l'échantillon mesuré (coupelle ou précipité) et sera discutée plus tard dans cette étude.



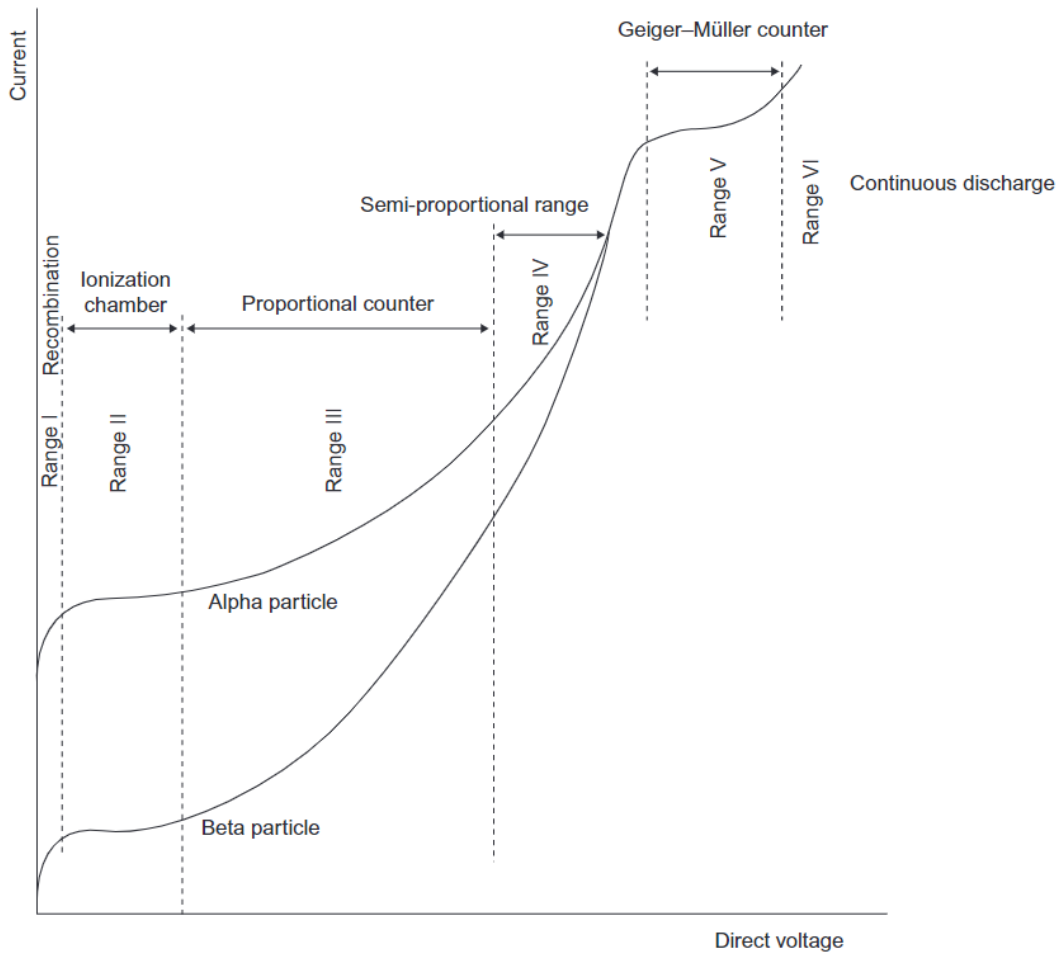


Figure 16 : Représentation de la quantité de particules chargées captées par les électrodes en fonction du voltage appliqué et de la nature du rayonnement détecté [60]

Cette technique est particulièrement appréciée dans le cas où, en fin de méthode de séparation, un précipité d'oxalate ou de carbonate de strontium est obtenu. En effet, le solide obtenu sous forme de « gâteau » peut être directement compté après l'isolement du  $^{90}\text{Sr}$ . Ensuite, la croissance de l' $^{90}\text{Y}$  permet de vérifier que l'activité mesurée était uniquement due au  $^{90}\text{Sr}$  et non à des interférents résiduels [74]. Avec un compteur proportionnel, l'activité  $\beta$  totale est mesurée. Il n'est pas possible de voir si un autre émetteur  $\beta$  est encore présent. De ce fait, la croissance de l' $^{90}\text{Y}$  vérifiée par le ratio obtenu avec l'activité initiale en  $^{90}\text{Sr}$ , est une méthode efficace pour valider la séparation.

L'activité du  $^{90}\text{Sr}$  peut également être déterminée par calcul en isolant et mesurant l'activité de l' $^{90}\text{Y}$  via une courbe obtenue expérimentalement du type de celle présentée en Figure 14.

Pour cela, il faut s'assurer que les échantillons étudiés soient à l'équilibre. Dans ce cas, la vérification de la séparation peut être réalisée en observant la courbe de décroissance de l' $^{90}\text{Y}$  [51, 75, 76]. La mesure de l' $^{90}\text{Y}$  peut être préférée car elle permet d'éviter l'interférence du  $^{89}\text{Sr}$  qui n'est pas séparé du  $^{90}\text{Sr}$  et qui peut être présent notamment dans des situations post-accidentelles [77]. Pour les déchets, le  $^{89}\text{Sr}$  n'est pas un problème car il a une période courte de 50,6 jours et son produit de désintégration, l' $^{89}\text{Y}$ , est stable.

Le compteur proportionnel à gaz peut également être utilisé pour la détermination simultanée du  $^{89}\text{Sr}$  et du  $^{90}\text{Sr}$  dans certains échantillons [78, 79]. Comme présenté par Juznic et al., le  $^{89}\text{Sr}$  et le  $^{90}\text{Sr}$  peuvent être mesurés ensemble après isolement. Ensuite, après recroissance de l' $^{90}\text{Y}$ , celui-ci peut être isolé et mesuré. Avec la valeur de l'activité d' $^{90}\text{Y}$ , il est possible de calculer les activités propres de chacun des isotopes du strontium,  $^{89}\text{Sr}$  et  $^{90}\text{Sr}$  [80].

Lorsqu'après purification radiochimique et isolement le  $^{90}\text{Sr}$  est obtenu en solution, il est aussi possible d'utiliser le compteur proportionnel en faisant des mesures sur coupelles après évaporation d'une quantité connue de solution [56, 81]. L'avantage, comparé aux mesures sur précipité, est que l'efficacité de comptage est plus élevée car celle-ci n'est pas influencée par l'épaisseur du gâteau de filtration. Cette question sera discutée plus tard dans cette étude.

### I.5.2.Scintillation liquide

La scintillation liquide est une méthode très utilisée pour la mesure des radionucléides émetteurs  $\beta$ . Le principe repose sur l'excitation de molécules émettrices de photons par les radiations  $\alpha$  ou  $\beta$ . Ces photons sont ensuite convertis en impulsions électriques quantifiables et proportionnelles aux radiations émises [18].

De manière détaillée, un échantillon en solution contenant un ou des émetteurs  $\alpha$  ou  $\beta$  est mélangé avec un cocktail scintillant. Ce cocktail contient trois substances :

- Un solvant organique (par exemple, toluène ou dioxane) ;
- Des solutés fluorescents (agents scintillants ou scintillateurs) primaires et secondaires par exemple PPO (2,5-diphényloxazole), PBD (2-phényl-5-biphényl-1,3,4-oxadiazole), POPOP (1,4-(di-2-(5-phényloxazolyl))-benzol) présentés en Figure 17 ;

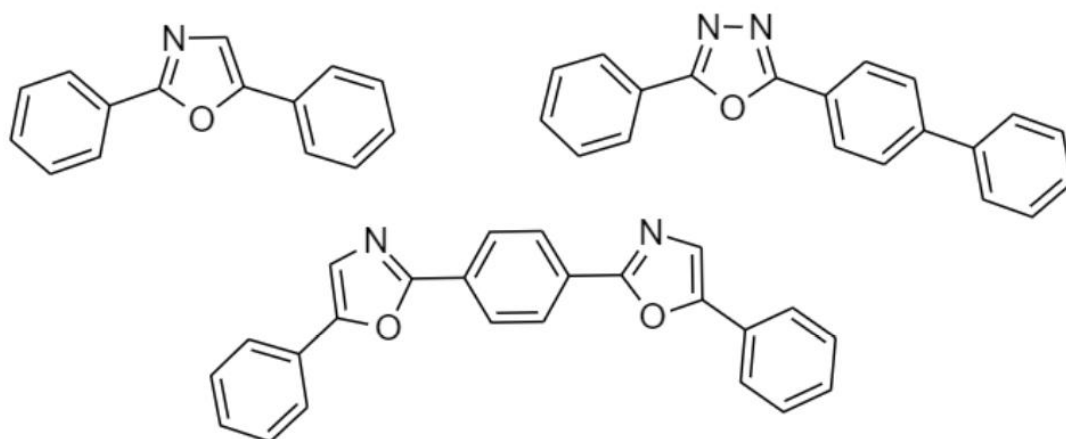


Figure 17 : Exemple de solutés scintillants ; PPO, scintillant primaire  $\lambda = 375$  nm (haut gauche) ; PBD, scintillant primaire  $\lambda = 375$  nm (haut droite) ; POPOP, scintillant secondaire  $\lambda = 415$  nm (bas) <sup>[82]</sup>

- Un surfactant ajouté pour la miscibilité, comme l'éthoxylate de nonylphénol.

Le premier élément, le solvant, a deux rôles : le premier est de dissoudre les solutés fluorescents et le second de transférer l'énergie du radionucléide à l'agent scintillant primaire. C'est pourquoi les solvants choisis sont aromatiques et donc contiennent des électrons  $\pi$  conjugués qui sont facilement excitables et favorisent le transfert d'énergie. Cette énergie va être transmise au scintillateur primaire qui va être excité pendant un court moment et émettre un photon lors de son retour à l'état fondamental. Le photon émis est ensuite mesuré par un photomultiplicateur (PMT) qui amplifie le signal et le transforme en impulsion électrique. Pour être le plus sensible possible, le transfert d'énergie au scintillateur doit être efficace.

Enfin, étant donné que les PMT récents sont particulièrement sensibles aux longueurs d'onde aux alentours de 420 nm et que la plupart des scintillateurs primaires émettent à des longueurs d'onde en dessous de 400 nm, des agents scintillants secondaires sont utilisés afin de modifier la longueur d'onde d'émission. Ainsi, la longueur d'onde des photons émis est dans la région plus sensible des PMT <sup>[82]</sup>.

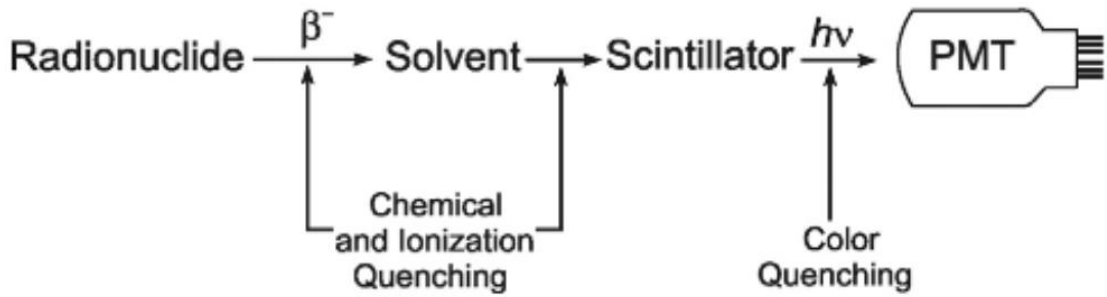


Figure 18 : Principe de transfert d'énergie pour une mesure par scintillation liquide [62]

Le dernier élément composant les cocktails scintillants est le surfactant qui permet la miscibilité quand l'échantillon est dans un milieu aqueux alors que le solvant du cocktail est organique. La quantité de surfactant doit permettre d'obtenir une homogénéité de la solution sans atteindre un excès qui diminuerait l'efficacité de la mesure.

En effet, le principal problème de la scintillation liquide est le quenching qui peut être traduit par « inhibition de fluorescence » (Figure 19) [83]. Ce phénomène qui peut être de différentes natures (chimique, de couleur ou de dilution) a pour effet de diminuer l'efficacité du transfert d'énergie aux différentes étapes du processus (Figure 18). La présence de certains composés comme des acides, des bases trop concentrées ou encore des métaux lourds peuvent causer du quenching. Pour éviter ce phénomène, il est primordial d'avoir des mélanges homogènes et incolores. Toutefois pour chaque mesure, le quenching et donc l'efficacité de la mesure doivent être déterminés et pris en compte lors du calcul de l'activité [18].

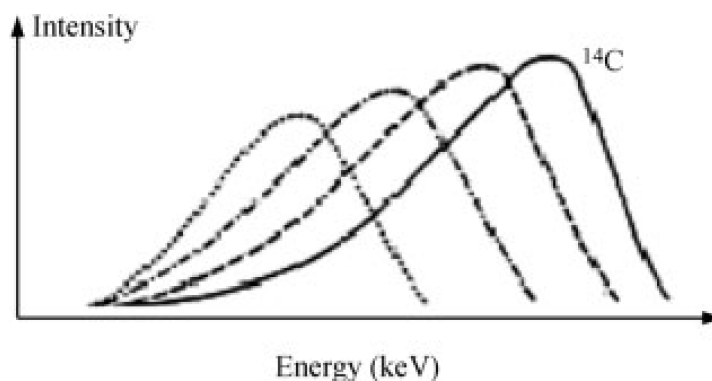


Figure 19 : Effet du quenching sur le spectre de  $^{14}\text{C}$  avec à droite la courbe non-quenchée et les trois courbes quenchées dans les plus basses énergies (sur la gauche du graphique) [18]

Pour le  $^{90}\text{Sr}$  ainsi que pour l' $^{90}\text{Y}$  et le  $^{89}\text{Sr}$ , la scintillation liquide est une méthode très utilisée qui peut approcher les 90-100 % d'efficacité car ce sont des émetteurs  $\beta$  de haute énergie [57, 84]. Les trois pics se distinguent partiellement mais le chevauchement implique la nécessité de faire une séparation préalable (Figure 20). Les interférents dont l' $^{90}\text{Y}$  sont ainsi éliminés. Une première option est d'effectuer la mesure de l'activité globale du  $^{89}\text{Sr}$  et du  $^{90}\text{Sr}$  sur une large fenêtre d'énergie. La mesure de la recroissance de l' $^{90}\text{Y}$  permet de calculer les activités respectives du  $^{89}\text{Sr}$  et du  $^{90}\text{Sr}$ . Le principe est similaire au comptage proportionnel. Afin de bénéficier du fait qu'il soit possible de différencier les fenêtres d'énergie, une autre méthode consiste à utiliser deux fenêtres de comptage différentes pour le  $^{89}\text{Sr}$  et pour le  $^{90}\text{Sr}$  [85, 86]. Une déconvolution des spectres peut également être réalisée comme présenté par Chobola et al. [87].

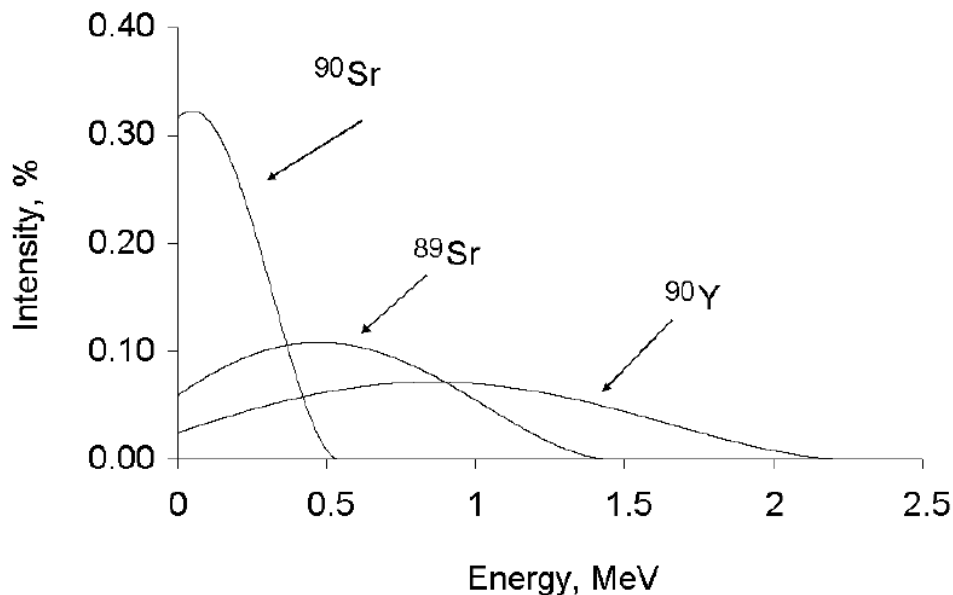


Figure 20 : Spectre théorique du  $^{89}\text{Sr}$ , du  $^{90}\text{Sr}$  et de l' $^{90}\text{Y}$  [87]

Comme précisé précédemment, dans les déchets radioactifs, le  $^{89}\text{Sr}$  n'est pas considéré du fait de sa période courte (50,6 jours), le  $^{90}\text{Sr}$  et l' $^{90}\text{Y}$  peuvent être mesurés sur deux fenêtres de comptage distinctes. Cependant, la séparation du  $^{90}\text{Sr}$  est tout de même nécessaire afin d'éliminer d'autres interférents possibles et comme pour la mesure par compteur proportionnel, l' $^{90}\text{Y}$  permet de vérifier la séparation [55].

Le principal problème de la scintillation liquide réside dans l'utilisation de cocktails scintillants et surtout certains de leurs composants, comme l'éthoxylate de nonylphénol, qui sont

concernés par la directive européenne REACH et à l'avenir, seront interdits au laboratoire ou au minimum, soumis à autorisation pour les approvisionner <sup>[88]</sup>. Afin d'être en conformité avec cette directive mais surtout pour éviter l'utilisation de produits toxiques dans les laboratoires, des alternatives sont actuellement étudiées notamment des liquides scintillants compatibles (dits verts) avec REACH <sup>[89]</sup>. Des alternatives à la scintillation liquide sont également considérées pour l'analyse du <sup>90</sup>Sr comme la scintillation plastique qui a été étudiée durant cette thèse et détaillée ci-dessous.

### I.5.3.Scintillation plastique

La scintillation solide est un procédé d'émission de photons par des matériaux solides organiques ou inorganiques après absorption de l'énergie de rayonnements ionisants. Sur le même principe que la scintillation liquide, elle est la base des techniques de mesures nucléaires <sup>[62]</sup>.

Dans ce domaine, la scintillation plastique repose sur l'utilisation de scintillateurs plastiques qui peuvent être définis comme des solutions solides de solutés fluorescents dans des polymères de solvants aromatiques <sup>[90]</sup>. Ils sont en fait l'équivalent des cocktails scintillants en scintillation liquide autant au niveau de leur rôle lors de la mesure que de leur composition <sup>[91]</sup>. Afin de favoriser le contact entre les radionucléides à analyser et les agents scintillants, les scintillateurs plastiques ont été conçus sous forme de microsphères de diamètres allant de 10 à 300  $\mu\text{m}$  pour optimiser la surface de contact. L'avantage de la scintillation plastique est que la mesure peut être réalisée dans des compteurs à scintillation liquide standard sans besoin d'adaptation et surtout sans cocktail scintillant. Le désavantage est que pour les émetteurs  $\beta$  à basse énergie, une baisse importante de l'efficacité de comptage est constatée qui est en partie liée aux deux phénomènes de quenching supplémentaires comparés à la scintillation liquide : le quenching lié aux particules (perte d'énergie liée au trajet de l'endroit de la désintégration à la surface de la microsphère) et le quenching optique (perte de photons liée aux changements de milieux de l'endroit de l'émission au détecteur) <sup>[62]</sup>.

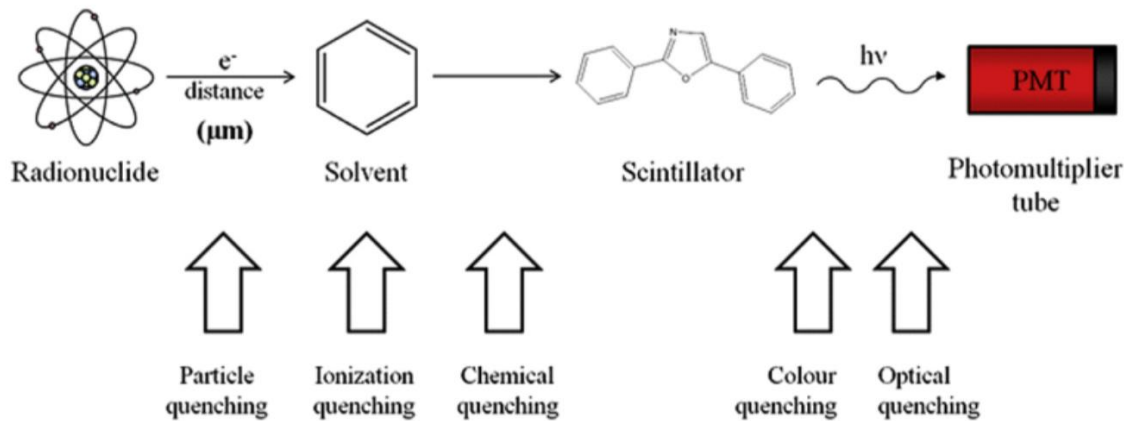


Figure 21 : Schéma représentant le mécanisme de mesure par scintillation plastique avec les sources de quenching potentielles [92]

En 2004, Tarancón et al. ont testé la scintillation plastique pour la détermination de plusieurs émetteurs  $\beta$  dont le  $^{90}\text{Sr}$  et ont obtenu pour ce dernier une efficacité de comptage de  $90,02 \pm 0,02 \%$  [93]. Pour obtenir ces résultats, les microsphères de plastiques scintillants ont été mises directement dans la solution aqueuse contenant le radionucléide d'intérêt. Etant donné les résultats satisfaisants, l'étude a continué et abouti au développement d'une résine de scintillation plastique permettant l'isolement et la mesure du  $^{90}\text{Sr}$  directement sur une résine d'extraction chromatographique dit scintillante [94]. Cette approche a également été explorée par d'autres équipes, comme celle de Choi [95]. Ce sujet est développé plus tard dans cette étude (section IV.2).

#### I.5.4.Effet Cerenkov

Lorsqu'une particule chargée se déplace à une vitesse supérieure à celle de la lumière dans un milieu donné, une perturbation des couches électroniques temporaires des espèces chimiques de ce milieu est créée et provoque l'émission de radiations. Ce phénomène appelé effet Cerenkov est utilisé pour des mesures nucléaires [62].

Dans l'eau, des particules avec des énergies supérieures à 263 keV sont mesurables grâce à cet effet dans un compteur par scintillation liquide sans cocktail scintillant. L'émission se fait dans les basses énergies et il faut donc faire la mesure dans une fenêtre adaptée (0 à 50 keV) [96]. Cette méthode est très intéressante pour les émetteurs  $\beta$  tels que l' $^{90}\text{Y}$  ( $E_{\text{max}} = 2280 \text{ keV}$ )

et le  $^{89}\text{Sr}$  ( $E_{\text{max}} = 1490 \text{ keV}$ ). Par contre, le  $^{90}\text{Sr}$  ( $E_{\text{max}} = 546 \text{ keV}$ ) n'est pas mesurable par cette méthode avec une efficacité de comptage d'environ 0,59 %. En comparaison à la scintillation liquide, les efficacités sont plus basses (par exemple, environ 35 % d'efficacité pour le  $^{90}\text{Y}$  et 28 % d'efficacité pour  $^{89}\text{Sr}$ ), comme présenté sur la Figure 22 [97]. En plus de l'absence d'utilisation de liquide scintillant, l'avantage de cette méthode est qu'il n'y a pas de photoluminescence ou de chimioluminescence, ce qui implique que la mesure peut être faite directement sans laisser la solution à l'abri de la lumière pendant 30 min comme il faut le faire lors de mesures par scintillation liquide [53].

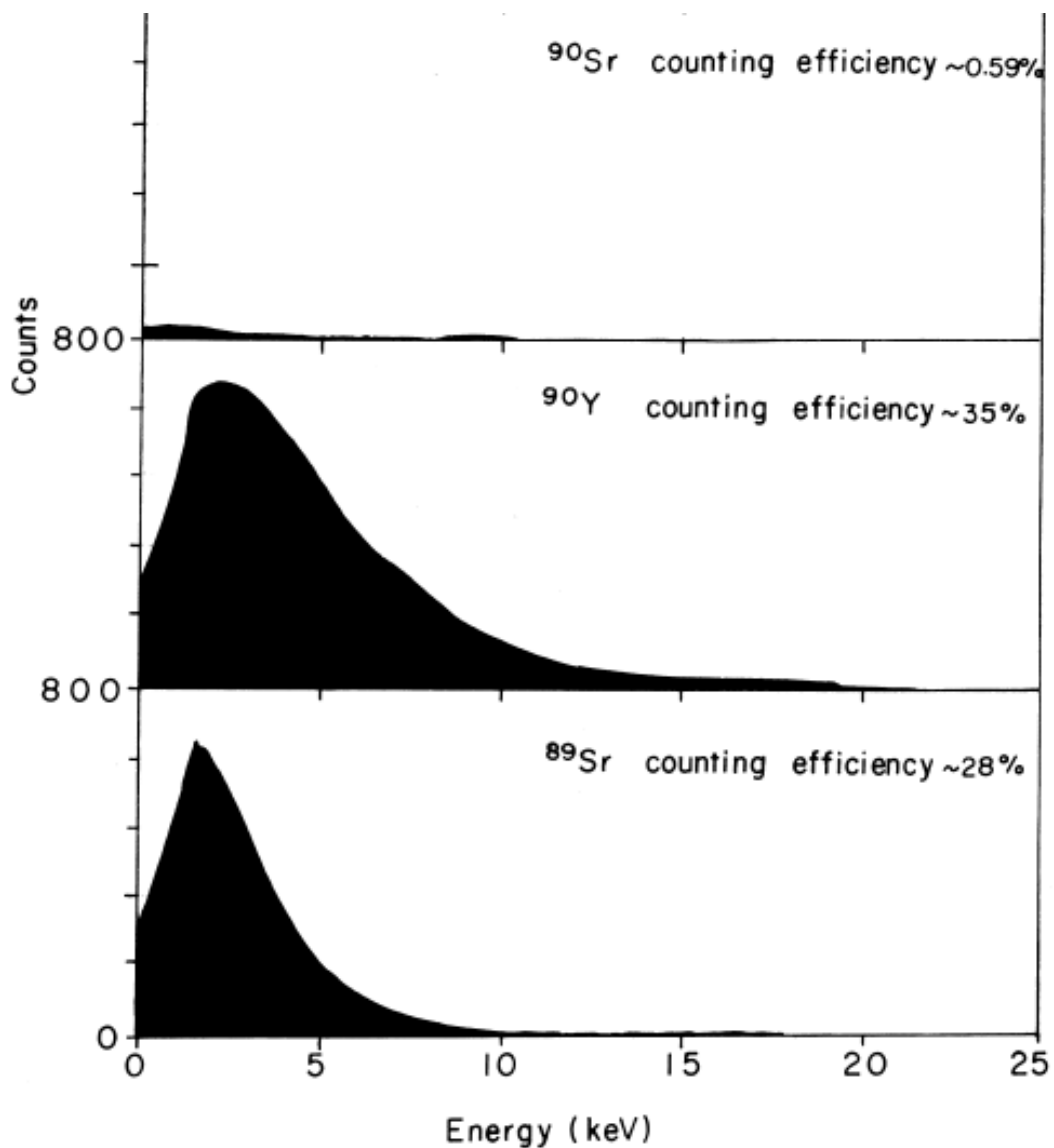


Figure 22 : Spectre du  $^{90}\text{Sr}$ , de l' $^{90}\text{Y}$  et du  $^{89}\text{Sr}$  obtenu par mesure de l'effet Cerenkov [97]



Pour déterminer l'activité en  $^{90}\text{Sr}$  par effet Cerenkov, il est nécessaire de passer par la mesure du  $^{90}\text{Y}$  après recroissance [47, 98, 99]. En cas de présence de  $^{89}\text{Sr}$ , les mesures de l'activité juste après l'isolement du strontium par méthode radiochimique et après recroissance de l' $^{90}\text{Y}$  permettent de déterminer par calcul les activités respectives de  $^{89}\text{Sr}$  et de  $^{90}\text{Sr}$  [54, 100–102]. Il est également possible d'isoler directement l' $^{90}\text{Y}$  et d'en déduire l'activité du  $^{90}\text{Sr}$  [103].

### I.5.5.ICP-MS

La spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (ICP-MS) est une technique devenue incontournable pour l'analyse simultanée des éléments à l'état de traces et d'ultra-traces. Elle est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse qui sépare ces ions selon le rapport  $m/z$  (masse sur charge). Elle permet de différencier les isotopes d'un même élément et se révèle donc très intéressante pour la mesure de radionucléides à l'état de traces.

La première partie de cette technique est celle relative au plasma inductif dite ICP où l'échantillon est ionisé dans un plasma d'Ar extrêmement chaud (6000 - 8000 K) après avoir été injecté sous forme d'aérosol de micro-gouttelettes. En détail, il y a en premier lieu une phase d'introduction de l'échantillon : celui-ci est acheminé grâce à une pompe péristaltique dans un nébuliseur qui permet de former des gouttelettes puis dans une chambre de nébulisation afin d'éliminer les gouttelettes de tailles trop importantes ( $> 1 \mu\text{m}$ ). Le restant de l'échantillon nébulisé est introduit dans le plasma, désolvaté, excité et ionisé. Ensuite, l'échantillon ionisé est introduit dans la partie relative à la MS et arrive à une interface comprenant 2 cônes, un cône échantillonneur puis un cône écrêteur, par lesquels le faisceau d'ions va passer. Puis, les ions extraits sont focalisés via des lentilles ioniques sur un secteur magnétique ou un quadripôle afin de les séparer selon leur rapport  $m/z$ . Les ions sont ensuite collectés sur un détecteur, qui est généralement un multiplicateur d'électrons à dynodes. Les ions ainsi séparés selon leur rapport  $m/z$  peuvent être quantifiés après un étalonnage adéquat (Figure 23) [104].

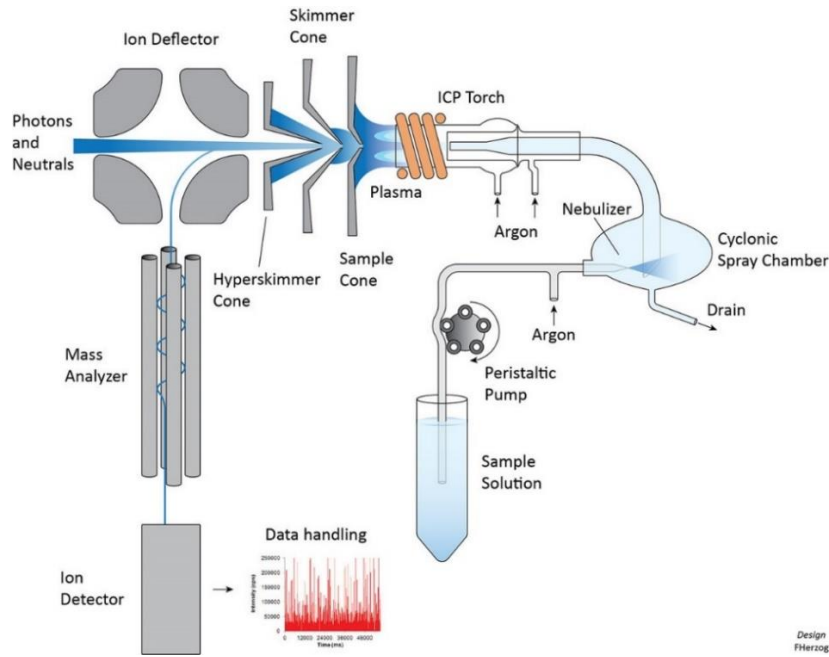


Figure 23 : Schéma du fonctionnement d'un ICP-MS [105]

Alors que les courtes périodes radioactives du  $^{89}\text{Sr}$  (50,6 jours) et du  $^{90}\text{Y}$  (64 heures) rendent leur mesure par ICP-MS peu probable, il est possible de mesurer le  $^{90}\text{Sr}$  avec une limite de détection relativement élevée par rapport aux autres méthodes de mesures nucléaires précédemment décrites. Il est difficile de définir une valeur de LD (limite de détection) car les systèmes sont très divers (par exemple MS à secteur magnétique, quadripôle, ou décharge luminescent) ainsi que les échantillons étudiés [106]. Ici, la limite de détection dépend directement de la quantité du radionucléide d'intérêt, non de son activité et par conséquent, l'activité spécifique du radionucléide doit être faible (si l'appareil est non nucléarisé notamment). Il est donc avantageux de mesurer des radioisotopes à vie longue comme le  $^{99}\text{Tc}$  [96].

Le problème de la mesure du  $^{90}\text{Sr}$  par ICP-MS réside aussi dans le fait qu'il peut y avoir des interactions en raison de la présence de son produit de désintégration stable  $^{90}\text{Zr}$  et des deux atomes  $^1\text{H}^{89}\text{Y}$  qui, avec des  $m/z$  égales à 90, créent des interférences isobariques. Il faut également noter la possibilité d'interférences isobariques avec des composés d'Ar comme  $^{50}\text{Ti}^{40}\text{Ar}$  et  $^{50}\text{Cr}^{40}\text{Ar}$ . Afin de résoudre ces problèmes, il existe des solutions comme l'utilisation d'un plasma froid permettant de diminuer les composés d'Ar qui ont une haute énergie d'ionisation [107]. Cette méthode peut être améliorée avec des LD de 100 Bq/kg en ajoutant les capacités des cellules de collision-réaction disponibles sur les appareils récents [108]. Ces

cellules, où l'O<sub>2</sub> peut être introduit, qui permettent par exemple de favoriser la formation d'oxydes de Zr et donc d'éviter la présence de <sup>90</sup>Zr, sont maintenant couramment utilisées [48, 109]. Enfin, des méthodes alternatives qui permettent de diminuer les interférences isobariques sont la vaporisation électrothermique [110] et l'optimisation des conditions d'utilisation de la cellule de collision-réaction avec l'utilisation de H<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> en plus d'O<sub>2</sub> [111]. Il est également important de souligner les progrès faits avec les appareils à triple quadripôles permettant une meilleure élimination des interférences [112].

Malgré ces techniques développées pour améliorer la sensibilité de mesure, l'ICP-MS n'est pas la méthode préférée pour la détermination du <sup>90</sup>Sr à ce jour. Cependant, elle peut aussi être utilisée pour déterminer le rendement de séparation.

D'autres méthodes alternatives utilisent la spectrométrie de masse pour la détermination de l'activité du <sup>90</sup>Sr : spectrométrie de masse avec ionisation par résonance (RIMS), spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS), spectrométrie de masse par accélérateur (AMS) [113-115]. L'utilisation de ces méthodes reste peu courante en raison de leur coût et/ou de leur difficulté d'accès ou d'utilisation.

### I.6. Méthodes de séparation pour la caractérisation du <sup>90</sup>Sr

La mesure de l'activité en <sup>90</sup>Sr nécessite de l'isoler de sa matrice et de ses interférents de mesure par des méthodes de séparation radiochimiques. En effet, les émetteurs β, comme le <sup>241</sup>Pu, peuvent perturber l'analyse nucléaire. De plus, il est nécessaire de séparer le <sup>90</sup>Sr de l'<sup>90</sup>Y qui est aussi un émetteur β. Cependant, comme décrit dans les paragraphes précédents, la mesure du ratio <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y peut être utilisée pour vérifier l'efficacité de la séparation [116]. En fonction de la méthode de séparation utilisée, des éléments non radioactifs tels que le Ca présent dans de nombreux échantillons peuvent amener une erreur sur le rendement de séparation ou perturber la séparation.

Les méthodes radiochimiques sont des enchaînements d'étapes de purification complexes telles que des précipitations, des extractions liquide-liquide, des séparations sur résines échangeuses d'ions ou des résines spécifiques. De nombreuses procédures de purification ont été développées au cours des dernières décennies pour la séparation du <sup>90</sup>Sr afin de pouvoir les appliquer au plus grand nombre d'échantillons et de situations possibles mais il reste des

pistes d'améliorations à mettre en œuvre notamment pour les déchets nucléaires qui sont des échantillons complexes et peu étudiés dans la littérature.

### I.6.1. Méthodes par précipitation

#### I.6.1.1. Méthode par précipitation avec l'acide nitrique

Pour le comptage proportionnel au débit de gaz, l'étape finale de purification est généralement une précipitation du Sr à base de carbonates ou d'oxalates et le rendement de récupération est déterminé par gravimétrie <sup>[64]</sup>. Dans ce cas, une purification est nécessaire pour éviter les effets de matrice et l'erreur induite par une surestimation du rendement causée par exemple, par une élimination incomplète du Ca (qui peut être présent en grandes quantités, comme dans les déchets avec une matrice en béton). Pour cette méthode, la séparation du Sr et du Ca est donc un point clé.

La première méthode radiochimique référencée dans les publications pour la détermination du <sup>90</sup>Sr est basée sur des étapes successives de précipitation utilisant notamment l'acide nitrique fumant pour la séparation du Sr et du Ca <sup>[117]</sup>. La précipitation correspond à la formation d'une substance chimique solide (précipité) à partir d'une ou plusieurs espèces initialement en solution (milieu homogène). Ce processus peut être répété plusieurs fois pour atteindre une meilleure sélectivité ; dans ce cas, on parle de précipitations successives. Pour cette méthode, le Ca reste en solution alors que le Sr précipite sous forme de nitrate de strontium  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (solide). Depuis de nombreuses années, cette méthode a été appliquée à différents types d'échantillons tels que des échantillons environnementaux, alimentaires - principalement le lait <sup>[50, 51, 74, 118-125]</sup> - et des échantillons de déchets nucléaires <sup>[126]</sup>.

Malgré l'émergence de méthodes alternatives, l'étape de purification par l'acide nitrique est encore largement utilisée, soit dans la méthode classique telle que décrite dans la norme internationale ISO 13160 pour la qualité de l'eau <sup>[127]</sup>, soit comme étape dans des procédures alternatives telles que décrites dans des publications récentes <sup>[71, 76]</sup>. Les avantages de la méthode avec l'acide nitrique fumant sont sa simplicité, sa rapidité et son faible coût en matériel. Ses principaux inconvénients sont sa nocivité envers les opérateurs et la dégradation des matériaux, comme les hottes et les sorbonnes où il est manipulé. L'acide nitrique fumant doit en effet être manipulé avec une attention particulière. Par définition, l'acide nitrique est

considéré comme " fumant " au-delà d'une concentration de 82 % (pourcentage volumique) [128]. A noter que l'acide nitrique concentré est disponible dans le commerce à des concentrations comprises entre 65-70 % ou 90 % et plus. Il n'y a pas de concentration intermédiaire proposée par les principaux fournisseurs [129].

Les premières méthodes publiées avant les années 1950 recommandaient l'utilisation d'acide nitrique fumant pour obtenir une concentration d'acide nitrique dans la solution finale supérieure à 80 % après ajout de l'échantillon [130]. Sunderman et Meinke ont proposé une concentration optimale d'acide nitrique de 70 % pour éviter la co-précipitation d'une partie importante du Ca avec le Sr [131]. Cependant, en raison de la dilution due à l'ajout de la solution d'échantillon, l'acide nitrique fumant est toujours nécessaire pour atteindre une récupération de 70 %. En 1990, Bojanowski et al. ont proposé un procédé alternatif utilisant de l'acide nitrique concentré [132]. La littérature existante n'a, à date, pas encore dégagé de consensus concernant les conditions optimales pour purifier le Sr du Ca (Tableau 8).

*Tableau 8 : Revue des différentes recommandations pour la concentration d'acide nitrique en % volumique à utiliser pour la précipitation de  $Sr(NO_3)_2$  selon les publications*

Référence	Concentration recommandée	Acide nitrique utilisé
[117]	79-81 %	Acide nitrique fumant
[130]	~80 %	Acide nitrique fumant
[131]	70 %	Acide nitrique fumant
[64]	65-75 %	Acide nitrique fumant
[126]	70 %	Acide nitrique concentré (72 %)
[118]	65-80 %	Acide nitrique fumant (90 %)
[119]	72 %	Acide nitrique concentré (72 %)
[121]	66 %	Acide nitrique fumant (95-96 %)
[132]	65-70 %	Acide nitrique concentré
[51]	70 %	Acide nitrique fumant (95-96 %)
[123]	70 %	Acide nitrique fumant (90 %)
[133]	65 %	Acide nitrique concentré
[18]	70 %	Acide nitrique fumant
[134]	65-75 %	Acide nitrique fumant
[73]	1ère : 82 % ; 2ème : 67 %	Acide nitrique fumant et concentré
[125]	70 %	Acide nitrique fumant

En cas d'échantillons contenant du Ba et du Ra qui sont également des éléments alcalino-terreux (par exemple, pour le Ba, les bétons lourds à base de barytine <sup>[135, 136]</sup>), il faut ajouter une étape de séparation supplémentaire étant donné que le Ba et le Ra ont un comportement similaire au Ca et co-précipitent avec le Sr. Par exemple, la précipitation des chromates peut être réalisée. Dans une solution acide, l'ajout de chromates permet de précipiter respectivement le Ba et le Ra sous forme BaCrO<sub>4</sub> et RaCrO<sub>4</sub> alors que le Sr reste en solution <sup>[18, 130]</sup>.

### I.6.1.2. Méthode par précipitation avec le rhodizonate de potassium

Afin de trouver une alternative à l'utilisation de l'acide nitrique fumant permettant la séparation du Sr et du Ca dans la méthode par précipitations successives, Weiss et Shipman ont proposé une alternative originale utilisant un complexant organique, le rhodizonate de potassium (Figure 24) <sup>[137]</sup>.

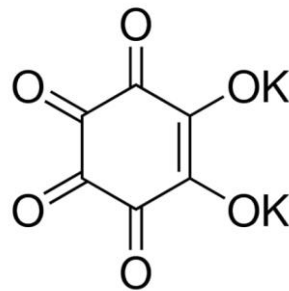


Figure 24 : Structure du rhodizonate de potassium

Le Sr forme un précipité avec le rhodizonate de potassium en solution. Les différentes concentrations de Sr, Ca et de rhodizonate sont déterminantes pour la précipitation avec le Sr car il y a une compétition avec la formation d'un complexe soluble de Ca.

Malgré la possibilité d'adapter la méthode à la quantité initiale de Ca pour une séparation efficace avec des rendements en Sr satisfaisants, cette procédure n'a pas été utilisée dans d'autres articles. Le rhodizonate de potassium étant un réactif peu commun et peu utilisé en laboratoire, il n'a, jusqu'à aujourd'hui, pas été considéré comme alternative crédible à l'acide nitrique fumant courant en laboratoire.

### I.6.1.3. Méthode par précipitation en milieu alcalin

Afin d'éviter l'utilisation de l'acide nitrique fumant, le Sr et le Ca peuvent être séparés avec l'utilisation de l'hydroxyde de sodium. La méthode a été appliquée sur des échantillons d'eaux de mer. Comme il s'agit d'un échantillon de grand volume, il faut en premier lieu faire une pré-concentration et pour cela une précipitation en présence de carbonates a été appliquée pour obtenir un précipité contenant le Sr, le Ca, le Ba, le Ra, les métaux de transition ainsi que les transuraniens. Ce précipité est dissous dans l'acide nitrique puis l'hydroxyde de sodium est ajouté jusqu'à une concentration de 0,2 M à 0,5 M. Cette étape permet d'éliminer le Ca, le Fe et les transuraniens qui précipitent alors que le Sr, le Ba et le Ra restent dans la solution qui est conservée.

Il s'agit d'une mesure indirecte du  $^{90}\text{Sr}$  par la mesure de son produit de désintégration, l' $^{90}\text{Y}$  : il faut donc attendre au moins 15 jours. Une fois l'équilibre atteint, il faut ajouter des entraîneurs d'Y, de Sr et de Ba stables et faire une précipitation avec de l'acide sulfurique pour éliminer le Sr, le Ba et le Ra alors que l'Y reste en solution. A cette étape, une solution d'oxalate est ajoutée au surnageant pour précipiter l'Y. La mesure nucléaire du précipité permet d'obtenir l'activité en  $^{90}\text{Y}$  et donc de calculer l'activité initiale de  $^{90}\text{Sr}$ .

Pour la première partie de la méthode (avant l'attente pour la recroissance de l' $^{90}\text{Y}$ ), le  $^{85}\text{Sr}$  est utilisé comme traceur pour le rendement chimique et mesuré par spectrométrie gamma. Ensuite, le rendement chimique est déterminé par gravimétrie ou par mesure de l'Y stable par ICP-AES <sup>[71]</sup>.

Cette méthode est intéressante d'un point de vue chimique et permet d'éviter l'utilisation de produits dangereux (acide nitrique fumant ou liquide scintillant). Elle est néanmoins particulièrement longue en raison notamment de l'attente nécessaire pour la recroissance de l' $^{90}\text{Y}$  jusqu'à l'équilibre.

### I.6.2. Méthode avec résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions sont souvent utilisées en combinaison avec d'autres méthodes de séparation comme la précipitation <sup>[125]</sup>. Par exemple, elles permettent de concentrer les cations dans le cas de l'analyse d'importants volumes d'eau <sup>[127, 138]</sup> ou d'isoler les cations des

composants complexes du lait, comme la caséine <sup>[50]</sup>. Les résines utilisées actuellement sont généralement des supports de type polymère organique sur lesquels sont greffés des groupements fonctionnels ionisés ou ionisables qui confèrent à la résine la propriété d'échangeurs.

Certaines méthodes mettent en œuvre des résines échangeuses d'ions comme technique principale de séparation mais elles sont relativement anciennes. Il peut être nécessaire d'utiliser un agent auxiliaire comme un complexant car sur les résines échangeuses d'ions, le Sr et le Ca se comportent généralement de façon similaire. En 1966, Noshkin et Mott <sup>[68]</sup> ont proposé l'utilisation de l'acide 1,2-cyclohexylènedinitrilotétraacétique afin de séparer le Sr et le Ca préalablement déposés sur une colonne échangeuse de cations.

Pour des échantillons d'air récoltés sur des filtres, Amano et Yanase <sup>[139]</sup> ont simplement ajouté une précipitation ammoniacale pour éliminer le Pu préalablement à la séparation sur colonne échangeuse de cations avec HCl comme éluant.

Une approche utilisant des résines échangeuses d'ions inorganiques a été développée par Stella et al. <sup>[140]</sup>. La première résine utilisée est basée sur le CUCR (chromate de cuivre) qui permet de retenir le Zr, le Nb, le Mo, le Ru, le Sb, l'I, l'U, le Np et surtout le Ba et le Ra. Ensuite, une résine basée sur le PTRD (oxyde d'étain partiellement réduit) retient l'U et le Np qui ne sont que partiellement retenus par la résine précédente. Il faut tout de même utiliser des précipitations au préalable de ces colonnes pour éliminer tous les interférents.

Les résines échangeuses d'ions sont donc un outil très utile au sein d'un procédé radiochimique en raison de leur faible coût et sont souvent utilisées en début de protocole comme étape de pré-concentration préliminaire. Elles sont souvent combinées avec des supports chromatographiques qui sont plus sélectifs et qui seront détaillés par la suite (section I.6.4).

### I.6.3. Méthode par extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases non miscibles entre elles, généralement un solvant organique et une phase aqueuse.



En 1969, Barratta et al. ont proposé une méthode d'extraction liquide-liquide de l' $^{90}\text{Y}$  avec du TBP. Dans cette procédure, la première étape est une précipitation avec acide nitrique fumant pour éliminer le strontium. Il est ainsi possible de déterminer l'activité de  $^{89}\text{Sr}$  avec la mesure de l'activité totale du Sr et l'activité de l' $^{90}\text{Y}$ . En cas d'absence de  $^{89}\text{Sr}$ , la mesure de l' $^{90}\text{Y}$  est suffisante pour calculer l'activité de  $^{90}\text{Sr}$ . En plus d'utiliser un extractant organique (dont l'emploi est à minimiser pour respecter les spécifications de prise en charge des déchets), ici l'acide nitrique fumant est utilisé, ce qui est pénalisant. Toutefois, Shabana et al. ont développé une alternative en mettant en œuvre l'extraction au TBP mais sans l'acide nitrique fumant [103].

L'HDEHP (Figure 25) a été utilisé par Petrow et al. en 1965 et il est maintenant le composé préféré pour l'extraction liquide-liquide de l' $^{90}\text{Y}$  [66]. Selon les interférents présents, le type d'échantillons ou encore la méthode de mesure nucléaire utilisée, il est nécessaire d'ajouter des étapes de purification comme des séparations sur résines échangeuses d'ions ou des précipitations sélectives [46, 120].

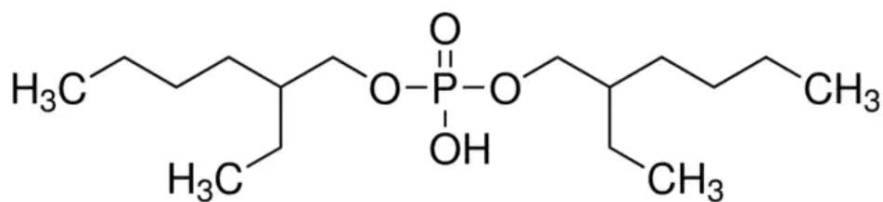


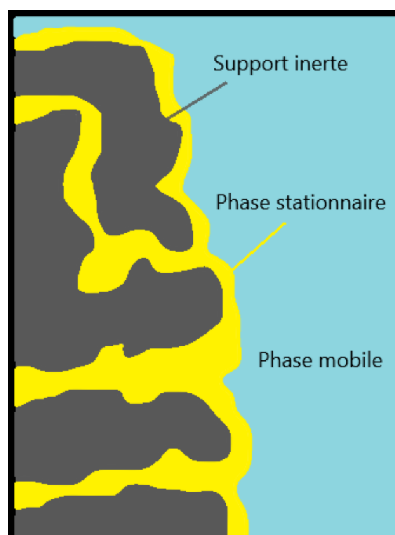
Figure 25 : HDEHP, acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique [141]

Souvent, lors des méthodes basées sur l'extraction liquide-liquide, c'est l' $^{90}\text{Y}$  qui est extrait mais il existe également des méthodes d'extraction du  $^{90}\text{Sr}$ . Elles sont en fait les précurseurs de la résine d'extraction chromatographique dite résine  $\text{Sr}^{\text{®}}$  (qui sera décrite dans le paragraphe suivant) car elles utilisent le même type d'extractants, des éthers-couronnes en solution [78, 79, 142]. C'est pourquoi, actuellement, la résine  $\text{Sr}^{\text{®}}$  leur est préférée.

### I.6.4. Méthode avec résines d'extraction chromatographique

La chromatographie d'extraction sur résine est actuellement une méthode de choix en radiochimie. Cette technique permet de combiner la sélectivité de l'extraction liquide-liquide avec la rapidité de la chromatographie liquide. Des séparations complexes peuvent être mises

en œuvre en utilisant des résines spécifiques et sélectives vis-à-vis d'éléments d'intérêt. Ce type de résine repose sur l'imprégnation d'un extractant organique sur des billes microsphériques poreuses. La surface de telles billes est schématisée sur la Figure 26 où sont représentées ses trois parties : le support inerte, la phase stationnaire qui est composée de l'extractant pouvant être dilué dans un solvant organique et la phase mobile qui est une phase aqueuse, généralement un acide <sup>[143]</sup>.



*Figure 26 : Schéma représentant la surface poreuse d'une bille de résine d'extraction avec ses trois phases <sup>[143]</sup>*

### I.6.4.1. Résine Sr<sup>®</sup>

Horwitz et al. ont développé au début des années 1990 une résine sélective pour le Sr <sup>[144]</sup>. Elle est actuellement commercialisée par la société Triskem sous le nom de résine Sr et sera notée par la suite résine Sr<sup>®</sup> <sup>[145]</sup>.

Cette résine est basée sur des études précédentes utilisant des éthers-couronnes pour la séparation du Sr par extraction liquide-liquide <sup>[146]</sup>. Cette méthode a notamment été utilisée avec succès sur des échantillons de lait avec un rendement satisfaisant en Sr de 75 % <sup>[78]</sup>. Le principal problème de cette méthode de purification réside dans l'utilisation du chloroforme qui est touché par la réglementation européenne REACH <sup>[147]</sup>. De plus, il faut compter 2 jours pour la séparation de 3 échantillons, ce qui est long en comparaison avec d'autres méthodes

(une demi-journée de séparation pour la méthode par précipitations successives basées sur l'acide nitrique). Partant de ces considérations, la résine Sr<sup>®</sup> a été développée en imprégnant un éther-couronne, le 4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano-18-couronne-6, dilué dans de l'octanol sur un support inerte qui est une résine polymérique, l'Amberlite XAD-7 (Figure 27).

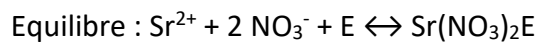
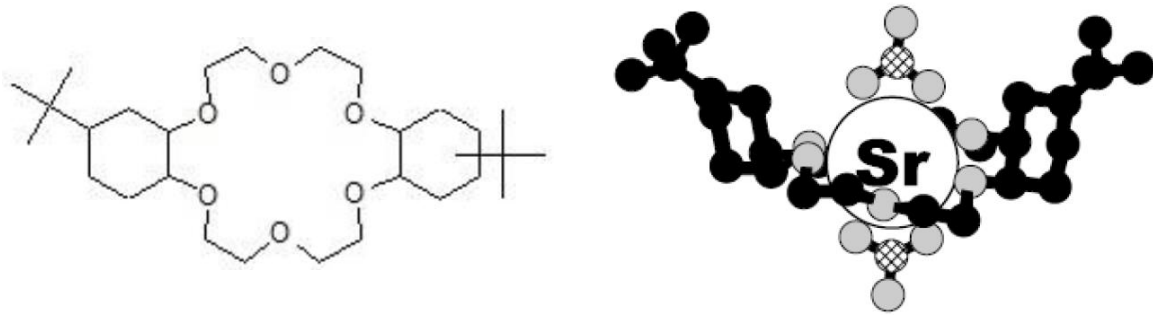


Figure 27 : Structure de l'éther-couronne noté E par la suite (gauche) ; Schéma du Sr retenu sur l'éther-couronne (droite) ; Equilibre chimique mis en œuvre pour la séparation (bas) [145]

Le Sr est piégé dans la cavité de l'éther-couronne (comprise entre 2,6 et 3,2 Å) qui est adaptée à son rayon ionique (2,24 Å). Par ailleurs, d'après l'équilibre d'extraction indiqué ci-dessus, la présence d'ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> permet la formation du complexe entre le Sr et l'éther-couronne, c'est pourquoi le solvant utilisé lors des séparations est l'acide nitrique (généralement avec une concentration maximale de 8 M).

Des études de sélectivité ont été réalisées sur cette résine par Horwitz et al. [148] en utilisant le facteur de rétention noté  $k'$  comme coefficient pour évaluer la rétention décrite par l'Équation 1.

$$k' = D \times \frac{V_s}{V_m}$$

Équation 1

Où  $V_s$  et  $V_m$  sont respectivement les volumes de la phase stationnaire et de la phase mobile,  $D$  est le coefficient de partage utilisé en extraction liquide-liquide.

Les facteurs de rétention  $k'$  ont été déterminés pour différents ions en fonction de la concentration en acide nitrique utilisée pour la phase mobile (Figure 28).

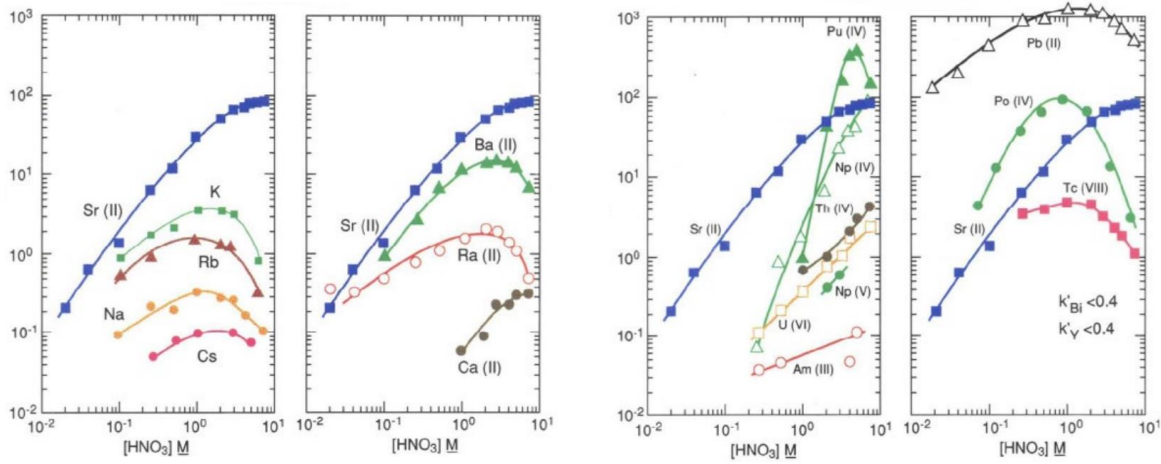


Figure 28 :  $k'$  pour différents ions sur la résine  $Sr^{\circledR}$  en fonction de la concentration en acide nitrique dans la phase mobile entre 23 et 25°C [145]

Comme l'illustre la Figure 28, la majorité des ions étudiés, sauf le Pb, le Pu et le Np, ne sont pas retenus en milieu nitrique concentré, contrairement au Sr. Les différents travaux de la littérature ne sont pas forcément exhaustifs vis-à-vis de tous les éléments qui peuvent être rencontrés dans les déchets nucléaires et une étude approfondie mériterait d'être menée.

La société Eichrom (qui commercialisait initialement cette résine) propose une procédure simple basée sur cette résine d'extraction pour les eaux ne contenant pas les interférents suivants :  $^{140}Ba$ ,  $^{40}K$  et les actinides tétravalents [138]. Si ces derniers sont présents dans l'échantillon, l'utilisation d'acide oxalique dans la phase mobile est suggérée afin de les éliminer. Un pré-traitement utilisant une résine échangeuse d'ions ou une précipitation avec du phosphate de calcium peut être utilisé pour pré-concentrer l'échantillon en fonction de son origine et de sa composition. La mesure nucléaire peut se faire par comptage proportionnel ou scintillation liquide. La mesure de la recroissance de l' $^{90}Y$ , ici, n'est pas utilisée pour vérifier l'efficacité de la séparation mais pour déterminer la proportion de  $^{89}Sr$  et  $^{90}Sr$  dans l'échantillon. Le rendement est mesuré grâce à l'utilisation d'un traceur de  $^{85}Sr$ .

Afin d'éviter les contraintes pratiques liées à l'utilisation de  $^{85}Sr$  (gestion compliquée due à sa courte période), Rodriguez et al. ont proposé la détermination du rendement par gravimétrie avec l'ajout de 10 mg de Sr stable au début de la méthode [149]. Cette méthode est également

préférée par Firouzabadi et al. même avec des échantillons concentrés en Ca (coquillages) <sup>[150]</sup>. Il faut toutefois rester prudent avec les échantillons très concentrés en certains cations, notamment le Ca et surtout le K, car ils peuvent détériorer la capacité de la colonne à retenir le Sr comme le montre la Figure 29.

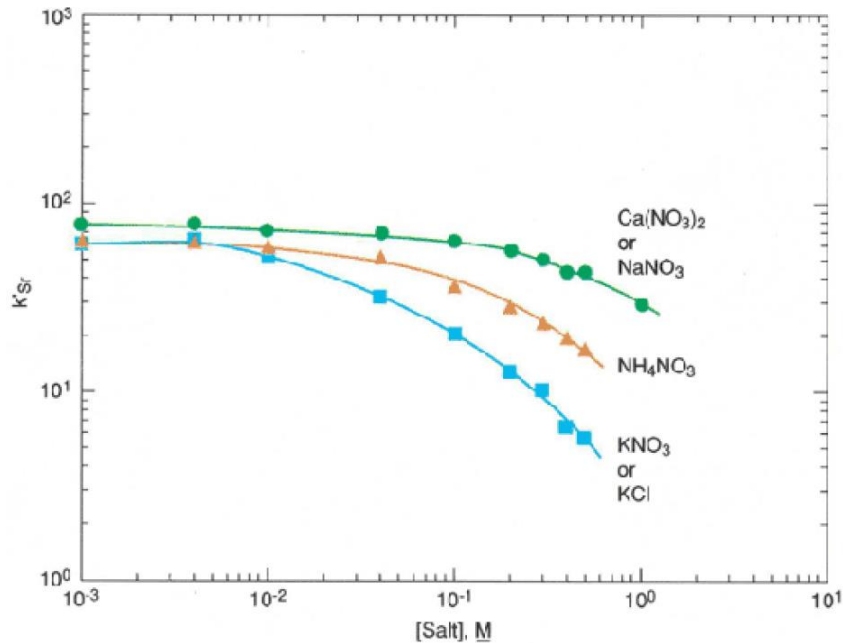


Figure 29 :  $k'_{Sr}$  de la résine  $Sr^{\otimes}$  en milieu  $HNO_3$  3 M en fonction de la concentration en différents sels <sup>[148]</sup>

Concernant les types d'échantillons pouvant être purifiés, de nombreuses publications traitent des échantillons environnementaux <sup>[76, 97, 151]</sup>, biologiques <sup>[152-154]</sup> ou alimentaires <sup>[101, 124, 155, 156]</sup>. En général, une ou plusieurs étapes de pré-traitement sont souvent appliquées en amont de la purification sur la résine  $Sr^{\otimes}$ . Pour les déchets et les effluents radioactifs, dans la norme française NF M60-316, la méthode sur la résine  $Sr^{\otimes}$  est recommandée avec cinq pré-traitements au choix selon la nature de l'échantillon (charge saline et type d'interférents). Il y a possibilité d'effectuer une précipitation avec des carbonates en neutralisant le milieu à pH = 7 avec de l'ammoniaque pour pré-concentrer l'échantillon. Il est aussi possible de faire une précipitation avec des phosphates avec l'ajout d'ammoniaque jusqu'à pH = 9 en présence d'acide ortho-phosphorique ou de réaliser une pré-concentration en faisant précipiter les sulfates (ajout d'acide nitrique puis d'acide sulfurique puis d'ammoniaque jusqu'à pH = 1,5). Si l'échantillon contient des sels de Fe, U, Zr ou de Nb et des complexants organiques, une

séparation sur résine échangeuse d'anions sera préférée. Finalement, pour la concentration d'échantillons de grands volumes, une résine échangeuse de cations est recommandée [157].

Les différentes étapes de la séparation sur la résine Sr<sup>®</sup> sont très similaires dans toutes les méthodes de la littérature, avec quelques variations entre les concentrations d'acide nitrique (par exemple, dépôt en milieu HNO<sub>3</sub> 6 M ou 8 M) ou les volumes utilisés (dépôt entre 5 et 10 mL, lavage entre 5 et 20 mL, élution entre 5 et 15 mL). La procédure du LASE est également en accord avec la bibliographie et sera détaillée par la suite (section III.1). En amont de la résine Sr<sup>®</sup>, le LASE a choisi comme méthode alternative pour le pré-traitement une précipitation en milieu ammoniacal permettant l'élimination des transuraniens non éliminés sur la colonne. Ensuite, le Sr est précipité avec des carbonates avant d'être dissous à nouveau dans l'acide nitrique 6 M qui est le milieu de dépôt sur la colonne.

Toutefois, cette méthode présente deux problèmes majeurs. Avec certains échantillons, le rendement obtenu est très faible voire nul. Par ailleurs, comme la mesure nucléaire est réalisée par scintillation liquide, des liquides scintillants touchés par la réglementation REACH sont employés. Le travail d'optimisation réalisé sur ce procédé est présenté dans le chapitre II.

### I.6.4.2. Résine TK100<sup>®</sup>

Triskem a commercialisé récemment une nouvelle résine pour l'extraction du Sr, la résine dite TK100<sup>®</sup> [158]. Elle permet le dépôt de l'échantillon dans un domaine de pH plus large (de 2 à 8) que pour la résine Sr<sup>®</sup>. Cette caractéristique est intéressante pour les eaux ou les effluents radioactifs peu chargés en interférents car ils pourraient être déposés directement sur la colonne conditionnée sans prétraitement alors que la résine Sr<sup>®</sup> nécessite très souvent au préalable une étape d'évaporation à sec de l'échantillon pour être en milieu HNO<sub>3</sub> concentré. Il y a deux extractants imprégnés sur la résine TK100<sup>®</sup> : l'éther-couronne mis en œuvre sur la résine Sr<sup>®</sup> (Figure 27) et l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique, HDEHP (Figure 25).

Cette résine permet de séparer le Sr des éléments suivants : le Ca, le K, le Mg, le Ba, le Co, l'Am, le Cs et le Pb (Figure 30) mais également l'Y [151]. Le fabricant de la résine a rapporté des rendements de récupération supérieurs à 70 %. Néanmoins, Gačnik et al. [159] ont évalué les

performances de la résine et ont constaté une rétention incomplète du Sr avec des rendements de 1 à 3 % pour la séparation directe de différentes matrices aqueuses. Malgré ces résultats négatifs, la littérature étant encore restreinte, il est intéressant de tester la résine TK100<sup>®</sup> pour déterminer ses potentialités d'utilisation pour les déchets et surtout les effluents radioactifs.

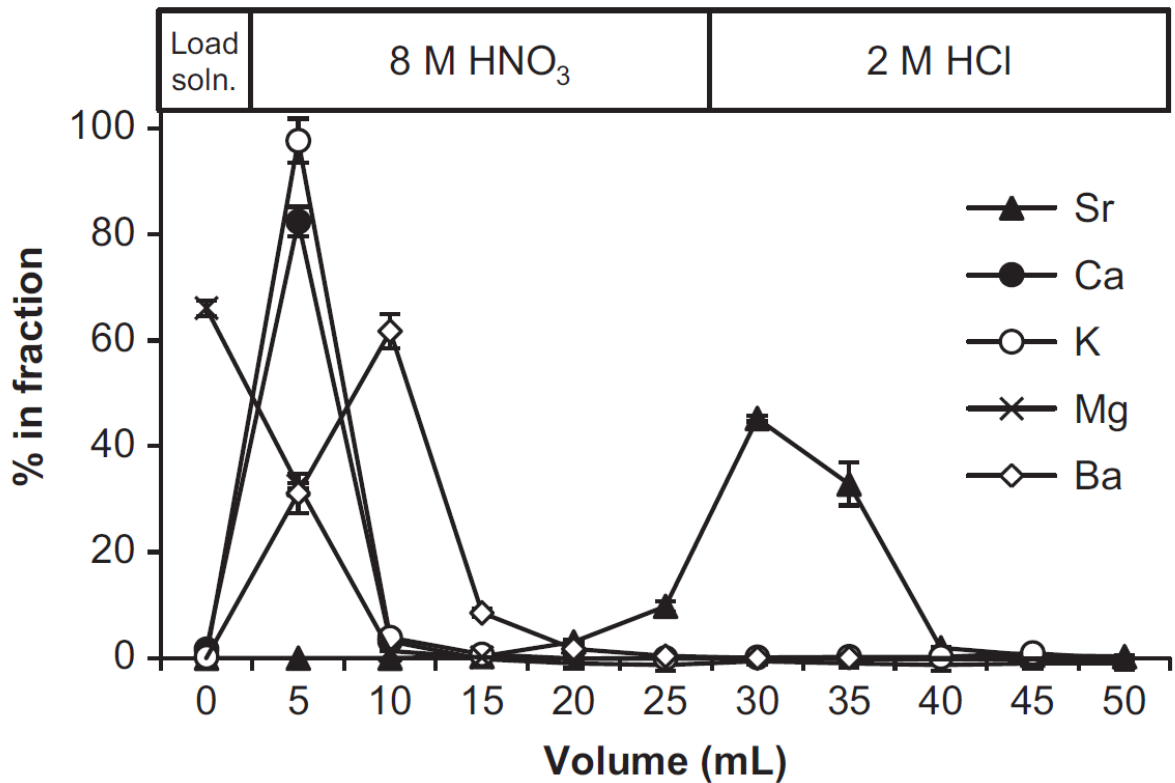


Figure 30 : Profil d'élution de différents éléments sur la résine TK100<sup>®</sup> [151]

#### I.6.4.3. Résine PS-Sr

Comme présenté précédemment, la scintillation plastique est une méthode de mesure nucléaire similaire à la scintillation liquide, le cocktail scintillant étant remplacé par un solide qui est, dans ce cas, un plastique scintillant.

Bagán et al. ont développé des résines d'extraction chromatographique en utilisant des microsphères de plastiques scintillants comme support pour créer des résines de scintillation plastique appelées résines PS. Ils ont en particulier fabriqué une résine scintillante sélective pour le Sr, notée résine PS-Sr, par imprégnation de microsphères de plastiques scintillants

(commercialisées par Detec-Rad<sup>®</sup>) par l'extractant de la résine Sr<sup>®</sup>, l'éther-couronne dissous dans l'octanol (Figure 31).

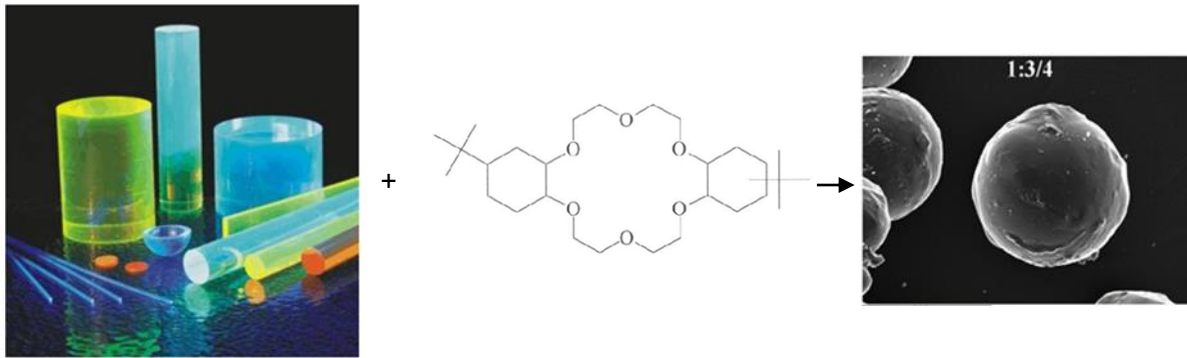


Figure 31 : Composition de la Sr PS-résine ; plastique scintillant de Detec-Rad<sup>®</sup> [160] (gauche) ; extractant [145] (milieu) ; microsphère de résine scintillante Sr PS-résine [94] (droite)

En plus de ne pas utiliser de cocktail scintillant et donc d'être en accord avec la réglementation REACH, l'avantage de cette méthode est que le Sr n'est pas élué pour sa détection. La résine conditionnée dans une cartouche est placée dans un flacon de scintillation liquide standard et elle est directement placée dans le compteur de scintillation liquide pour la mesure nucléaire. Il y a donc une étape d'éluion en moins, ce qui implique une diminution des déchets et un gain de temps. Cette résine a été testée avec succès pour du lait et des échantillons environnementaux [161, 162]. Les rendements obtenus sont d'environ 75 % et l'efficacité de comptage est aux alentours de 80 %. A noter que Saez-Munoz et al. [161] ont mis en évidence que la quantité de Sr retenue sur la résine pouvait affecter l'efficacité de comptage. Cette option a donc été retenue pour être évaluée sur des déchets et effluents radioactifs et les résultats sont présentés dans la suite de ce document (section IV.2).

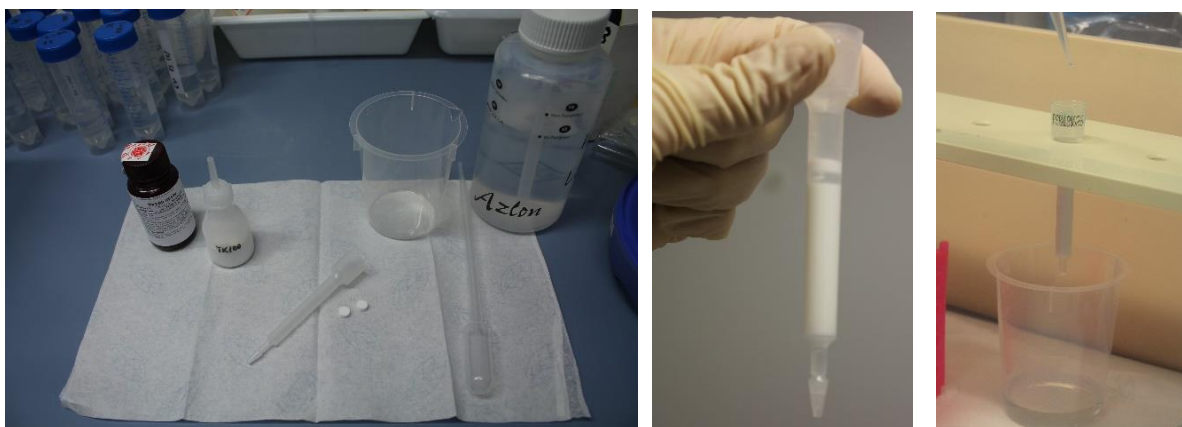
### I.6.5. Techniques d'éluion sur supports chromatographiques

Pour réaliser la séparation sur des résines échangeuses d'ions ou d'extraction chromatographique, différentes techniques d'éluion sont disponibles. Le choix peut se faire selon différents critères : le nombre d'échantillons à séparer, l'activité des échantillons, la place disponible dans le laboratoire ou encore le but de la séparation (analyses d'échantillons de routine avec une cadence élevée ou développement de méthodes).



### I.6.5.1. Par flux gravitationnel

La méthode d'élution dite par flux gravitationnel est la technique la plus simple car elle consiste à placer la résine dans une colonne et à laisser l'échantillon s'écouler sans l'aide de pression ou de vide (Figure 32). Il s'agit de la méthode standard qui comporte certains avantages, comme le fait de ne demander ni espace important ni matériel particulier mais surtout de limiter le risque de contamination inter-échantillon. Il est possible d'acheter des colonnes déjà remplies ou de les remplir au laboratoire.



*Figure 32 : Matériel nécessaire pour le remplissage d'une colonne par flux gravitationnel (gauche) ; colonne pré-remplie de 2 mL à utiliser avec une élution par flux gravitationnel (milieu) ; colonne en cours de séparation (droite)*

### I.6.5.2. Boîte à vide

La boîte à vide permet d'accélérer la séparation avec l'utilisation du vide en aidant l'élution de la phase mobile à travers la phase stationnaire. Le vide doit être maîtrisé pour garantir un temps de contact suffisant pour la séparation.

La résine est placée dans une cartouche et a une granulométrie plus petite que pour la colonne par flux gravitationnel (respectivement 50-100  $\mu\text{m}$  et 100-150  $\mu\text{m}$  de taille de particules). L'avantage de cette méthode en comparaison avec la méthode par flux gravitationnel est la rapidité et le fait de pouvoir mettre plusieurs cartouches en série (Figure 33). Il faut toutefois être plus prudent en termes de contamination. En effet, l'utilisation du vide peut perturber l'écoulement et générer des éclaboussures sur les parois et le couvercle de la boîte à vide, ce

qui est d'autant plus critique avec des échantillons radioactifs. De plus, lors de l'ouverture de la boîte à vide, il faut être vigilant vis-à-vis de la manipulation des pointes de pipette contaminées (qui sont placées en sortie de cartouches pour guider les liquides vers les flacons de récupération).



Figure 33 : Matériel nécessaire pour la séparation sur boîte à vide (gauche) ; cartouche pour boîte à vide de 2 mL (milieu) ; boîte à vide 4 positions avec deux cartouches (droite)

### I.6.5.3. Systèmes automatisés

Plus récemment, des systèmes automatisés ont été commercialisés ou développés en interne des laboratoires afin d'accroître la cadence analytique <sup>[163–165]</sup>. Ils permettent de réaliser des séparations en continu sans intervention d'opérateurs, après la mise en place des éluants, des échantillons, des colonnes de séparation et la programmation de la séquence d'analyse.

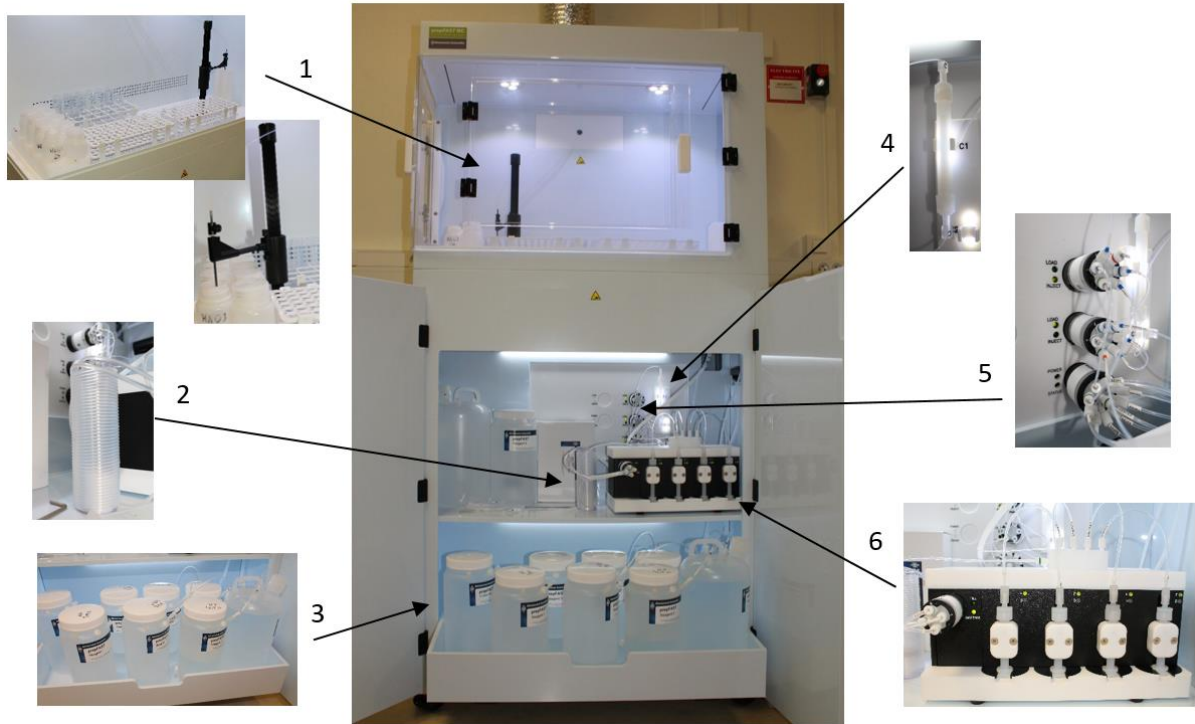
On peut distinguer deux types de systèmes en fonction de la granulométrie des particules utilisées pour la séparation. Pour des diamètres de particules inférieurs à 20  $\mu\text{m}$ , on parle de système sous haute pression, dans le cas contraire, on parle de système sous basse pression. Ces systèmes peuvent être utilisés en mode dit « off-line » ou « on-line ». Dans le cas de la configuration « off-line », des fractions purifiées sont récupérées à l'issue de la séparation et sont ensuite analysées par les techniques de mesures nucléaires appropriées. Dans le cas de la configuration « on-line », les analytes purifiés après séparation sont directement analysés via un couplage adéquat avec une technique d'analyse, généralement l'ICP-MS <sup>[166]</sup>.

### I.6.5.4. Systèmes automatisés sous basse pression

Les supports chromatographiques utilisés pour les éluions par flux gravitationnel ou boîte à vide peuvent être mis en œuvre dans le cas des systèmes automatisés sous basse pression.

Le système PrepFast MC<sup>®</sup> disponible au LASE est un appareil de séparation automatisé permettant des séparations sur tout type de résine ayant des granulométries assez élevées [167]. La pression utilisée pour faire circuler la phase mobile à travers la colonne est basse et est appliquée à l'aide de seringues et d'une boucle d'injection qui permettent de prélever l'échantillon et les différents éluants pour ensuite les pousser à travers la colonne. Le système PrepFast MC<sup>®</sup> est décrit en détails sur la Figure 34 mais les autres systèmes reposent sur le même principe. Dans la configuration du LASE, l'appareil permet de récupérer des fractions purifiées en mode « off-line » mais la configuration « on-line » peut aussi être implémentée. L'avantage du système réside dans la possibilité de réaliser des séparations sur des volumes élevés d'échantillons (> 10 mL) [168].

L'utilisation du système PrepFast MC<sup>®</sup> a été testée pour l'analyse de <sup>90</sup>Sr dans des urines et a démontré des résultats satisfaisants d'un point de vue du rendement (environ 75 % pour la méthode avec la résine Sr<sup>®</sup> et plus de > 90 % pour la méthode avec résine DGA<sup>®</sup> [169]). Le problème de ce type de système réside dans la réutilisation des résines qui implique une contamination potentielle inter-échantillons si le Sr de l'échantillon précédent n'a pas été élué correctement [170]. Cet aspect doit être évalué pour savoir si l'appareil peut être utilisé sur des échantillons réels ou s'il est plus adapté pour le développement de méthodes. Ce sujet est discuté plus tard dans ce travail particulièrement dans l'optique de l'utilisation pour des déchets nucléaires, qui sont généralement de nature plus variée que des échantillons biologiques où des contaminations d'un échantillon à l'autre auraient des conséquences importantes.



- 1) Bras mobile avec une aiguille pour le prélèvement des échantillons et la récupération des fractions. Les supports pour les flacons échantillons et récepteurs sont modifiables (plusieurs tailles disponibles).
- 2) Boucle pour le prélèvement d'échantillons et d'éluants et la distribution dans la colonne. La boucle contient de l'eau (côté seringue) et une bulle d'air permet d'éviter le contact de cette eau avec la solution prélevée. Ainsi, les seringues ne sont jamais en contact avec un échantillon (risque de contamination) ou un éluant (risque de corrosion).
- 3) Flacons de 5 L pour les éluants. 6 éluants différents peuvent être connectés (et donc utilisés dans la même méthode). Il y a également un flacon de 10 L pour l'eau de rinçage de l'aiguille de prélèvement et un flacon de 5 L pour le rinçage du système complet.
- 4) Colonne contenant la résine chromatographique. Il y a différentes tailles de colonne disponibles, par exemple 1, 2 et 5 mL. Il est possible de mettre deux colonnes en parallèle. Il n'est par contre pas possible de faire la séparation de deux échantillons en parallèle.
- 5) Valves de distribution. Les valves vont tourner afin de gérer le flux d'échantillons et d'éluants en fonction du programme.
- 6) Seringues. Les seringues permettent de prélever l'échantillon et les éluants dans la boucle d'élution et également de les faire passer à travers la colonne pour ensuite récupérer les différentes fractions.

Figure 34 : Description du système PrepFast MC® par partie

### I.6.5.5. Systèmes automatisés sous haute pression

Les supports chromatographiques utilisés dans le cas des systèmes automatisés sous haute pression ont généralement des particules de diamètre inférieur à 10  $\mu\text{m}$ . Ils nécessitent la mise en place de pompes à haute pression pour que l'élution des analytes puisse se faire. L'avantage de tels systèmes est une réduction du temps de séparation (généralement < 1h). Les principaux inconvénients sont leur coût élevé, les faibles volumes d'échantillons injectés (généralement, < 100  $\mu\text{l}$ ) et les potentielles contaminations croisées entre échantillons (car le support chromatographique n'est pas changé à chaque injection).

Actuellement, des méthodes sur résines échangeuses d'ions dans des systèmes de chromatographie ionique (CI) à haute pression dits chromatographie ionique haute performance (HPIC en anglais) sont utilisées [44, 171]. La technique HPIC est d'ailleurs souvent appliquée pour l'analyse du Sr stable. La Figure 35 présente le système utilisé par Cobb et al. avec 4 colonnes pour la séparation : Dionex Ionpac CG5<sup>®</sup> (colonne de garde), Dionex Metpac CC-1<sup>®</sup>, Dionex TMC-1<sup>®</sup>, Dionex Ionpac CS5<sup>®</sup> [172]. Le Ca est séparé préalablement par précipitation. En sortie du système, l'Y est récupéré. C'est donc l'activité de l'<sup>90</sup>Y qui est mesurée et l'activité du <sup>90</sup>Sr est calculée.

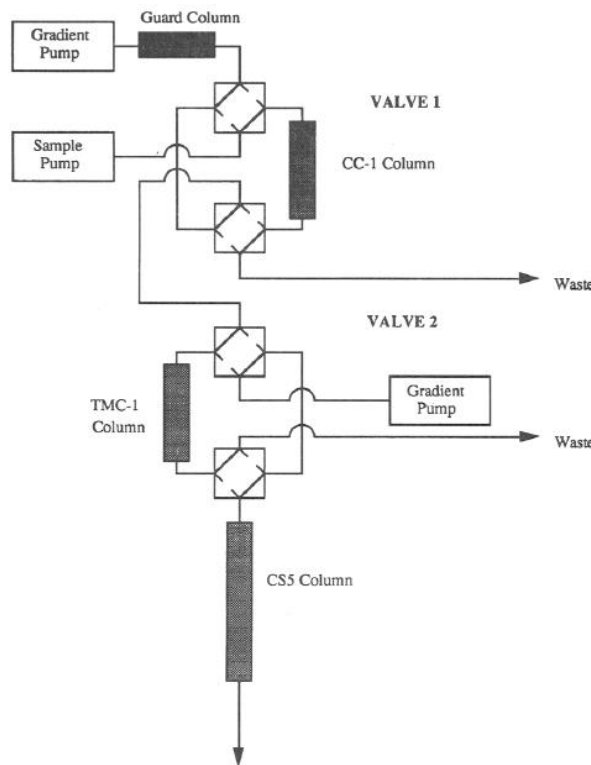


Figure 35 : Schéma du système de chromatographie ionique utilisé par Cobb et al. [172]

Une alternative à cette méthode, utilisant de multiples colonnes, réside dans l'introduction d'un agent complexant, l'EDTA, pour permettre une séparation sélective du Sr <sup>[173]</sup>. Habibi et al. ont également proposé un système de séparation basé sur trois colonnes avec des résines d'extraction chromatographiques, Sr<sup>®</sup>, TRU<sup>®</sup>, TEVA<sup>®</sup>, couplées avec un ICP-MS pour l'analyse du <sup>90</sup>Sr et des actinides. La fraction de Sr peut être collectée pour faire la mesure nucléaire avec une méthode plus sensible que la MS (par exemple scintillation liquide ou comptage proportionnel) <sup>[174]</sup>.

La majorité des travaux de la littérature ont été menés en mode « off-line ». Peu d'études par couplage avec l'ICP-MS ont été réalisées en mode « on-line » pour la mesure du <sup>90</sup>Sr, probablement en raison de la sensibilité de l'ICP-MS moins satisfaisante que celle des techniques nucléaires. Toutefois, M. Betti <sup>[175]</sup> présente une méthode de couplage de l'IC avec ICP-MS avec une colonne de Dionex Ionpac CS10<sup>®</sup> et de l'acide nitrique 1 M comme éluant.

### I.6.6. Méthodes alternatives

Une méthode utilisant des membranes sélectives appelées « Empore<sup>TM</sup> strontium rad disks » a été développée par Heynen et al. <sup>[176]</sup>. Ces membranes se présentent sous forme de filtres qui sont en fait des supports inertes de PTFE dans lesquels des adsorbants sélectifs (non identifiés car brevetés) ont été piégés. La procédure développée propose une séparation rapide avec une diminution de la quantité de déchets et une sélectivité comparable à la résine Sr<sup>®</sup> <sup>[177]</sup>. La méthode a été validée sur des échantillons d'eaux mais il y a peu d'études mettant en œuvre cette option, probablement en raison du prix de ces membranes qui est relativement élevé.

Pittet et al. <sup>[70]</sup> ont proposé l'utilisation de nouveaux extractants : des tunnels d'oxydes de Mn qui permettent de capter le Sr. Dans cette méthode, l'extraction se fait en batch. Les extractants sous forme solide capturent le Sr et le surnageant est éliminé par centrifugation. Trois extractants ont été testés : la cryptomélane, la todorokite et les couches de sulfures métalliques avec des rendements respectifs de 75 %, 87 % et 30 % en Sr. C'est donc les deux premiers qui ont été retenus dans l'étude. Au laboratoire, le matériel utilisé est simple tout comme pour la méthode avec l'acide nitrique fumant mais sans l'utilisation problématique de

ce dernier, et la méthode est rapide. Elle a été testée sur du lait et des urines. Il serait donc intéressant de la tester pour d'autres types d'échantillons.

Enfin, Warwick et Croudace <sup>[178]</sup> ont présenté une nouvelle technique d'extraction utilisant une bandelette (stick) sur laquelle a été déposée un extractant. Pour le Sr, il s'agit de résine Sr<sup>®</sup> et donc d'éthers couronne. Cette bandelette, dans le même esprit que le papier pH, est mise dans la solution échantillon pour l'extraction, puis la mesure nucléaire est réalisée par scintillation liquide. Ce procédé est encore en cours de développement.

### I.6.7. Méthode de détermination du rendement de séparation

Lors de séparation radiochimique préalable à une mesure nucléaire, il est important de déterminer le rendement de séparation car celui-ci sert de facteur correctif à la mesure d'activité obtenue. Il faut donc utiliser un traceur qui se comporte exactement comme l'analyte. Pour le <sup>90</sup>Sr, il y a deux possibilités : l'utilisation de Sr stable ou de l'isotope radioactif <sup>85</sup>Sr.

Le Sr stable a l'avantage, pour les procédures impliquant des étapes de précipitations, d'être également un entraîneur. Pour déterminer la concentration finale en Sr, la technique va dépendre en partie de la forme finale sous laquelle le Sr est obtenu (précipité ou en solution). Si un précipité est obtenu, la détermination du rendement peut se faire par gravimétrie <sup>[81, 179]</sup> alors que s'il est en solution, l'AAS (spectroscopie d'absorption atomique) <sup>[54, 97]</sup> ou l'ICP-AES <sup>[84, 180]</sup> seront préférées. Cette dernière est basée sur le même principe que l'ICP-MS décrit précédemment (section I.5.5), excepté que la détection n'est pas réalisée par MS mais par spectroscopie AES (spectroscopie d'émission atomique). L'ICP-MS peut également être utilisé <sup>[57, 181]</sup>.

La technique choisie dépend également de la quantité de Sr stable ajouté. En effet, le traceur a le rôle d'entraîneur lors de précipitation, il faut donc une quantité suffisante de Sr stable (par exemple 10 mg <sup>[150]</sup>). Au contraire, sur les résines d'extraction chromatographiques, il ne faut pas en ajouter trop pour ne pas les saturer <sup>[145]</sup>. La quantité de Sr stable utilisée peut donc diriger le choix de la technique de mesure.

L'option du traceur  $^{85}\text{Sr}$  est très intéressante particulièrement si le  $^{90}\text{Sr}$  est mesuré par scintillation liquide. En effet, les deux radionucléides peuvent être mesurés en même temps en choisissant des fenêtres de comptage différentes (Figure 36) [176].

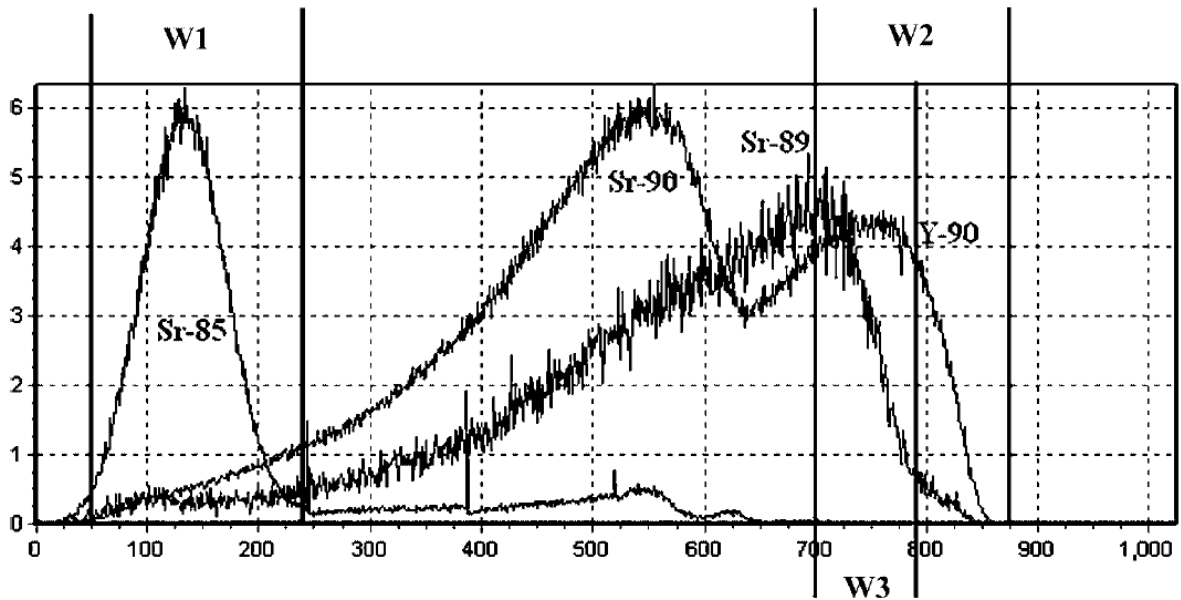


Figure 36 : Visualisation du spectre de scintillation liquide de  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  et  $^{90}\text{Y}$  [176]

Une autre option consiste à mesurer le  $^{85}\text{Sr}$  par spectrométrie  $\gamma$ . Le désavantage de cette méthode est purement logistique car le  $^{85}\text{Sr}$  est un radionucléide à vie courte avec une période de 64,84 jours. De ce fait, la gestion des stocks de  $^{85}\text{Sr}$  peut être compliquée si l'analyse du  $^{90}\text{Sr}$  n'est pas régulière.



### I.7. Bilan de l'étude bibliographique

A l'issue de l'étude bibliographique, plusieurs voies de développement prometteuses ont été identifiées en vue de la détermination du  $^{90}\text{Sr}$  dans les déchets nucléaires :

- L'optimisation de la méthode par précipitations successives avec la possibilité d'éliminer l'utilisation de l'acide nitrique fumant pour la séparation du Sr et du Ca ;
- Le développement d'un prétraitement robuste avant la séparation du  $^{90}\text{Sr}$  sur la résine Sr pour tous les types d'échantillons rencontrés dans les déchets et effluents radioactifs ;
- L'évaluation des performances de la nouvelle résine d'extraction chromatographique TK100<sup>®</sup> (Triskem) avec en perspective le développement d'une nouvelle méthode pour réaliser notamment une séparation directe des effluents ;
- La mise en œuvre de la résine PS-Sr dans une nouvelle méthode radiochimique afin de pouvoir éliminer l'utilisation des cocktails scintillants pour la mesure du  $^{90}\text{Sr}$  et donc développer une méthode compatible avec la directive REACH avec une détection par scintillation liquide.

# Chapitre II

Optimisation d'une  
méthode par précipitations  
sélectives successives avec  
l'acide nitrique



## II. Optimisation d'une méthode par précipitations sélectives successives avec l'acide nitrique

Pour rappel, à l'issue de l'étude bibliographique, la purification du Sr par précipitation avec l'acide nitrique a été identifiée comme très intéressante même si datant de plusieurs décennies. Son principal intérêt réside dans la simplicité de sa mise en œuvre et sa sélectivité élevée. Son inconvénient majeur est l'utilisation d'acide nitrique à une concentration très élevée, dans la plupart des cas fumant. L'état de l'art n'a d'ailleurs pas permis de déterminer si la mise en œuvre de l'acide nitrique fumant était absolument nécessaire ou non pour isoler sélectivement le Sr vis-à-vis du Ca. Ce chapitre se concentre sur l'étude de la séparation du Sr et du Ca par précipitation du Sr en milieu acide nitrique. Deux approches ont été étudiées et comparées : la méthodologie des plans d'expérience et la modélisation de la spéciation.

*Cette partie est tirée de deux articles acceptés pendant la thèse :*

- *“Optimization of Sr-90 precipitation in nitric acid using design of experiments for radioactive waste characterization method” par Emilie Baudat, Céline Gautier, Pascal Fichet, Eric Destrel, Christèle Colin, Margaux Giuliani et Gabriel Lambrot publié en avril 2021 dans Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 328:637–650 <sup>[182]</sup> ;*
- *“Description of strontium precipitation in highly concentrated nitric acid” par Emilie Baudat, Isabelle Billard et Céline Gautier publié en juillet 2022 dans Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry <sup>[183]</sup>;*

### II.1. Méthodologie des plans d'expérience

L'objectif de ce travail est de déterminer les facteurs influençant la séparation entre le Sr et le Ca et de les optimiser. L'amélioration visée est d'éliminer l'utilisation de l'acide nitrique fumant en faveur de l'acide nitrique concentré à 69 % tout en conservant les performances de la méthode en termes de récupération du Sr et d'élimination du Ca. Dans ce but, l'approche des plans d'expérience (notés DoE par la suite) a été appliquée pour minimiser le nombre d'expériences tout en maximisant le nombre de facteurs étudiés. La méthode optimisée a ensuite été appliquée sur des échantillons de déchets nucléaires et les résultats obtenus ont été comparés à la méthode validée disponible en interne au LASE <sup>[184]</sup> qui est basée sur l'acide nitrique fumant et qui sera détaillée plus loin.

### II.1.1. Introduction aux plans d'expériences

Les DoE ont été introduits par R.A. Fisher en 1936 <sup>[185]</sup> et ont pour but de déterminer une série d'expérimentations pour obtenir des informations sur un processus donné en minimisant le nombre d'expériences grâce à une stratégie optimale basée sur la statistique et des modèles mathématiques. Cette définition large permet d'englober toutes les stratégies liées aux plans d'expériences et leurs nombreux domaines d'application <sup>[186]</sup>. Selon l'objectif de l'étude et la nature du procédé étudié, différentes méthodes peuvent être utilisées comme le criblage des facteurs, l'étude quantitative des facteurs ou encore leur optimisation.

Le criblage des facteurs permet de déterminer les facteurs (paramètres) influents d'un procédé étudié. Il est souvent mis en œuvre au début de l'étude d'un procédé car il s'agit d'une méthodologie optimale pour diminuer le nombre de facteurs à considérer dans une étude, autrement dit, d'effectuer un tri des paramètres. En effet, si une étude poussée est menée avec une étude quantitative des facteurs et/ou un plan d'optimisation et si le nombre de facteurs est élevé, le nombre d'expériences à réaliser peut être très conséquent. La stratégie la plus appliquée est celle présentée par Plackett et Burman en 1946 <sup>[187]</sup> où la matrice utilisée pour définir le plan d'expériences est une matrice d'Hadamard <sup>[188]</sup> pour des facteurs à 2 niveaux (deux états ou valeurs du paramètre) dont un exemple est présenté sur la Figure 37. La matrice est exprimée en variable centrée réduite ou unité codée (ici -1 et +1) et peut être traduite en plan d'expérimentations dès lors que des états physiques correspondant aux niveaux -1 et +1 auront été définis pour chaque facteur.

Expériences \ Paramètres	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
<b>A</b>	+1	+1	-1
<b>B</b>	+1	-1	+1
<b>C</b>	-1	+1	+1
<b>D</b>	-1	-1	-1

Figure 37 : Exemple d'une matrice d'Hadamard permettant la construction d'un plan d'expériences pour l'étude de 3 facteurs (notés X) à 2 niveaux (notés +1 et -1)

Ainsi, ces deux niveaux définis pour chaque paramètre permettent de construire un plan d'expérimentation avec un nombre d'expériences défini par la matrice. Pour les matrices

d'Hadamard, ce nombre est toujours un multiple de 4. A noter que pour les plans de criblage, les états considérés sont discrets. Le résultat des expériences permet de définir les poids de chaque paramètre qui correspondent aux coefficients d'un polynôme (un modèle mathématique) décrivant la réponse en fonction des facteurs étudiés. Il est possible d'étudier des facteurs avec plus de deux niveaux mais cela implique plus d'expériences à réaliser <sup>[189]</sup>. Comme les états des paramètres correspondent à des variables centrées réduites, les coefficients ou poids peuvent être évalués et permettent de définir l'influence de chaque facteur sur une réponse donnée. La représentation graphique de Pareto est souvent utilisée pour montrer les effets de chaque facteur de manière relative. Un pourcentage est calculé selon l'Équation 2 où  $a_i$  représente chaque coefficient. Ces valeurs sont ensuite classées par ordre de grandeur <sup>[189]</sup>.

$$[\%] = \frac{a_i^2}{\sum a_i^2} \cdot 100$$

*Équation 2*

Ensuite, il est possible, par exemple, de faire une étude quantitative des facteurs influents grâce à un plan factoriel complet pour étudier les interactions entre les facteurs. Ici, le modèle mathématique considéré est plus complet car il prend en compte les effets principaux des facteurs ainsi que les effets d'interactions. La définition de tous les coefficients nécessite une matrice d'expérimentation comprenant N expériences où N est égal à  $2^k$  pour k facteurs à 2 niveaux. Ici, les niveaux étudiés sont également discrets et exprimés en unité codée (-1 et +1) <sup>[186, 189]</sup>.

Enfin, un plan d'optimisation peut être construit afin d'obtenir un modèle mathématique permettant de connaître la réponse considérée pour chaque valeur des facteurs étudiés dans un domaine expérimental donné <sup>[189]</sup>. Ici, les facteurs sont continus et définis par des intervalles et non plus discrets comme précédemment. Ils sont également transcrits en unité codée avec le centre du domaine égal à 0, le minimum à -1 et le maximum à +1. Les facteurs en unité codée peuvent donc prendre n'importe quelles valeurs entre -1 et +1 qui correspondent à un point du domaine expérimental. Le plan d'optimisation permet notamment de déterminer la valeur optimale des facteurs pour obtenir une réponse souhaitée, comme un maximum ou un minimum ou s'en approcher. La méthode par surface

de réponse est la plus utilisée mais un nombre important de plans est disponible dans la littérature, par exemple, Doehlert, Composite ou encore Box-Behnken [186, 190]. Leurs principales différences résident dans le degré du polynôme et la forme de la matrice (sphérique ou cubique, Figure 38).

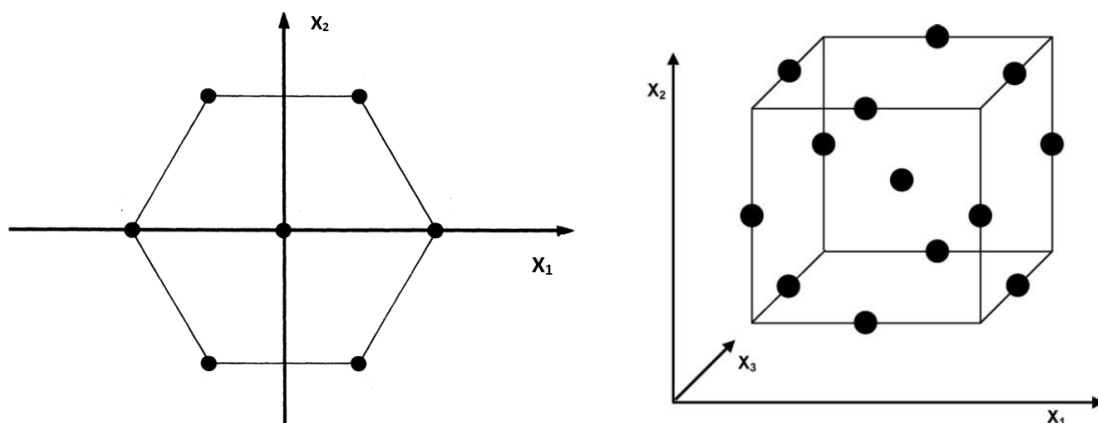


Figure 38 : Représentations graphiques de matrices d'expériences avec une matrice sphérique de Doehlert (gauche) avec 7 expériences pour deux facteurs et un matrice de Box-Behnken (droite) avec 13 expériences pour 3 facteurs [190, 191]

Le choix du plan dépend du nombre de facteurs, du domaine expérimental et de la nature du procédé étudié [189].

Le nombre de facteurs et le type de matrice utilisée peuvent impliquer des calculs matriciels complexes. Les calculs peuvent donc être réalisés avec des logiciels dédiés tels que NemrodW [192] ou des logiciels de statistique comme Minitab [193].

## II.1.2. Partie expérimentale

### II.1.2.1. Réactifs et équipements

Pour toutes les expériences, les produits chimiques étaient de qualité analytique. L'acide nitrique fumant, auquel il est fait référence dans ce travail, a été désigné comme "100 % pour analyse" par Merck. L'acide nitrique concentré a été acheté avec une concentration de 69 % pour analyse auprès de Merck ou du fournisseur Supelco.

Pour l'optimisation de la méthode, les échantillons étaient des solutions aqueuses préparées à partir du sel anhydre  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Merck), (ces solutions ont également été utilisées comme

entraîneur de Sr pour la précipitation et la détermination du rendement), du sel anhydre  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Merck) et du sel tétrahydraté  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Fisher Chemical). L'eau utilisée pour les expériences était de qualité ultra-pure provenant d'un système de purification Milli-Q (Millipore, France).

L'entraîneur pour la précipitation du Fe était une solution de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  à 18 g/L. L'ammoniaque utilisée à la même étape était une solution à 28 % (VWR). Pour la précipitation finale de l'oxalate de Sr, une solution saturée d'oxalate d'ammonium a été préparée à partir d'un sel d'oxalate d'ammonium monohydraté (Merck). Pour la première phase de développement de la méthode avec les DoE et l'analyse des 28 éléments, les concentrations en éléments stables ont été déterminées avec des spectromètres ICP-AES en utilisant deux appareils différents : un SpectroBlue<sup>®</sup> de Spectro Ametek et un PQ9000<sup>®</sup> d'Analytik Jena. Les droites d'étalonnage ont été établies par la mesure de solutions diluées à partir d'étalons ICP certifiés (SPEX Certiprep : solutions multi-élémentaires QC21, QC7; Tableau A1) ou solutions mono-élémentaires. Les incertitudes à  $k = 1$  sur les mesures ICP ont été considérées à 5 % en cas d'absence de minéralisation de l'échantillon et à 10 % en cas de minéralisation pour les mesures supérieures ou égales à la limite de quantification (LQ définie à partir des expériences décrites dans la norme française NF T90-210 [127]). Les résultats compris entre la LQ et la limite de détection (LD définie ici comme  $\text{LD} = \text{LQ}/3$ ) sont présentés avec des incertitudes calculées par interpolation linéaire entre 30 et 49 %. Toutes ces valeurs d'incertitude ont été obtenues à partir des résultats des tests d'inter-comparaison et des plans de validation établis selon la norme NF T90-210 [127]. Cette méthode de détermination des incertitudes est conforme à celle présentée dans la norme ISO 11352 [194]. Chaque lot de mesures a été contrôlé avec des blancs et des dilutions de la solution de contrôle de qualité QC28 (SPEX, Certiprep) dont la composition est présentée en Annexe 1 (Tableau A1).

La détermination de l'activité du  $^{90}\text{Sr}$  a été réalisée sur le précipité final d'oxalate de Sr recueilli sur un disque de papier filtre Whatman (21 mm de diamètre). Les mesures ont été effectuées sur un compteur proportionnel alpha/bêta de la série G5000 Traveler<sup>®</sup> (Gamma products, Inc.). La source  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$  utilisée pour l'étalonnage et le dopage des échantillons était référencée par le fournisseur du CERCA sous le nom de SR90ELSB30 (activité de 40 kBq/g). La méthode standard de séparation du  $^{90}\text{Sr}$  interne au laboratoire a été appliquée sur 6 aliquotes de la source CERCA pour déterminer l'efficacité du compteur. La moyenne des 6 mesures a



été considérée comme l'efficacité du compteur et utilisée pour la correction de la mesure d'activité sur chaque échantillon. La valeur de l'efficacité déterminée pour le compteur et utilisée au cours de ce travail était de 0,2048 ( $\pm 1,7\%$ ) en utilisant 30 mg de Sr stable. Les incertitudes ont été déterminées à partir de l'écart-type de ces 6 valeurs mesurées pour l'étalonnage du compteur. L'activité du  $^{90}\text{Sr}$  a également été corrigée pour chaque mesure avec le rendement de séparation radiochimique. Ce dernier a été déterminé par gravimétrie sur la base de la masse du précipité d'oxalate de strontium en fonction de la masse de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ajoutée comme entraîneur au début de chaque expérience. Les incertitudes sur le rendement ont été calculées en combinant les incertitudes des différentes opérations de la procédure.

Pour l'approche avec DoE, la détermination des plans d'expériences et l'analyse de régression des données expérimentales ont été réalisées avec le logiciel NemrodW<sup>®</sup> [192].

#### II.1.2.2. Echantillons

Pour la détermination des facteurs influents pour la séparation de Sr et Ca avec l'acide nitrique et leur optimisation avec les DoE, tous les échantillons synthétiques ont été préparés à partir de solutions aqueuses de nitrates de Sr et Ca.

Pour la compréhension de la méthode radiochimique globale, la solution QC (SPEX, Certiprep) contenant 28 éléments dite QC28 a été utilisée comme échantillon connu. Afin de se concentrer sur le comportement des éléments alcalino-terreux, la méthode complète a été testée sur des solutions aqueuses de nitrates de Sr, Ca et Ba.

L'objectif final de ce travail était d'appliquer la méthode optimisée sur des échantillons de déchets radioactifs et de comparer les résultats obtenus avec la méthode standard validée du LASE [184]. La diversité des échantillons étant importante, il a été décidé de sélectionner quatre types d'échantillons souvent rencontrés au LASE.

L'échantillon le plus simple choisi était un effluent de faible niveau d'activité (échantillon 1.A) avec peu de contaminants et généralement avec le  $^{90}\text{Sr}$  en dessous de la limite de détection. Une analyse par ICP-AES de sa composition a montré la présence de K et de Na avec des concentrations de 1,1 mg/L et 1,5 mg/L (à 10 %  $k=2$ ) respectivement et de Ca, Si et Zn à une

concentration approximative de 0,1 mg/L. Afin de valider la méthode sur cette matrice, l'échantillon a été dopé avec une source de  $^{90}\text{Sr}$  d'activité connue.

Le second échantillon choisi était un effluent contaminé (échantillon 2.A) contenant respectivement 0,3 g/L de Na, 20 mg/L de Ca et 10 mg/L de Fe avant minéralisation (toutes les concentrations ont été déterminées par ICP-AES). En raison des quantités élevées de solides en suspension, l'échantillon a été mis en solution dans 10 mL de  $\text{HNO}_3$  69 % en utilisant un four à micro-ondes (Speed Wave<sup>®</sup>, Berghof) selon la méthode interne au laboratoire décrite dans une publication précédente [195].

Le troisième échantillon sélectionné était constitué de résines échangeuses d'ions immobilisées dans du béton (échantillon 3.A). En utilisant le même procédé que pour les effluents chargés (échantillon 2.A), l'échantillon a été mis en solution dans un mélange de 10 mL de  $\text{HNO}_3$  69 % et 3 mL de  $\text{HCl}$  37 %. Après deux cycles, l'échantillon en solution a été transféré dans un flacon de 100 mL avec de l'eau. La concentration en Ca était de 0,7 g/L dans la solution après minéralisation (déterminée par ICP-AES, avec une incertitude égale à 20 % à  $k = 2$  alors que le Si était le composant principal).

Enfin le dernier échantillon analysé est un concentrat et est, donc, par définition un échantillon particulièrement contaminé (échantillon 4.A). Il contient notamment de nombreux cations dont 3 g/L de Ca (incertitude de 20 % à  $k = 2$ ). Il a été mis en solution selon la même méthode pour les échantillons 2.A et 3.A.

Le nom et la nature de ces échantillons sont récapitulés dans le Tableau A 2 et le Tableau A 3.

### II.1.2.3. Plans d'expériences (DoE)

Selon l'approche basée sur les DoE, un plan de Plackett-Burman [196] a d'abord été mis en place pour déterminer quelles variables ont le plus grand impact sur la procédure de séparation. Dans le cas présent, le processus étudié est la précipitation de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  après l'addition d'acide nitrique à une solution aqueuse contenant Sr(II) et Ca(II) (Figure 39).

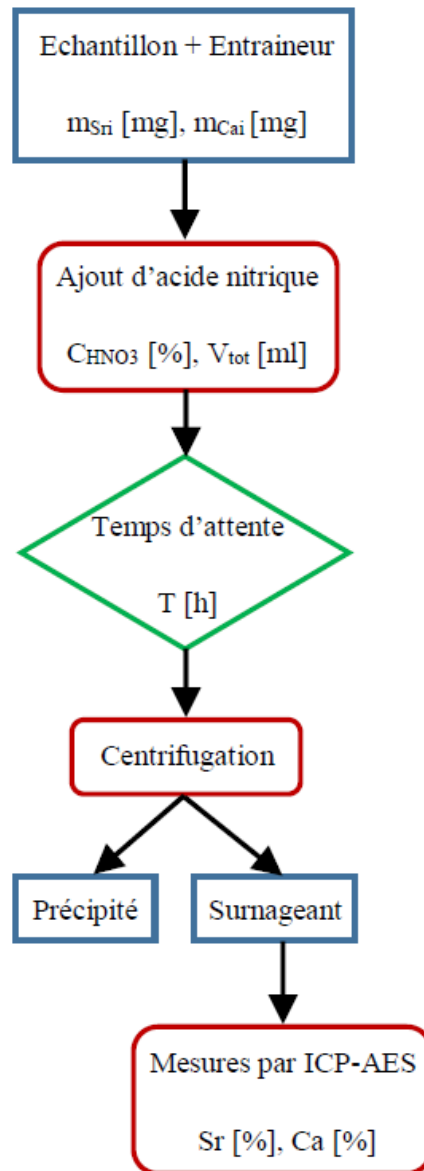


Figure 39 : Séparation de Sr et Ca par précipitation avec de l'acide nitrique, procédé étudié et optimisé par DoE

Les réponses (variables de sortie) pour ce procédé sont les pourcentages de Sr et de Ca initiaux récupérés dans le précipité final (notés respectivement Sr [%] et Ca [%] par la suite).

Concernant les facteurs (variables d'entrée), des tests préliminaires ont permis de définir 5 paramètres d'intérêt : la concentration en acide nitrique en pourcentage volumique (notée  $C_{HNO_3}$  [%]), le volume total de la solution (noté  $V_{tot}$  [mL]), le temps d'attente entre l'ajout d'acide nitrique et la centrifugation pour récupérer le précipité (noté  $T$  [h]), la masse initiale

de Sr (notée  $m_{\text{Sr}}$  [mg]), la masse initiale de Ca (notée  $m_{\text{Ca}}$  [mg]). Pour chaque paramètre, deux niveaux (valeurs possibles) ont ensuite été définis pour créer le plan expérimental de Plackett-Burman avec le logiciel NemrodW® (Tableau 9, en notation classique par unité centrée réduite des DoE, les valeurs (+1) et (-1) sont indiquées dans la partie supérieure du tableau).

*Tableau 9 : Plan expérimental de Plackett-Burman pour identifier les paramètres influençant la précipitation des nitrates de Sr et de Ca après l'addition d'acide nitrique (plan de criblage). Les incertitudes sur les réponses (déterminées à partir d'analyses par ICP-AES) sont de 10 % à  $k=2$*

Facteur	$C_{\text{HNO}_3}$ [%]		$V_{\text{tot}}$ [mL]		T [h]		$m_{\text{Sr}}$ [mg]		$m_{\text{Ca}}$ [mg]		Réponse	
	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	Sr [%]	Ca [%]
Niveaux	52	63	7	17	1	3	15	25	3	7		
Essai	$X_1$		$X_2$		$X_3$		$X_4$		$X_5$		$Y_1$	$Y_2$
1	63		17		3		15		7		34	0
2	63		17		1		25		3		15	0
3	63		7		3		15		3		88	5
4	52		17		1		15		7		0	0
5	63		7		1		25		7		97	7
6	52		7		3		25		7		66	0
7	52		17		3		25		3		2	0
8	52		7		1		15		3		0	0

Après la détermination des paramètres d'influence, la méthodologie des surfaces de réponse avec ces paramètres a été établie pour chaque variable de sortie (Sr [%] et Ca [%]). Dans ce but, un plan expérimental de type Box-Behnken a été réalisé <sup>[190]</sup>. Cette méthodologie des surfaces de réponse est efficace car elle permet d'utiliser les résultats initiaux provenant d'un plan factoriel complet et de compléter avec de nouvelles données pour la méthodologie des surfaces de réponse. Le point central et le niveau des paramètres ont été choisis et adaptés aux contraintes expérimentales des échantillons réels. La matrice expérimentale est présentée dans le Tableau 10 avec chaque niveau de facteur et les réponses expérimentales obtenues. Les paramètres considérés comme non influents (voir les résultats du plan de Plackett-Burman, Tableau 9) ont été fixés à  $T = 20$  min,  $m_{\text{Sr}} = 80$  mg et  $m_{\text{Ca}} = 7$  mg.

Tableau 10 : Plan de Box-Behnken pour déterminer les surfaces de réponse pour la précipitation des nitrates de Sr et de Ca après addition d'acide nitrique (plan d'optimisation). Les incertitudes sur les réponses (déterminées à partir d'analyses par ICP-AES) sont à 10 % pour  $k=2$

Facteur	C <sub>HNO3</sub> [%]		V <sub>tot</sub> [mL]		Réponse	
	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	Sr [%]	Ca [%]
Niveau	48	64	24	30		
Essai	X <sub>1</sub>		X <sub>2</sub>		Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
1	48		24		12	1
2	64		24		97	13
3	48		30		0	1
4	64		30		96	12
5	48		27		2	3
6	64		27		97	13
7	56		24		76	5
8	56		30		17	4
9	56		27		65	5
10	56		27		54	4

#### II.1.2.4. Méthode standard avec l'acide nitrique fumant

La méthode standard du LASE appliquée dans cette étude est proche de celle décrite dans la norme ISO 13160 pour les échantillons d'eaux <sup>[134]</sup>. L'étape de précipitation avec l'acide nitrique de la méthode standard est décrite dans la Figure 40.

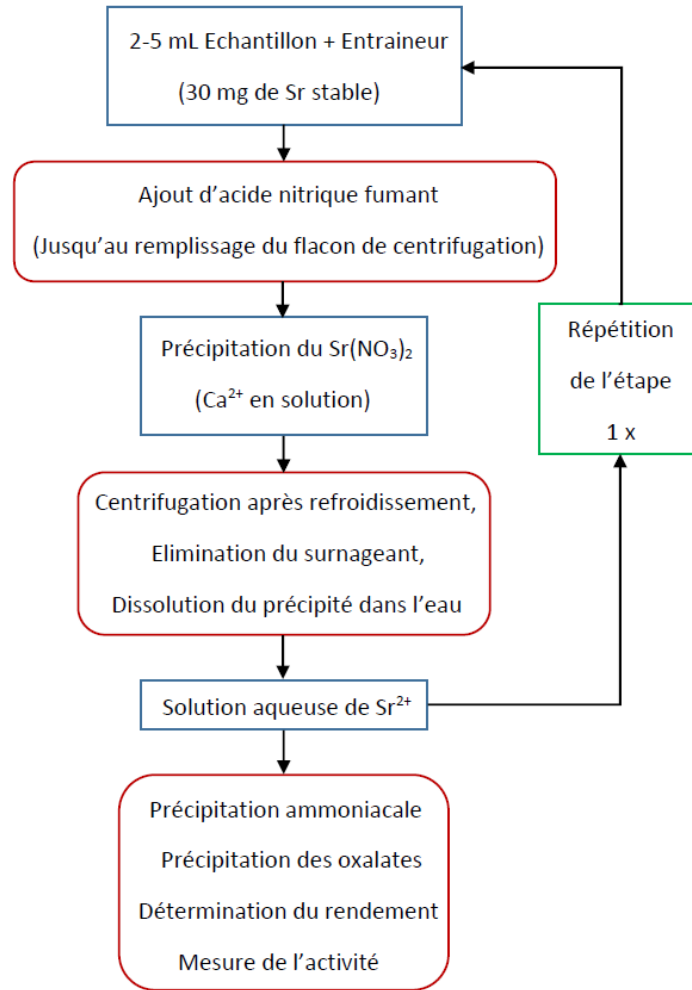


Figure 40 : Méthode standard du LASE avec l'acide nitrique fumant pour l'isolation et la mesure du  $^{90}\text{Sr}$

Tout d'abord, 72 mg de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  solide anhydre (30 mg de Sr stable) et une quantité exacte d'échantillon sont pesés dans un tube de centrifugation de 30 mL. De l'acide nitrique fumant est ajouté à la solution pour remplir le flacon. En raison de la réaction exothermique, la solution est refroidie dans un bain d'eau froide ou d'eau glacée jusqu'à ce qu'elle atteigne la température ambiante. Ensuite, elle est centrifugée à 2500 rpm (tours par minute) pendant 10 minutes. Le surnageant est retiré et le précipité est dissous avec 2 à 5 ml d'eau. Cette étape est répétée une fois. Ensuite, 1 mL de solution de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (entraîneur de Fe) et 1,5 mL d'ammoniaque à 28 % sont ajoutés à la solution pour co-précipiter le fer (sous forme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), les métaux hydrolysables (tels que l'Y), l'U et les lanthanides. Le précipité est éliminé par filtration sur papier filtre. Le flacon de centrifugation et le filtre sont rincés à l'eau. Le filtrat est ensuite récupéré dans un bécher. 7,5 mL de solution saturée d'oxalate d'ammonium y sont

ajoutés en agitant légèrement pour initier la précipitation. Une fois formé, le précipité blanc est récupéré sur un disque de papier filtre Whatman (préalablement séché et taré) par filtration sous vide. Le bécher et le filtrat sont rincés à l'eau et à l'éthanol. Le filtre et le précipité sont séchés à l'étuve à 160 °C pendant 15 minutes. Après refroidissement dans un dessiccateur, le filtre et le précipité sont pesés pour la détermination du rendement par gravimétrie. Enfin, le filtre et le précipité sont fixés sur un support papier épais en forme de disque avec de l'adhésif pour être mesurés avec un compteur proportionnel. Le précipité final est compté à nouveau après 1 et 7 jours pour vérifier la purification du  $^{90}\text{Sr}$  à partir de la recroissance de l' $^{90}\text{Y}$ , telle que présentée sur la Figure 14.

Cette méthode, présentée sur la Figure 40, a été appliquée aux échantillons réels 1, 2 et 3. Les résultats ont été utilisés comme référence pour valider la nouvelle méthode optimisée.

#### II.1.2.5. Méthode optimisée avec de l'acide nitrique concentré à 69 %

La méthode optimisée est décrite dans la Figure 41. Selon les surfaces de réponse obtenues avec le plan de Box-Behnken (dont les résultats seront détaillés dans le paragraphe II.1.3.2), une concentration optimale de 63 % a été identifiée avec un volume total de solution de 26 mL. Par conséquent, l'acide nitrique concentré à 69 % est suffisant pour un échantillon d'un volume maximal de 2 mL. Si le volume de l'échantillon est supérieur à 2 mL, une étape d'évaporation pour réduire le volume doit être ajoutée comme prétraitement avant la séparation. Ainsi, 5 mL (ou plus si nécessaire) d'échantillon et 72 mg de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  anhydre (30 mg de Sr stable) sont ajoutés dans un bécher à bords hauts et évaporés jusqu'à siccité sur une plaque chauffante. Puis, le résidu est récupéré avec 4 x 0,5 mL d'eau (ou d'acide nitrique à 2 % pour assurer la dissolution en cas d'échantillons complexes comme les bétons) et transféré dans un tube de centrifugation de 50 mL. 24 mL d'acide nitrique concentré à 69 % sont ajoutés à la solution. La solution obtenue est secouée vigoureusement jusqu'à l'initiation de la précipitation. Une fois que des particules solides blanches sont observées, 20 min d'attente sont nécessaires pour que la précipitation soit complète. Contrairement à la méthode standard, le refroidissement de la solution après l'ajout d'acide n'est pas nécessaire car l'exothermie est faible et ne présente aucun danger pour l'agitation ou la centrifugation. La solution est ensuite centrifugée à 3500 rpm pendant 10 min. Après élimination du surnageant,

le précipité est dissous dans 2 mL d'eau. Cette étape est répétée (soit deux précipitations au total) et à partir de ce moment, la procédure suit la méthode standard telle que décrite précédemment (c'est-à-dire, une précipitation ammoniacale puis une précipitation avec les oxalates).

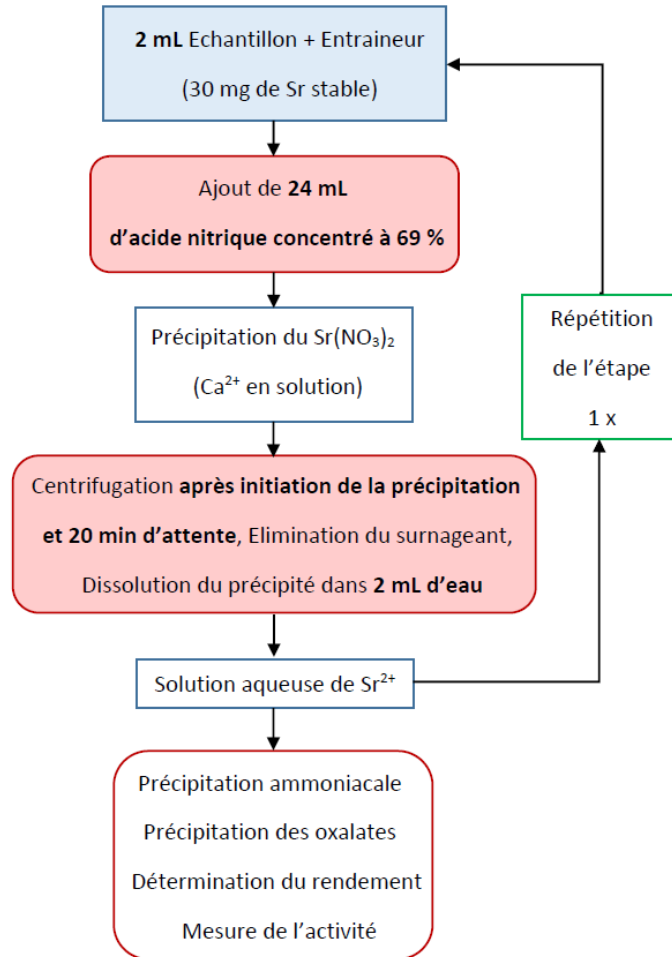


Figure 41 : Méthode optimisée avec l'acide nitrique concentré à 69 % pour l'isolation et la mesure du  $^{90}\text{Sr}$

### II.1.3. Résultats et discussions

#### II.1.3.1. Plan de criblage selon Plackett-Burman

Une fois que les expériences définies dans le Tableau 9 ont été réalisées, les réponses en Sr [%] et Ca [%] (indiquées également dans le Tableau 9) ont été introduites dans le logiciel NemrodW<sup>®</sup> pour que l'analyse statistique des résultats du plan de criblage soit effectuée. Un



modèle a ainsi été déterminé pour représenter l'influence de chaque paramètre sur les réponses en Sr [%] et Ca [%].

Pour le Sr [%], le modèle obtenu est la relation suivante :

$$Y_1 = 62,25 - 20,75 X_1 + 25,00 X_2 - 9,75 X_3 - 7,25 X_4 - 11,50 X_5$$

Équation 3

Où  $Y_1$  est la réponse Sr [%] et les variables  $X_i$  sont les facteurs indiqués dans le Tableau 9 en unité codée (-1 ou +1). Ainsi il est possible de comparer directement les coefficients qui sont également appelés poids des facteurs.

Les coefficients des variables  $X_1$  et  $X_2$  (-20,75 et 25,00) sont relativement élevés par rapport au terme constant et par conséquent les variations de  $C_{HNO_3}$  et de  $V_{tot}$  ont un fort impact sur  $Y_1$ . Le modèle est représenté graphiquement dans la Figure 42 avec un diagramme de Pareto. D'après ces résultats, les facteurs les plus influents sont la concentration d'acide nitrique (désignée par  $X_1$ ) et le volume total de la solution (désigné par  $X_2$ ). Comme les signes de leur coefficient sont différents dans le modèle décrit par l'Equation 2, les deux facteurs ont des effets opposés sur la réponse Sr [%].

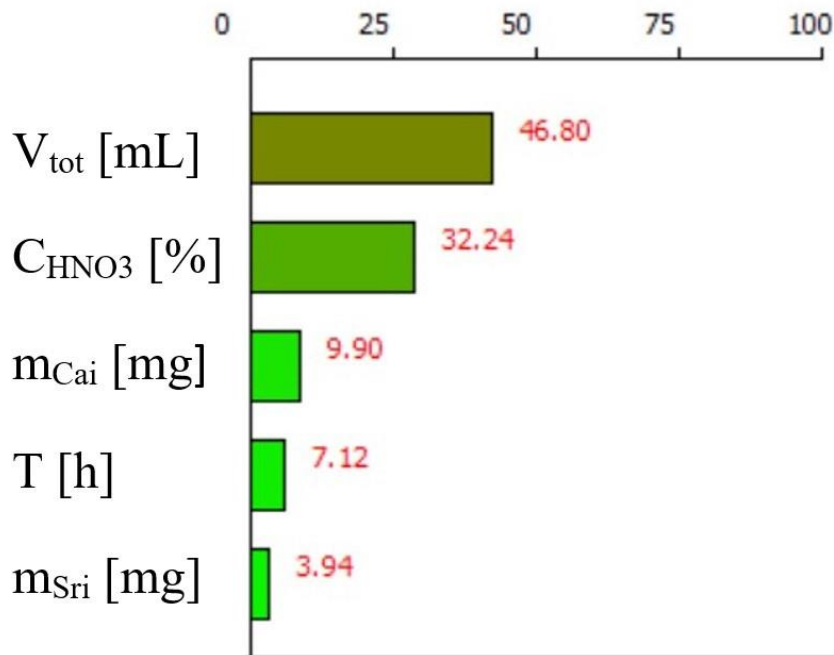


Figure 42 : Graphique de Pareto des effets individuels pour Sr [%]

Le facteur de corrélation  $R^2$  a été calculé par le logiciel NemrodW<sup>®</sup> pour déterminer la qualité de l'équation du modèle polynomial. Avec un facteur de corrélation  $R^2$  égal à 0,93, la qualité du modèle pour la réponse Sr [%] est considérée comme élevée selon des études précédentes [197, 198].

Concernant la réponse Ca [%], la relation suivante a été déterminée :

$$Y_2 = 98,50 - 1,50 X_1 + 1,50 X_2 + 0,25 X_3 - 0,25 X_4 - 0,25 X_5$$

Équation 4

$Y_2$  est la réponse Ca [%] et les variables  $X_i$  sont les facteurs indiqués dans le Tableau 9 en unité codée.

Le diagramme de Pareto relatif au Ca est représenté à la Figure 43.

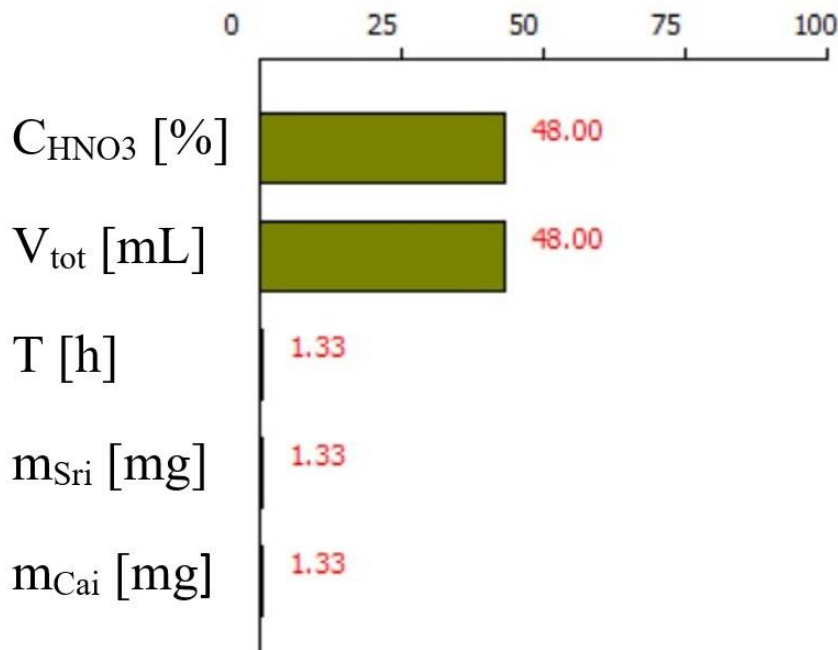


Figure 43: Graphique de Pareto des effets individuels pour le Ca [%]

Les faibles variations entre les résultats expérimentaux pour le Ca [%] expliquent les faibles coefficients des  $X_i$  ( $<1,50$ ) comparés au terme constant (98,50) du modèle de l'Équation 4. La part de précipité de Ca n'a jamais atteint une proportion supérieure à 13 % (Tableau 9). Le facteur de corrélation  $R^2$  obtenu pour la qualité du modèle polynomial est de 0,67, ce qui

démontre une déviation conséquente par rapport aux points expérimentaux mais le résultat est suffisant.

Même en tenant compte de la qualité discutable du modèle Ca [%], les mêmes paramètres peuvent être considérés comme les plus influents selon le diagramme de Pareto :  $C_{\text{HNO}_3}$  et  $V_{\text{tot}}$ . Pour ce projet, ce résultat a été jugé suffisant et aucune expérience supplémentaire n'a été menée pour améliorer le criblage. Il est important de noter que les effets de  $T$ ,  $m_{\text{Sr}}$  et  $m_{\text{Ca}}$  sont faibles et donc non considérés par la suite, ce qui est très important pour réduire le nombre d'expériences afin d'optimiser l'ensemble du processus. Le résultat est cohérent avec les premières publications de Willard et Goodspeed <sup>[117]</sup> qui n'ont pas remarqué d'influence significative de l'augmentation du temps au-dessus de 0,5 h après l'addition d'acide nitrique sur le Sr [%]. Une légère diminution du Ca précipité avec le temps a été décrite dans leur publication mais cela n'a pas été remarqué ici probablement à cause de la faible quantité de précipité de Ca.

### II.1.3.2. Plan d'optimisation selon Box-Behnken

Pour optimiser les deux paramètres influents identifiés avec le plan de criblage selon Plackett-Burman ( $C_{\text{HNO}_3}$  et  $V_{\text{tot}}$ ), une méthodologie d'optimisation par surfaces de réponse a été appliquée pour les deux réponses en utilisant le plan de Box-Behnken (Tableau 10). Le choix du plan a été fait en fonction des contraintes expérimentales. En effet, les intervalles pour  $C_{\text{HNO}_3}$  et  $V_{\text{tot}}$  ont été choisis pour éviter l'utilisation d'acide nitrique fumant avec un volume d'échantillon de 2 mL. De plus, en comparaison avec d'autres plans d'optimisation disponibles, celui de Box-Behnken s'est avéré être l'un des plus efficaces dans l'étude de Ferreira et al. <sup>[190]</sup>. Pour fixer les paramètres non-influents, les résultats obtenus lors du criblage du plan de Plackett-Burman ont été pris en considération. Le temps a été choisi à 20 min en fonction de l'observation faite lors des expériences précédentes. La masse de Sr a été augmentée pour aider à initier la précipitation (ce point sera discuté plus tard dans la section II.1.3.3). La masse de Ca a été choisie à 7 mg en fonction de la quantité de Ca trouvée dans certains échantillons réels de déchets radioactifs tels que le béton.

Pour le Sr [%], le modèle polynomial décrivant l'influence de  $C_{\text{HNO}_3}$  et  $V_{\text{tot}}$  est le suivant :

$$Y_1 = 55,29 + 46 X_1 - 12 X_2 - 1,57 X_1^2 - 4,57 X_2^2 + 2,75 X_1 * X_2$$

Équation 5

Où  $Y_1$  est le Sr [%],  $X_1$   $C_{HNO_3}$  [%] et  $X_2$   $V_{tot}$  [mL]. Dans cette équation, les facteurs sont en unité codée.

Ce modèle a été représenté graphiquement dans la Figure 44. Avec l'analyse de la variance réalisée par le logiciel NemrodW®, le coefficient relatif à  $X_1$  a été identifié comme le plus influent suivi de celui relatif à  $X_2$ . Cela signifie que la variation du facteur  $C_{HNO_3}$  a un effet plus important que  $V_{tot}$  confirmant la conclusion du criblage de Plackett-Burman. Les coefficients des termes quadratiques n'ont pas été considérés comme hautement significatifs et donc un polynôme de degré 1 demandant moins d'expériences aurait pu suffire. La pertinence du modèle polynomial a été validée par la valeur de 0,93 pour  $R^2$ .

Pour atteindre l'optimum dans le domaine expérimental étudié (choisi pour éviter l'utilisation de l'acide nitrique fumant) c'est-à-dire le maximum de Sr dans le précipité, le modèle a montré que la concentration d'acide nitrique doit être maximisée et le volume minimisé.

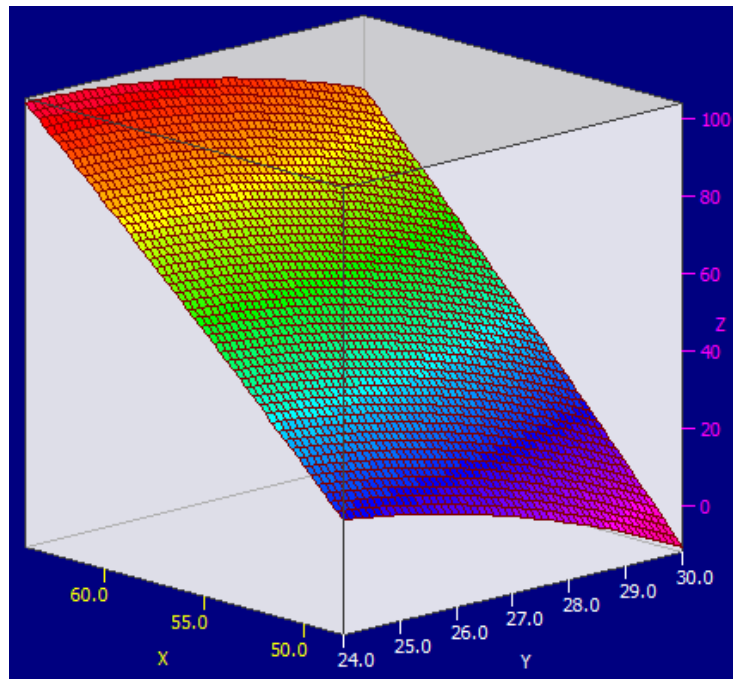


Figure 44 : Représentation graphique de la surface de réponses du Sr [%] (axe Z), axe X -  $C_{HNO_3}$  [%] ; axe Y -  $V_{tot}$  [mL]

Pour la deuxième réponse (voir Tableau 10), la relation suivante décrit l'influence de  $C_{HNO_3}$  et  $V_{tot}$  sur le Ca [%] :

$$Y_2 = 4,86 + 5,50 X_1 - 0,33 X_2 + 2,79 X_1^2 - 0,71 X_2^2 - 0,25 X_1 * X_2$$

Équation 6

Où  $Y_2$  est le Ca [%],  $X_1$   $C_{HNO_3}$  [%] et  $X_2$   $V_{tot}$  [mL]. Dans cette équation, les facteurs sont en unité codée.

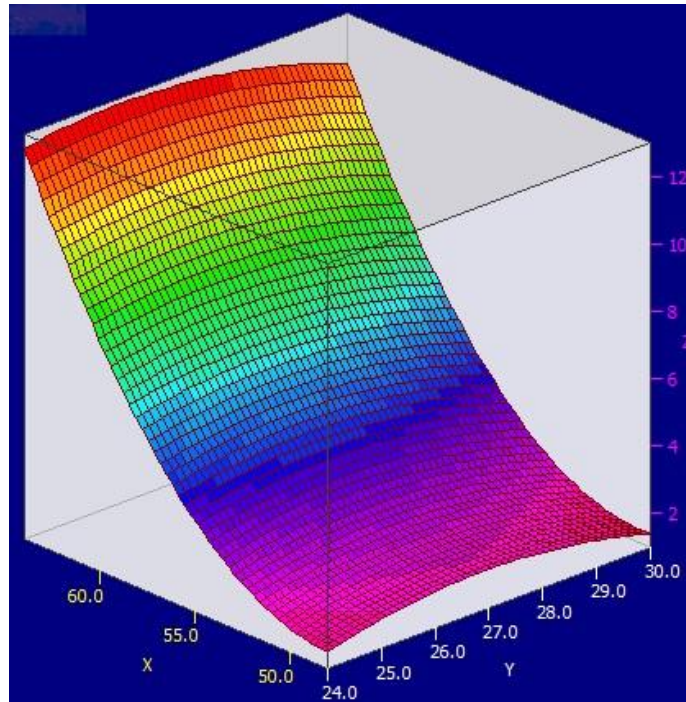


Figure 45 : Représentation graphique de la surface de réponses du Ca [%] (axe Z), axe X -  $C_{HNO_3}$  [%] ; axe Y -  $V_{tot}$  [mL]

Ce modèle a été représenté graphiquement sur la Figure 45. Pour ce modèle, l'analyse de variance a mis en évidence deux coefficients ayant un grand effet sur la réponse : celui de  $C_{HNO_3}$  et son terme quadratique. Cela signifie que la variation de la concentration d'acide nitrique a une grande influence par rapport au volume de la solution. La valeur du  $R^2$  du modèle polynomial est égale à 0,99 confirmant une corrélation élevée.

De la même manière que pour le Sr [%], la proportion de Ca dans le précipité augmente avec la concentration en acide nitrique. Le volume total de la solution présente un profil différent puisqu'un maximum est situé au centre de l'intervalle. Pour le Ca [%], l'objectif est de trouver le minimum de la surface de réponse. En se basant sur les deux surfaces de réponse

déterminées, on peut en déduire qu'un compromis doit être trouvé afin de maximiser le Sr [%] tout en minimisant le Ca [%].

*Tableau 11 : Validation du modèle en utilisant l'intervalle de confiance déterminé à partir des moyennes expérimentales et des écarts-types absolus, les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont de 10 % à  $k = 2$*

Essai	C <sub>HNO3</sub> [%]	V <sub>tot</sub> [mL]	Sr [%]				Ca [%]			
			Modèle [%]	Expérience		Intervalle de confiance (c = 0,90)	Modèle [%]	Expérience		Intervalle de confiance (c = 0,90)
				Moyenne [%]	Ecart-type absolu [%]			Moyenne [%]	Ecart-type absolu [%]	
1	63	26	97	93	6,4	85 - 100 %	12	5	2,2	0 - 14 %
2	61	25	88	94	1,1	86 - 100 %	9	7	4,1	0 - 16 %
3	58	24	73	89	1,5	82 - 96 %	6	2	0,2	0 - 9 %
4	56	26	59	65	18,4	60 - 70 %	5	1	1,8	0 - 8 %

Les deux modèles ont été validés expérimentalement avec 4 points expérimentaux (Tableau 11). Ils ont été choisis avec un C<sub>HNO3</sub> supérieur à 56 % et un V<sub>tot</sub> compris entre 24 et 26 mL pour garantir la précipitation. Un intervalle de confiance a été déterminé avec les résultats expérimentaux selon la méthode présentée par Petty <sup>[198]</sup>.

Le modèle pour le Sr [%] est en accord pour les points 1 et 2, il sous-estime légèrement le résultat sur le point 4 (-1 % de la limite inférieure de l'intervalle de confiance, voir Tableau 11) et montre un biais plus important sur le point 3 (-9 % de la limite inférieure de l'intervalle de confiance, voir Tableau 11). L'expérience 3 est celle menée avec un volume de 24 mL qui correspond à la limite du domaine où sa validité peut être remise en cause. En effet, des valeurs aberrantes pour la réponse Sr sont observées, telles que plus que 100 % et moins que de 0 % aux extrémités du plan.

Pour le modèle du Ca [%], les quatre expériences sont comprises dans l'intervalle de confiance validant le modèle. Il montre que la part de précipité de Ca est inférieure à 15 % dans le

domaine expérimental étudié. Comme la précipitation est répétée une fois dans la méthode radiochimique complète (deux fois l'étape au totale), la partie de Ca éliminée est jugée suffisante en une seule étape.

Au vu de ces observations, les conditions expérimentales optimales pour la précipitation du Sr avec acide nitrique ont été déterminées comme étant une concentration d'acide nitrique de 63 % et un volume total de solution de 26 mL. Cet optimum a donc été trouvé avec la méthodologie des surfaces de réponses. Comme la précipitation de Ca est faible dans ce domaine expérimental, l'optimum a été choisi où les paramètres ont donné un maximum pour le Sr [%]. En effet, avec l'acide nitrique fumant, la proportion de Ca précipité est problématique car plus élevée, mais ici, avec un domaine expérimental excluant l'utilisation de l'acide nitrique fumant, la proportion de Ca est acceptable sur tout le domaine étudié en considérant la répétition de la précipitation. L'acide nitrique fumant peut donc être remplacé par de l'acide nitrique concentré à 69 %. Dans les conditions optimisées, le Sr serait récupéré avec un rendement de 93 % alors que seulement 5 % de Ca sont attendus en une étape de précipitation selon les calculs des modèles obtenus avec DoE. Ces résultats ont été considérés comme satisfaisants pour l'analyse du <sup>90</sup>Sr dans les déchets radioactifs et ont été vérifiés dans la suite de cette étude.

Avec le criblage selon Plackett-Burman et les surfaces de réponses obtenues avec le plan d'optimisation de Box-Behnken, le nombre d'expériences nécessaires pour obtenir un résultat a été drastiquement réduit. Pour modéliser les réponses avec un plan factoriel complet, le nombre d'expériences pour 5 facteurs aurait été de 32 pour 2 niveaux <sup>[199]</sup>. Cependant, avec un criblage préliminaire, les facteurs d'influence ont été identifiés et seulement deux ont été considérés pour la modélisation avec la méthodologie des surfaces de réponses. En prenant en compte tout le processus, seules 18 expériences ont été nécessaires, ce qui est efficace pour une optimisation de méthode comprenant 5 facteurs à étudier.

Différentes méthodes publiées ont été comparées à la méthode optimisée sur le Tableau 8. La mise en œuvre de l'acide nitrique fumant est toujours la référence même si la concentration recommandée a diminué d'environ 80 % pour les premières méthodes <sup>[117, 130]</sup> à 65-70 % sur la base du travail de Sunderman et Meinke <sup>[131]</sup>. Cependant, dans la dernière étude de Shao et Yang <sup>[125]</sup> et dans la norme ISO 13160 <sup>[134]</sup>, l'acide nitrique fumant est toujours recommandé. Les premiers à avoir mentionné l'élimination de l'acide nitrique fumant pour l'acide nitrique

concentré sont Krieger et Gold <sup>[126]</sup> mais la concentration de 72 % utilisée n'est pas commercialement courante comme indiqué précédemment dans l'introduction de ce travail. L'étude la plus significative pour l'élimination de l'acide nitrique fumant a été publiée par Bojanowski et Knapinska-Skiba <sup>[132]</sup> où la concentration optimale d'acide nitrique est toujours de 65-70 % mais une partie du procédé a été légèrement modifiée pour atteindre cette concentration sans acide nitrique fumant. En effet, une précipitation des carbonates est effectuée avant la précipitation de l'acide nitrique. Ensuite, l'acide nitrique est ajouté directement au précipité de carbonates, et non à l'échantillon en solution, pour initier la précipitation des nitrates. De plus, des lavages à l'acétone du précipité de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  sont ajoutés pour assurer l'élimination du Ca. Cette méthode est référencée dans la revue de Vajda et Kim <sup>[200]</sup> mais présente des désavantages à cause de l'ajout d'une étape de précipitation des carbonates et d'un solvant supplémentaire (acétone). Comme mentionné dans l'introduction de ce travail, des alternatives à l'acide nitrique ont également été proposées, d'abord avec le rhodizonate de potassium <sup>[137]</sup>, puis avec la précipitation alcaline <sup>[71]</sup>. Ces deux options étaient intéressantes. Cependant, le rhodizonate de potassium n'a jamais été appliqué comme une alternative concrète, probablement en raison de sa nature exotique. La précipitation alcaline présente des avantages mais est une méthode plus longue que celle de l'acide nitrique. Par conséquent, la présente méthode optimisée avec l'acide nitrique concentré à 69 % pour atteindre une concentration de 63 % conserve les avantages de l'acide nitrique fumant (simplicité, rapidité et faible coût du matériel, récupération élevée du Sr) sans sa nocivité, ce qui représente une réelle avancée pour la mesure du  $^{90}\text{Sr}$ .

### II.1.3.3. Influence de la quantité d'entraîneur de Sr stable

Avec les DoE, la quantité d'entraîneur de Sr a été déterminée comme n'ayant pas une grande influence sur le Sr [%] et le Ca [%] dans le précipité après l'addition d'acide nitrique. Cependant, il a été observé que l'initiation de la précipitation a été améliorée avec une masse plus élevée d'entraîneur. C'est pourquoi, pour le modèle de Box-Behnken, la masse d'entraîneur a été augmentée à 80 mg de Sr stable. La quantité de Sr stable ajoutée doit être adaptée au type de détection d'activité, à la technique de détermination de la récupération, et elle doit être suffisante pour jouer son rôle d'entraîneur.



Pour appliquer les nouvelles conditions sur des échantillons réels, la quantité de Sr stable a dû être optimisée en fonction de la technique de détection mise en œuvre. En effet, l'efficacité du compteur proportionnel est fortement influencée par la quantité de précipité comme le montre la Figure 46. L'efficacité a été déterminée pour le compteur proportionnel du LASE selon la méthode d'étalonnage du laboratoire.

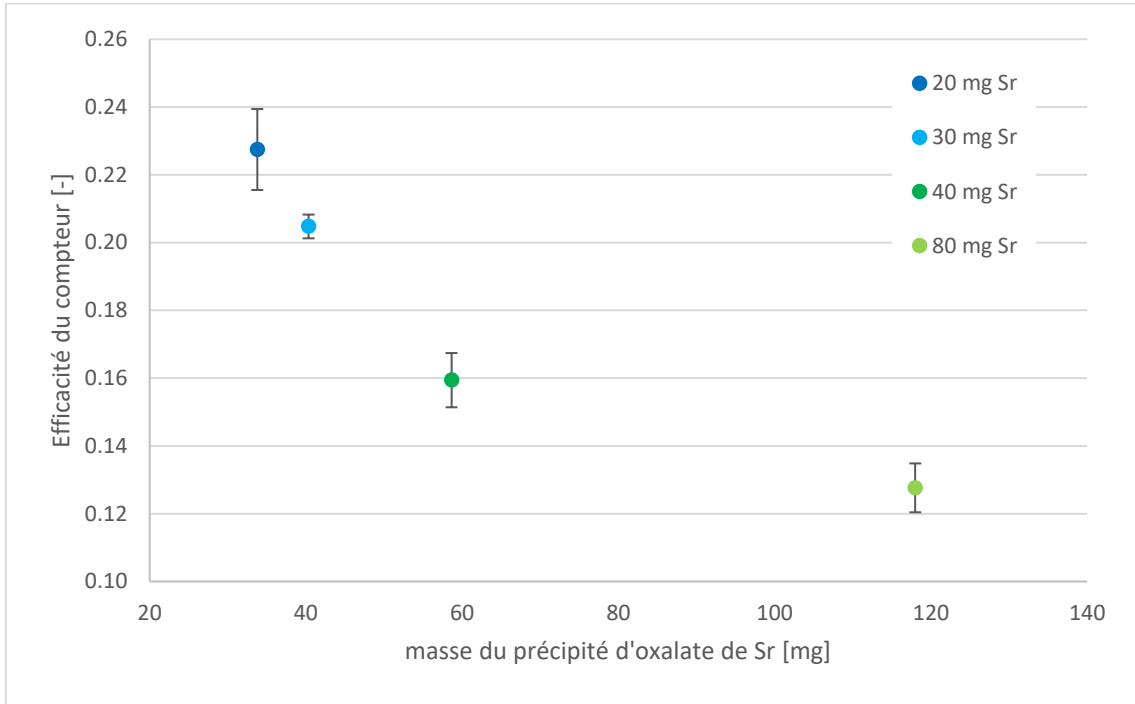


Figure 46 : Influence de la masse du précipité d'oxalate de Sr sur l'efficacité du compteur proportionnel du LASE

L'influence de la quantité de précipité de Sr sur l'efficacité du comptage a également été étudiée sur un détecteur Geiger-Müller par Gillard-Baruh <sup>[50]</sup>. Même si les masses et les détecteurs étudiés sont différents, l'augmentation de la masse de précipité a des effets similaires. Il a été mis en évidence que l'efficacité dépend en réalité de l'épaisseur du précipité et non directement de la masse. Ensuite, le type de détecteur, sa géométrie et le diamètre du support de l'échantillon influencent grandement la quantité d'entraîneur utilisée pour chaque méthode. En effet, celle-ci varie drastiquement d'une méthode à l'autre : 20 mg pour la méthode standard du LASE et pour Krieger et Whittaker <sup>[119]</sup>, 50 mg pour la méthode IAEA <sup>[121]</sup>, 100 mg pour Gillard-Baruh <sup>[50]</sup> et 1 g pour Bojanowski et Knapinska-Skiba <sup>[132]</sup>.

La quantité d'entraîneur de Sr pour la méthode optimisée avec de l'acide nitrique concentré a été choisie pour être suffisante pour l'initiation de la précipitation sans perdre

considérablement en efficacité de comptage. Selon ces contraintes, 30 mg de Sr stable, correspondant à 72 mg de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  à ajouter à l'échantillon au début de la procédure radiochimique, ont été établis comme une quantité optimale dans ce travail (donnant  $46 \text{ mg} \pm 9 \%$  de précipité de Sr-oxalate : voir Figure 46).

#### II.1.3.4. Détermination de la sélectivité de la méthode optimisée

Une méthode radiochimique doit éliminer tous les interférents pour isoler l'élément d'intérêt, ici le Sr. L'utilisation d'un étalon multi-élémentaire contenant 28 éléments vise à obtenir une compréhension approfondie du comportement des différents éléments à chaque étape de la procédure et donc à mieux décider de la nécessité de la méthode radiochimique mise en œuvre ou non. Dans une perspective d'intégration de la précipitation à l'acide nitrique dans une autre méthode, telle que présentée par Goutelard et al. [76] qui ont utilisé cette étape avant la séparation sur résine  $\text{Sr}^\text{®}$ , il est nécessaire de savoir quels contaminants seraient encore présents avec le Sr après la précipitation à l'acide nitrique. Les auteurs ont également remarqué un effet négatif sur le rendement en Sr après séparation sur colonne dû à la présence de Pb ou Ca.

Pour cette étude, 1 mg de chaque analyte stable a été ajouté en plus des 30 mg de Sr stable. La présence d'une grande variété d'éléments n'a pas affecté de manière significative le rendement en Sr avec une valeur moyenne globale respective de  $82 \pm 6 \%$  et  $71 \pm 6 \%$  (incertitudes de 10 % à  $k = 2$ ) pour les méthodes standard et optimisée. L'analyse élémentaire réalisée par ICP à chaque étape a donné un aperçu de l'élimination des éléments interférents pour les deux méthodes. Après la première étape, la majorité des éléments a été éliminée. La Figure 47 illustre le comportement de 8 contaminants pour la procédure optimisée. Le graphique de la méthode standard n'est pas présenté car, peu de différences ont été remarquées avec celle-ci. Les deux méthodes ont permis l'élimination de tous les éléments étudiés lors de l'application des étapes successives de précipitation (deux avec l'acide nitrique, une avec l'ammoniac et une avec l'oxalate), sauf le Ba et le Ca.

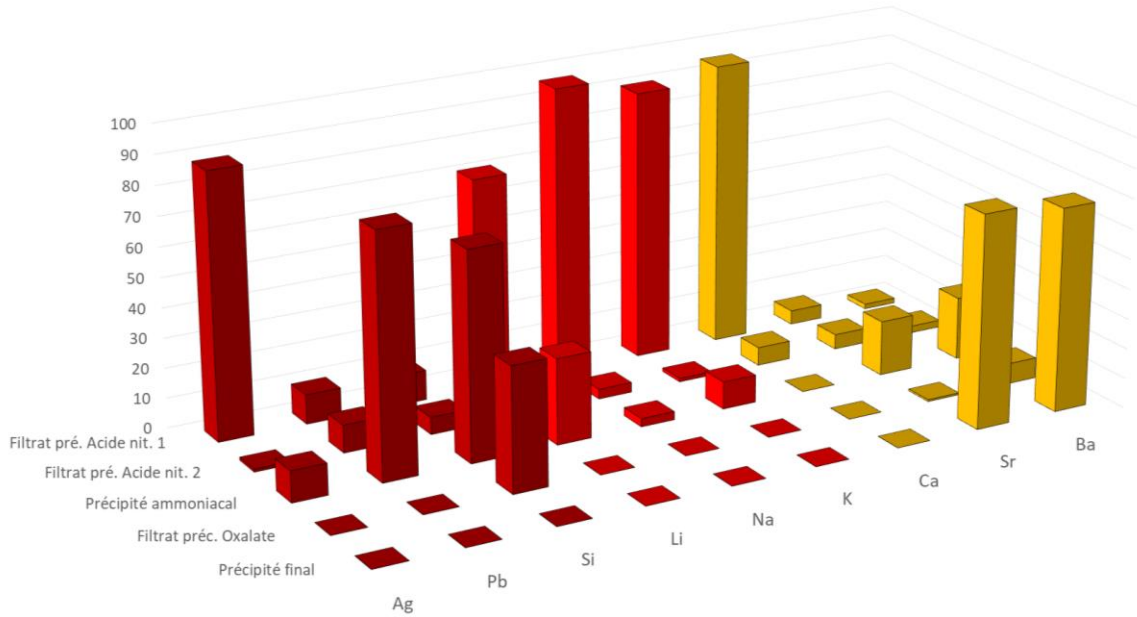


Figure 47 : Aperçu de l'élimination de 8 contaminants à chaque étape de la méthode optimisée - Z : valeur en %, les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont de 10 % à  $k = 2$

Une moyenne d'environ 20 % du Ca initial était encore présente après deux précipitations avec l'acide nitrique fumant avec la méthode standard. Cela a confirmé que, hors du domaine expérimental considéré pour le plan d'optimisation (surfaces de réponse), la proportion de Ca peut devenir conséquente dans le précipité et augmente avec celle de  $\text{CHNO}_3$ . Le Ba n'a pas été éliminé par les deux méthodes et une récupération significative a été observée. Ce point sera discuté plus en détail dans la section suivante. Le problème de co-précipitation du Ca a également été remarqué par Sunderman et Townley<sup>[130]</sup> avec des concentrations supérieures à 70 % en acide nitrique. Le risque de dépasser 70 % est élevé avec l'acide nitrique fumant et donc de ne pas réussir à éliminer complètement le Ca présent. Cela pourrait être particulièrement problématique pour les échantillons à forte teneur en Ca, comme les bétons. Avec de l'acide nitrique concentré à 69 % et une  $\text{CHNO}_3$  contrôlée de 63 % dans un volume de 26 mL comme optimisé dans ce travail, le Ca a été éliminé à environ 90 % après la première précipitation nitrique. Après la seconde précipitation, le Ca n'était plus détecté en présence de 1 mg de l'échantillon QC28 au début de la procédure. Ce point sera plus particulièrement étudié dans la section suivante.

Concernant le Sr, ces expériences ont confirmé la perte d'environ 2 % pour la méthode standard et 10 % pour la méthode optimisée après les 2 précipitations à l'acide nitrique. Cependant, la récupération finale reste satisfaisante pour les deux méthodes.

La précipitation ammoniacale des oxydes est importante pour éliminer complètement l'Ag, le Pb et les métaux alcalins, en particulier le Na et le K. Cette étape est d'un intérêt primordial dans le cas de l'échantillon 2.A qui contient une quantité élevée de Na. Le Si a été éliminé lors de la précipitation des oxalates, ce qui est important lors du travail sur les bétons (comme pour l'échantillon 3.A) car le Si en est un composant majeur.

Ces résultats permettent de conclure que toutes les précipitations réalisées (deux avec de l'acide nitrique, une avec l'ammoniac et une avec l'oxalate) doivent être mises en œuvre pour garantir une élimination efficace de tous les éléments interférents qui peuvent être potentiellement rencontrés dans les déchets radioactifs.

La séparation de l'Y n'a pas été vérifiée dans cette expérience. Cependant, l'élimination complète du  $^{90}\text{Y}$  est systématiquement vérifiée en mesurant la croissance du  $^{90}\text{Y}$  par la mesure de l'activité à différents intervalles de temps, comme décrit par Rondahl et al. [201].

#### II.1.3.5. Comportement du Ca et du Ba

La question relative au comportement des alcalino-terreux a été abordée dans la section précédente. Pour vérifier le comportement de ces éléments sur un cas limite, des échantillons synthétiques avec environ 14 mg de Ca et 15 mg de Ba ont été préparés à partir de sels et traités avec les méthodes standard et optimisée. Les précipités finaux ont été dissous dans quelques mL de  $\text{HNO}_3$  0,5 M pour déterminer le pourcentage d'alcalino-terreux récupérés (voir Tableau 12).

Tableau 12 : Pourcentage d'alcalino-terreux récupérés dans le précipité final avec les écarts-types relatifs déterminés par des mesures ICP-AES (moyenne de 3 mesures pour chaque méthode), incertitudes à 10 % pour  $k = 2$

Méthode	Sr [%]	Ca [%]	Ba [%]
Standard	$85 \pm 6 \%$	$4 \pm 55 \%$	$58 \pm 3 \%$
Optimisée	$74 \pm 14 \%$	$0,3 \pm 10 \%$	$59 \pm 12 \%$

Pour le Ba, environ 60 % de la quantité initiale de l'élément a été mesurée dans le précipité pour les deux méthodes. Par conséquent, la concentration en Ba doit être vérifiée avant de mettre en œuvre les procédures, y compris pour la méthode optimisée, afin de ne pas

surestimer le rendement global de récupération. Ce résultat est en accord avec la littérature, notamment avec Sunderman et Meinke <sup>[131]</sup> même si la récupération est plus faible dans ce travail. Dans les méthodes présentées dans la littérature <sup>[18, 125]</sup>, une précipitation avec des chromates a été ajoutée au processus pour éliminer le Ba. Cette option pourrait être utilisée pour les échantillons contenant du Ba, ce qui n'était pas le cas pour les échantillons de déchets radioactifs caractérisés au cours de ce travail (effluent, concentrat et béton).

Le Ca présent dans le précipité final correspondait à moins de 5 % du Ca initial pour la méthode standard, ce qui est inférieur à la valeur de 20 % obtenue pour l'échantillon QC28 dans l'étude précédente. Une partie du Ca a été éliminée pendant la précipitation des oxydes avec l'ammoniac, ce qui n'avait pas été observé auparavant. Un effet d'entraînement a probablement permis d'éliminer plus de Ca. Dans le précipité final, la part de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  correspondait à seulement 3 % (si uniquement les sels de nitrates sans adduits sont considérés).

Pour la méthode optimisée, malgré la quantité élevée de Ca initial, la séparation a prouvé son efficacité avec moins de 1 % de Ca initial dans le précipité final. Ce résultat est cohérent avec les résultats de la littérature <sup>[131]</sup> pour une concentration en acide nitrique inférieure à 70 %.

#### II.1.3.6. Échantillons réels de déchets radioactifs

La méthode optimisée a été appliquée aux échantillons de déchets radioactifs désignés par 1, 2 et 3 précédemment. Les résultats obtenus ont été comparés à de la méthode standard de référence du laboratoire (Tableau 13).

Quelle que soit la méthode, les rendements en Sr sont similaires. De plus, la différence entre les valeurs d'activité du  $^{90}\text{Sr}$  est inférieure à 10 % : aucun biais de mesure significatif n'est observé. Pour évaluer la cohérence des résultats, l'écart normalisé (En) a été calculé comme décrit dans la littérature. Une valeur d'En inférieure à 1 a permis de valider les résultats <sup>[202]</sup>.

Pour l'échantillon 1.A, le rendement moyen obtenu avec la méthode optimisée correspond à la méthode standard. Les activités sont proches les unes des autres : aucun biais n'a été observé (En = 0,2). La comparaison avec l'activité théorique de la source dopée ajoutée à

l'échantillon 1.A (32,6 Bq/g à 3 % pour  $k = 2$ ) donne des résultats satisfaisants avec des valeurs d'En respectives de 0,8 et 0,7 pour les méthodes standard et optimisée.

Pour l'échantillon 2.A, la valeur de l'En est de 0,4. La méthode optimisée a également donné des résultats satisfaisants, même avec un échantillon plus complexe que l'échantillon 1.A. L'analyse ICP-AES du précipité final a montré la présence de Sr seulement (aucun élément présent dans l'étalon QC28 n'a été détecté).

L'échantillon 3.A est considéré comme l'échantillon le plus significatif pour valider la méthode optimisée à cause de sa haute teneur en Ca (3,5 mg dans les 5 mL d'aliquote d'échantillons prélevés pour la mesure du  $^{90}\text{Sr}$ ). Les rendements des deux méthodes sont légèrement inférieurs à ceux obtenus pour l'effluent et l'effluent contaminé, mais ils sont encore considérés comme satisfaisants. La valeur de l'En est de 0,6, ce qui prouve l'efficacité de la méthode optimisée.

L'échantillon 4.A est également un échantillon particulièrement complexe. Le rendement est ici de rendement de  $86 \pm 6 \%$ , ce qui correspond au rendement le plus élevé obtenu avec la méthode optimisée sur échantillon réel. De plus, l'En de 0,1 avec les résultats de la méthode standard démontre l'efficacité même pour des concentrats.

Avec des échantillons à forte teneur en Ca, la méthode par précipitation n'est généralement pas préférée, car l'étape d'acide nitrique doit être répétée deux fois ou plus <sup>[125]</sup>. Une alternative courante est une séparation sur la résine échangeuse d'ions <sup>[65]</sup>. Cependant, comme discuté précédemment, la résine  $\text{Sr}^{\text{®}}$  reste aujourd'hui la solution préférée, malgré le risque de saturation de la colonne, en particulier avec des déchets radioactifs qui ont des matrices complexes. La méthode optimisée s'avère donc robuste et efficace, y compris avec une teneur élevée en Ca et représente une alternative fiable pour caractériser avec précision le  $^{90}\text{Sr}$  dans diverses natures de déchets radioactifs.

Tableau 13 : Comparaison des résultats sur un échantillon de déchets radioactifs avec la méthode standard validée et la méthode optimisée, moyenne sur 5 mesures avec la méthode optimisée et 3 mesures avec la méthode standard, les incertitudes sont de 10 % à  $k = 2$

Echantillon 1.A : Effluent		
Méthode	Rendement [%]	Activité [Bq/g]
Standard	82 ± 7 %	35 ± 3 %
Optimisée	78 ± 3 %	34 ± 6 %
<b><math>E_n</math></b>	<b>0,2</b>	
Echantillons 2.A : Effluent contaminé		
Méthode	Rendement [%]	Activité [Bq/g]
Standard	82 ± 2 %	2,1 ± 8 %
Optimisée	76 ± 3 %	2,2 ± 5 %
<b><math>E_n</math></b>	<b>0,4</b>	
Echantillon 3.A : Béton		
Méthode	Rendement [%]	Activité [Bq/g]
Standard	74 ± 10 %	1913 ± 8 %
Optimisée	69 ± 7 %	2025 ± 4 %
<b><math>E_n</math></b>	<b>0,6</b>	
Echantillon 4.A : Concentrat		
Méthode	Rendement [%]	Activité [Bq/g]
Standard	89 % ± 2 %	1370 ± 2 %
Optimisée	86 ± 6 %	1342 ± 4 %
<b><math>E_n</math></b>	<b>0,1</b>	

### II.1.3.7. Inter-comparaison NPL

Le laboratoire NPL (national physical laboratory) propose chaque année un test d'aptitude pour la mesure de la radioactivité environnementale permettant une comparaison inter-laboratoires des résultats [203]. Pour leur 26<sup>ème</sup> exercice, ils ont proposé 5 échantillons différents aux participants dont l'échantillon nommé AB, contenant un radionucléide émetteur  $\alpha$  ( $^{238}\text{Pu}$ ) et deux radionucléides émetteurs  $\beta$  ( $^3\text{H}$  et  $^{90}\text{Sr}$ ) dilués dans l'acide nitrique (activités comprises entre 1 et 20 Bq/g).

Des valeurs d'activité ont été assignées pour chacun des radionucléides de chaque échantillon. Ces valeurs ont été calculées en fonction des facteurs de dilution appliqués sur des solutions

étalons de référence. Les facteurs de dilution ont été déterminés par gravimétrie et vérifiés par méthodes radiométriques (scintillation liquide et/ou spectrométrie gamma).

La méthode optimisée basée sur des précipitations successives avec de l'acide nitrique concentré à 69 % a été appliquée pour la mesure du  $^{90}\text{Sr}$  sur l'échantillon AB. L'activité mesurée au laboratoire pour le  $^{90}\text{Sr}$  était de  $3,89 \pm 0,20$  Bq/g avec la méthode optimisée pour une valeur d'activité assignée par NPL à  $3,865 \pm 0,010$  Bq/g. Les déviations par rapport à la valeur d'activité assignée sont présentées sur la Figure 48 pour les différents laboratoires ayant participé au test d'aptitude.

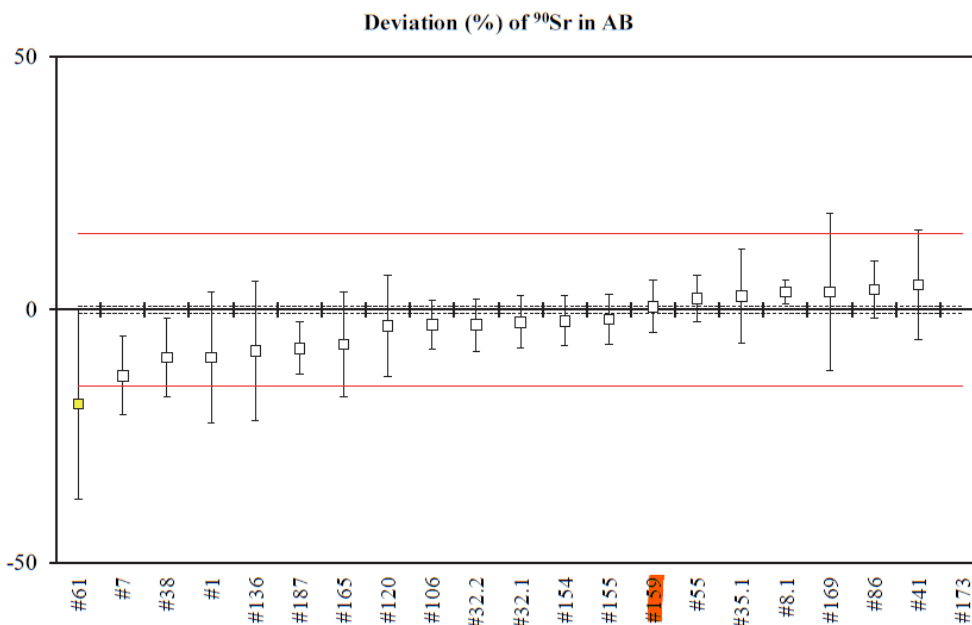


Figure 48 : Déviation en % des résultats de chaque laboratoire par rapport à la valeur assignée pour l'activité du  $^{90}\text{Sr}$  dans l'échantillon AB <sup>[203]</sup>. Le code du LASE est le #159 (surligné en rouge)

En sachant que le code du LASE était le 159, on peut noter que la déviation par rapport à la valeur de référence est inférieure à 1 %. Avec un z-score de 0,11 (calculé selon la méthode présentée dans le rapport de l'exercice <sup>[203]</sup>), le résultat pour l'activité en  $^{90}\text{Sr}$  obtenu avec la méthode optimisée est très satisfaisant (pour rappel, le z-score doit être inférieur à 2 pour être considéré comme acceptable). L'échantillon a également été caractérisé avec la méthode standard utilisant l'acide nitrique fumant : une activité en  $^{90}\text{Sr}$  de  $4,19 \pm 0,20$  Bq/g a été mesurée correspondant à une déviation de 8 % et un z-score de 1,44 par rapport à la valeur d'activité assignée. Les résultats sont donc validés avec les deux méthodes mais la méthode optimisée a permis d'améliorer la justesse avec une valeur plus proche de la valeur assignée.



La méthode optimisée a été appliquée dans un second test d'aptitude avec comparaison inter-laboratoires, proposé par NKS avec une résine échangeuse d'ions usée. Le résultat final est un consensus des valeurs obtenues avec les méthodes optimisées par précipitations sélectives successives et avec la résine Sr<sup>®</sup> (chapitre III). C'est pourquoi, il est présenté dans la section III.4.

La méthodologie des plans d'expériences a été appliquée avec succès pour déterminer les paramètres influençant la séparation du Sr vis-à-vis du Ca lors d'une précipitation basée sur l'acide nitrique et ensuite les optimiser.

La présente méthode optimisée remplaçant l'acide nitrique fumant par de l'acide nitrique concentré à 69 % est adaptée à différents types d'échantillons de déchets radioactifs. Elle est facile à mettre en œuvre, rapide et ne présente pas de risque chimique particulier tout en préservant l'efficacité, la justesse et la sensibilité de la mesure du <sup>90</sup>Sr.

## II.2. Modélisation de la spéciation

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré l'avantage de remplacer l'acide nitrique fumant par l'acide nitrique concentré à 69 % (15,9 M), plus pratique et moins nocif pour les opérateurs. Deux modèles décrivant respectivement le pourcentage de précipités de Sr et de Ca en fonction de la concentration d'acide nitrique et du volume total de la solution ont été déterminés avec succès par la méthodologie des plans d'expériences. En raison de la nature des modèles, leur validité est strictement limitée au domaine expérimental étudié comprenant des concentrations d'acide nitrique entre 48 % (10,2 M) et 64 % (14,5 M). Malgré l'efficacité de cette méthode optimisée pour la quantification du Sr, les modèles obtenus sont purement empiriques et ne donnent aucune information sur les aspects chimiques du processus. Par conséquent, une meilleure compréhension des phénomènes chimiques mis en œuvre dans ce protocole serait hautement souhaitable, en particulier les interactions possibles entre les précipitations de Sr et de Ca et le rôle de la force ionique très élevée imposée par la concentration en acide nitrique des échantillons. A titre d'exemple, dans le cas d'un béton contenant 50 % de Ca, la présence de 0,4 % de Ca résiduel observé dans le précipité final peut induire une surestimation de 10 % du rendement de séparation du Sr.

Dans ce but, nous avons d'abord réalisé des expériences supplémentaires afin d'étudier, dans nos conditions chimiques, deux faits expérimentaux précédemment observés par d'autres auteurs : l'entraînement du Ca <sup>[131, 132]</sup> et le changement de la spéciation du Sr dans le précipité <sup>[204]</sup>, par introduction de HNO<sub>3</sub> dans le solide, en fonction de la concentration en acide nitrique. Ensuite, en faisant abstraction de l'effet d'entraînement du Ca, nous avons examiné la contribution que divers logiciels de spéciation pouvaient apporter à la compréhension de nos échantillons.

La modélisation de la spéciation est souvent mise en œuvre dans les études géochimiques pour prédire et mieux comprendre le comportement des analytes dans différents environnements, mais elle s'est également avérée efficace pour décrire les processus radiochimiques. Gautier et al. <sup>[195]</sup> et Roskopfova et al. <sup>[205]</sup> ont pu comprendre et optimiser la séparation du Ni pour la mesure du <sup>63</sup>Ni en étudiant les effets des variations du pH et de la concentration en ammoniacale. Garcia et al. <sup>[206]</sup> ont également présenté la spéciation du Ni dans les systèmes cimentaires utilisés pour l'immobilisation des déchets nucléaires et ont souligné l'influence des différents ligands présents dans la solution sur la mobilité du Ni. L'accent mis sur les étapes clés de la séparation permet de comprendre leurs mécanismes et de déterminer les conditions optimales (pH, concentration, interférents critiques, etc.) mais peut également mettre en évidence les biais d'un protocole et les corriger comme l'ont montré Habibi et al. <sup>[207]</sup> pour le processus de séparation du Cm. Dans ces articles, différents logiciels ont été utilisés, par exemple Chess<sup>®</sup>, Phreeqc<sup>®</sup> et Medusa<sup>®</sup>, mais un grand nombre d'autres options sont disponibles. Dans cette étude, nous avons d'abord utilisé un logiciel de spéciation commun, Phreeqc<sup>®</sup>, qui effectue des calculs de spéciation de solutions complexes sur des données thermodynamiques compilées (base de données) et supposant certaines corrections spécifiques de force ionique. Dans un deuxième temps, l'ajustement des paramètres de correction de la force ionique et des constantes d'équilibre aux données expérimentales précédemment recueillies a été testé à l'aide d'un programme d'ajustement polyvalent. Les résultats ont mis en évidence l'incapacité de ces deux approches à décrire correctement la spéciation de l'acide nitrique telle qu'elle a été mesurée expérimentalement par Ruas et al. <sup>[208]</sup> et la conséquence dramatique que cela a sur la prédiction des données de précipitation du Sr. Nous nous sommes donc orientés vers un modèle hybride, qui repose sur une description empirique de la spéciation du HNO<sub>3</sub>, plus un ensemble d'équilibres chimiques

décrivant la complexation et la précipitation du Sr, y compris la formation d'adduits. Cette option s'est avérée efficace, permettant une bonne description de nos résultats expérimentaux, soutenant ainsi nos hypothèses. Enfin, les avantages et les inconvénients de cette approche hybride sont discutés, à la lumière des résultats précédents de la méthodologie des DoE.

## II.2.1. Expériences, spéciation et programmes d'ajustement

### II.2.1.1. Réactifs et équipements

Les sels anhydres  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Merck) et tétrahydratés  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Fisher Chemical) ont été utilisés tels que reçus. Pour la préparation des échantillons, de l'eau de qualité ultra-pure provenant d'un système de purification Milli-Q (Millipore, France) et de l'acide nitrique (pour analyse du fournisseur Supelco avec une concentration de 69 %) ont été utilisés. Les précipités de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ont été lavés avec du n-hexane (Pestipur de Carlo Erba Reagents). Le pH a été mesuré avec un appareil SevenMulti<sup>®</sup> (Mettler). Les rendements en Ca et Sr ont été déterminés par ICP-AES (comme présenté dans <sup>[182]</sup>) ou par gravimétrie. Les concentrations de nitrate ont été déterminées par chromatographie ionique (ICS2100<sup>®</sup>, Thermo Fisher Scientific).

### II.2.1.2. Expériences

La première série d'expériences a cherché à vérifier l'impact de la quantité de Sr sur la précipitation de Ca à différentes concentrations de  $\text{HNO}_3$ . L'acide nitrique a été ajouté à des solutions aqueuses de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  et/ou  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Ensuite, la quantité de précipité a été quantifiée en mesurant le Sr et/ou Ca restant dans les surnageants. La procédure expérimentale est strictement identique à celle suivie précédemment et qui est décrite en détail dans <sup>[182]</sup>. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.

La deuxième série d'expériences avait pour but de confirmer la présence d'un adduit de  $\text{HNO}_3$  dans le précipité de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  comme décrit dans <sup>[209]</sup>. Des solutions aqueuses de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ont été préparées et différentes quantités d'acide nitrique ont été ajoutées pour faire varier leurs concentrations. Après agitation des solutions, les précipités formés ont été filtrés sur des

disques de papier filtre Whatman placés sur un système à vide. Ensuite, les précipités ont été lavés avec 2 x 2 mL de n-hexane et laissés à sécher pendant au moins 4 h. Des quantités connues (environ 40 mg) du solide blanc obtenu ont été dissoutes dans 30 mL d'eau et le pH des solutions a été directement mesuré. Une diminution du pH indique la présence de  $\text{HNO}_3$  dans le précipité. La possibilité que la présence de  $\text{HNO}_3$  ne soit pas due à la formation d'un adduit mais à de la solution occluse dans les fissures des cristaux, comme mentionné dans [210], est exclue par le test suivant. L'efficacité du lavage a été testée en comparant la mesure du pH du sel commercial mis dans l'acide nitrique et lavé comme décrit dans la méthode ci-dessus au pH mesuré selon le procédé complet. Le résultat a montré un pH plus élevé (pH = 5,6) pour le sel commercial, ce qui a confirmé l'efficacité du lavage. Après deux dissolutions différentes, dans l'eau et dans 2 %  $\text{HNO}_3$ , les concentrations de nitrate et de Sr ont été déterminées respectivement par chromatographie ionique et ICP-AES.

#### II.2.1.3. Spéciation, programmes d'ajustement et données

Les programmes de spéciation comprenant des bases de données de constantes thermodynamiques peuvent être utilisés pour calculer la spéciation complète de solutions complexes. Deux logiciels ont été considérés pour ce travail : Chess<sup>®</sup> et Phreeqc<sup>®</sup> [211, 212]. Chess<sup>®</sup> a une interface conviviale qui le rend facile à utiliser. Le modèle de correction de la force ionique est choisi à l'aide d'un menu déroulant comprenant cinq options (aucune correction, Truncated-Davies, Davies, Debye-Hückel et B-dot) et leurs paramètres sont indiqués dans la base de données. Même si les différentes équations sont décrites dans la référence [213], les calculs ne sont pas clairs car le programme est inaccessible et non modifiable, ce qui peut créer des difficultés pour étudier des systèmes complexes. Phreeqc<sup>®</sup> donne plus de liberté et les paramètres utilisés pour chaque calcul sont bien décrits et modifiables [211]. Après des tests sur les deux programmes, Phreeqc<sup>®</sup> a été choisi pour cette étude.

Plusieurs corrections de force ionique sont disponibles pour être utilisées avec Phreeqc<sup>®</sup>, en particulier les modèles bien connus de Pitzer ou la théorie des interactions spécifiques (*Specific Ion Interaction Theory*, SIT) mais aussi les équations empiriques dites de B-dot et de Debye-Hückel [214]. Ces modèles ont des domaines de validité différents : par exemple,

l'équation de Debye-Hückel n'est pas valide au-dessus de 0,1 M, tandis que le modèle B-dot ne diverge qu'au-dessus de 3 M [215]. Par conséquent, aucun de ces modèles n'est connu pour décrire correctement les effets de force ionique très élevée que nous rencontrons dans nos expériences (c'est-à-dire au-dessus de 10 M), même le modèle dit de Pitzer est limité à 6 M [216]. Inversement, laisser la question des corrections de force ionique en dehors des calculs est également voué à l'échec, il faut donc trouver un compromis. Parmi les options de force ionique dans Phreeqc<sup>®</sup>, les modèles Pitzer et SIT nécessitent un grand nombre de paramètres, dont la plupart ne sont pas répertoriés dans une base de données (par exemple le coefficient d'activité moyen et les paramètres d'interaction ionique liés au Sr) [217-219]. Nous avons donc choisi le modèle B-dot, selon l'Équation 7, car son domaine de validité est plus large que celui de Debye-Hückel, ainsi que la base de données Thermoddem 2017 [220]:

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1 + a_iB\sqrt{I}} + \dot{B}I$$

Équation 7

Où  $\gamma_i$ ,  $z_i$  et  $a_i$  sont respectivement le coefficient d'activité, la charge et le rayon ionique de l'espèce  $i$ , tandis que  $A$ ,  $B$  et  $\dot{B}$  sont des paramètres entrés dans Thermoddem, avec les valeurs présentées dans le Tableau 14, et  $I$  est la force ionique totale. Dans ce qui suit, les constantes d'équilibre notées avec l'exposant "" correspondent aux constantes thermodynamiques.

Tableau 14 : Paramètres de la base de données Thermoddem 2017 et valeurs ajustées avec MINUIT [220], \*valeur fixe (voir texte)

Paramètres	Thermoddem 2017	MINUIT dissociation de HNO <sub>3</sub>
$K^{\circ}_{\text{HNO}_3}$ [M <sup>-1</sup> ]	20,09	170
$A$ [M <sup>-1/2</sup> ]	-13,1	-1,43
$B$ [M <sup>-1/2</sup> *Å <sup>-1</sup> ]	0,102	1*
$\dot{B}$ [M <sup>-1</sup> ]	-3,56	0,091
$\dot{a}_{\text{H}^+}$ [Å]	9,00	9,0
$\dot{a}_{\text{NO}_3^-}$ [Å]	3,00	2,76
$\dot{a}_{\text{Sr}^{2+}}$ [Å]	5,00	-

Dans la configuration incluant Thermoddem et B-dot, Phreeqc<sup>®</sup> ne permet que les calculs de spéciation. Les ajustements des valeurs des constantes d'équilibre et des paramètres de l'Équation 7 présents dans Thermoddem avec les données expérimentales ne sont possibles que par une longue procédure manuelle d'essais, ce qui est inapplicable dans le cas des nombreux équilibres chimiques et espèces impliqués dans ce travail. A terme, Phreeqc<sup>®</sup> peut être connecté à des scripts (par exemple en Python ou en C++) afin de permettre l'ajustement des données [221, 222]. Cependant, d'autres solutions existent et sont également pertinentes selon des expériences d'ajustement publiées précédemment [223, 224].

Dans ce travail, la routine Minuit a été utilisée comme substitut à un script d'ajustement couplé à Phreeqc<sup>®</sup>. Minuit est un programme d'ajustement polyvalent, développé au CERN [225]. Nous l'avons appliqué avec le langage informatique C++ (Minuit C++, implémenté sur une machine virtuelle dans un ordinateur). Cette option sera appelée Minuit-Phreeqc par la suite. Il a été vérifié que le programme C++ écrit pouvait parfaitement reproduire les calculs Phreeqc<sup>®</sup> en utilisant les paramètres et valeurs disponibles dans la base de données Thermoddem.

Plus intéressant encore, les programmes d'ajustement polyvalents telles que Minuit offrent également la possibilité d'ajuster des ensembles de données expérimentales à n'importe quelles équations analytiques, et en particulier à des modèles mélangeant des équations empiriques et chimiques, comme la loi d'action de masse classique et les équations de bilan de masse. Cela fait une différence sensible par rapport à Phreeqc<sup>®</sup> seul, et cette option sera appelée Minuit-mix par la suite. Cette option peut également être réalisée par l'ajout de modules à Phreeqc<sup>®</sup> avec différents langages de programmation (Python, Fortran, C++) [221].

Dans l'une ou l'autre des deux options Minuit-Phreeqc ou Minuit-mix, un système d'équations mathématiques est écrit en utilisant la loi d'action de masse et les équations de bilan de masse et, éventuellement, des équations empiriques supplémentaires. La relation mathématique entre les concentrations calculées des espèces d'intérêt et les conditions chimiques (c'est-à-dire les concentrations initiales des réactifs, la température, etc.) peut être calculée, en fonction des paramètres du modèle, tels que les constantes d'équilibre thermodynamique, les paramètres de l'équation B-dot et tout autre paramètre impliqué dans les équations empiriques. La routine Minuit effectue ensuite automatiquement les ajustements de cette

équation analytique à l'ensemble des données par la mise en œuvre d'une procédure des moindres carrés multi-paramétrique. La concordance entre l'ajustement et les données expérimentales est évaluée par la valeur  $\chi^2$  comme décrit dans l'Équation 8.

$$\chi^2 = \frac{\sqrt{\sum (X_{exp} - X_{cal})^2}}{n}$$

*Équation 8*

où  $X_{exp}$  et  $X_{cal}$  sont respectivement les valeurs expérimentales et calculées et  $n$  est le nombre de points expérimentaux.

## II.2.2. Résultats expérimentaux

### II.2.2.1. Phénomène de co-précipitation du calcium

Les expériences réalisées afin de quantifier le Sr et le Ca dans les précipités sous différentes conditions chimiques ont montré que le rendement du Sr est similaire avec ou sans Ca, alors que le Ca ne précipite pas sans la présence de Sr, comme illustré dans le Tableau 15. Ces données sont une preuve que le Ca est entraîné par le Sr.

*Tableau 15 : Comparaison des rendements de précipitation pour trois conditions initiales différentes avec Sr et Ca, Sr seul et Ca seul. Les incertitudes sont à 10 % à  $k=2$*

Cations en solution	HNO <sub>3</sub> [M]	Sr(II) [M]	Ca(II) [M]	[%] Sr précipité	[%] Ca précipité
Sr(II), Ca(II)	11,6	0,035	0,028	93	14
	12,6	0,041	0,032	96	9
Sr(II)	11,6	0,035	-	87	-
	12,6	0,041	-	97	-
Ca(II)	11,6	-	0,028	-	< 1
	12,6	-	0,032	-	< 1

Dans une première publication, Willard et al. <sup>[117]</sup> ont remarqué la co-précipitation du Ca avec le Sr en observant que la proportion de Ca dans le précipité diminuait légèrement lorsque le temps de repos avant filtration était augmenté. Le Ca co-précipité se dissoudrait en effet à nouveau dans la solution. Ils ont également déterminé la solubilité du Ca seul dans l'acide nitrique à différentes concentrations et ont mis en évidence qu'elle chute au-delà de la concentration de 19 M HNO<sub>3</sub> (26 mg/mL à 18 M à 5 mg/mL à 20 M à température ambiante) ce qui implique une précipitation du Ca uniquement à très forte concentration d'acide nitrique. Plus tard, Sunderman et Meinke <sup>[131]</sup> ont confirmé cette observation et ont souligné que la co-précipitation du Ca est plus importante avec le Sr qu'avec le Ba, confirmant ainsi le fort effet d'entraînement. Dans leur travail sur la dissociation de HNO<sub>3</sub>, Ruas et ses collègues <sup>[208]</sup> ont également observé que Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> est entièrement dissocié jusqu'à 11 M. Avec les concentrations d'acide nitrique utilisées dans nos expériences (maximum de 14,05 M, Tableau 16), la précipitation de Ca ne se produirait donc pas sans la présence de Sr.

*Tableau 16 : Données expérimentales utilisées pour la détermination des modèles avec DoE <sup>[182]</sup> et pour les modèles de spéciation. Les incertitudes sont à 10 % à k=2*

Points	HNO <sub>3</sub> [M]	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [M]	[%] Sr précipité
1	10,53	0,0309	<1
2	10,56	0,0307	<1
3	10,60	0,0339	2
4	10,83	0,0327	2
5	12,30	0,0357	53
6	12,28	0,0353	54
7	12,39	0,0341	58
8	12,28	0,0389	68
9	12,30	0,0351	72
10	12,30	0,0388	85
11	12,45	0,0385	88
12	12,46	0,0395	90
13	13,21	0,0344	93
14	13,23	0,0378	94
15	13,28	0,0413	95
16	14,03	0,0312	96
17	13,75	0,0359	96
18	14,02	0,0317	97
19	14,05	0,0340	97
20	13,76	0,0374	97
21	14,05	0,0358	97
22	14,05	0,0409	97
23	14,03	0,0408	97



### II.2.2.2. Présence d'adduits de HNO<sub>3</sub>

Les résultats des expériences, présentés dans le Tableau 17, ont confirmé la présence de différentes espèces dans le précipité : Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et des adduits de HNO<sub>3</sub>. Le pourcentage d'adduit est calculé à partir du rapport NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Sr obtenu par les mesures IC et ICP-AES. L'adduit Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2HNO<sub>3</sub> est considéré pour le calcul présenté dans le Tableau 17, car il a été mis en évidence par Mishina et al. en 2014 <sup>[210]</sup>. La présence d'adduits est mise en évidence par la diminution du pH lorsque le rapport NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Sr augmente. Les adduits de HNO<sub>3</sub> sont minoritaires mais cette fraction augmente à environ 5 % pour une concentration d'acide nitrique supérieure à 12 M. Si le produit d'addition simple Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.HNO<sub>3</sub> est considéré comme la seule espèce additionnelle, la fraction calculée de ce produit d'addition atteint environ 10 % pour des concentrations d'acide nitrique supérieures à 12 M. Aussi avec cette expérience, que les adduits contiennent une ou deux molécules d'HNO<sub>3</sub> ou un mélange des deux ou même plus n'est pas certain. Cependant, la proportion d'adduits est faible et n'est pas supérieure à 10 %.

Tableau 17 : Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2HNO<sub>3</sub> calculés avec le rapport NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Sr mesuré en fonction de la concentration en acide nitrique. Les incertitudes sont données en valeurs absolues à k=2.

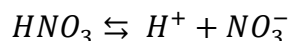
C HNO <sub>3</sub> [M]	pH [-]	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [%]	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2HNO <sub>3</sub> [%]
10	4,6 ± 0,6	98 ± 2	2 ± 2
12	4,3 ± 0,2	94 ± 2	6 ± 2
14	3,6 ± 0,3	95 ± 2	5 ± 2
16	3,9 ± 0,6	95 ± 3	5 ± 3

### II.2.3. Résultats de spéciation avec Phreeqc<sup>®</sup> et Minuit-Phreeqc<sup>®</sup>

#### II.2.3.1. Description de la dissociation de l'acide nitrique

Dans le cadre des mesures radiochimiques, la concentration d'acide nitrique dans les échantillons est élevée (> 10 M) par rapport aux quantités de Sr (< 0,04 M). La présence de Sr(II) comme espèce soluble ou la précipitation de Sr ont donc une influence négligeable sur

la force ionique globale (moins de 1 % dans les conditions chimiques de cette étude). Par conséquent, la chimie mise en œuvre dans les échantillons est pilotée par la force ionique imposée par HNO<sub>3</sub>. Le comportement particulier de l'acide nitrique en solution a été mis en évidence par les données expérimentales de Ruas et al. [208] où la concentration des espèces NO<sub>3</sub><sup>-</sup> libres en fonction de la concentration totale de HNO<sub>3</sub> a été déterminée par spectroscopie Raman. Il a été montré que HNO<sub>3</sub> est un acide faible, dont la constante de dissociation peut être modélisée en utilisant la théorie BIMSA (Biding Mean Spherical Approximation), avec une très bonne précision jusqu'à 6 M. Cependant, entre 7 M et 13,6 M, qui est la concentration maximale de HNO<sub>3</sub> étudiée par Ruas et ses collaborateurs, même l'approche BIMSA ne peut pas reproduire la variation des espèces de nitrates libres et associées en fonction de la concentration initiale de HNO<sub>3</sub>. Cette divergence a été attribuée, au moins en partie, à l'apparition d'espèces telles que NO<sub>2</sub><sup>+</sup> et HNO<sub>2</sub> [208, 226]. Par conséquent, dans la gamme de concentrations initiales de HNO<sub>3</sub> de notre travail (de 10,53 M jusqu'à 14,05 M), il est peu probable que Phreeqc<sup>®</sup> soit capable de décrire correctement les données de Ruas et de ses collaborateurs en considérant uniquement les espèces H<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et HNO<sub>3</sub> en solution, selon l'équilibre chimique ci-dessous :



#### *Equilibre 1*

Une raison évidente de cette divergence attendue est que la valeur de la constante de dissociation insérée dans Thermoddem pour l'Equilibre 1 ( $\log_{10} K^{\circ}_{HNO_3-TD} = 1,303$ , i.e.  $K^{\circ}_{HNO_3-TD} = 20,09 \text{ M}^{-1}$ ) [227] est 1,7 fois plus élevée que celle obtenue par Ruas et al. ( $K^{\circ}_{HNO_3-Ruas} = 11,9 \text{ M}^{-1}$ ) [208]. Les calculs de spéciation de Phreeqc<sup>®</sup> avec  $K^{\circ}_{HNO_3-TD} = 20,09 \text{ M}^{-1}$  et en utilisant l'Équation 7 pour la correction de force ionique ainsi que les paramètres du Tableau 14 ont clairement mis en évidence cette divergence attendue, déjà au-dessus de HNO<sub>3</sub> 4 M, comme le montre la Figure 49 ( $\chi^2 = 0,4459$ ). Même en changeant  $K^{\circ}_{HNO_3-TD}$  pour la valeur déduite par Ruas et ses collègues, la divergence entre les données expérimentales de Ruas et al. et les calculs Phreeqc<sup>®</sup> reste élevée (voir Figure 49,  $\chi^2 = 0,3332$ ). Comme décrit par Ruas et al. [208], jusqu'à environ 4 M, l'acide nitrique se comporte comme un acide fort puis comme un acide faible pour atteindre une dissociation maximale à 9 M.

Les paramètres de Thermoddem sont alors bien adaptés pour décrire la dissociation jusqu'à 9 M avec un  $\chi^2$  de 0,2126 sur cette partie (Figure 49, courbe verte). La valeur de  $K^{\circ}_{\text{HNO}_3\text{-Ruas}}$  donne un ajustement encore meilleur pour cette partie avec un  $\chi^2$  de 0,1084 (courbe rouge). Cependant, au-dessus de 9 M, le modèle avec les deux valeurs de constante d'équilibre ne parvient pas à calculer la dissociation expérimentale.

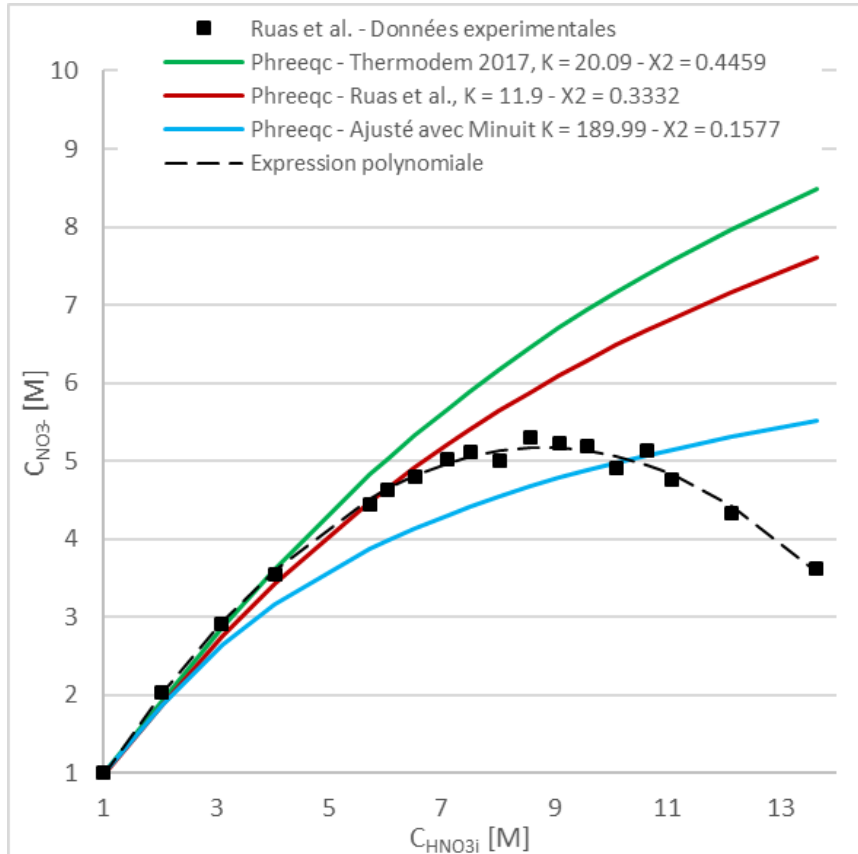
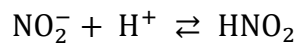


Figure 49 : Comparaison entre les valeurs calculées par Phreeqc® avec la base de données Thermoddem 2017 (courbe verte), avec  $K^{\circ}_{\text{HNO}_3\text{-Ruas}}$  (courbe rouge), avec les paramètres ajustés par MINUIT (courbe bleue), avec la fonction polynomiale empirique (courbe en pointillés) et avec les données expérimentales de Ruas et al. (carrés noirs) de la dissociation de l'acide nitrique.

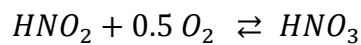
Dans un deuxième temps, un ajustement des paramètres avec les données expérimentales en utilisant Minuit-Phreeqc® a été réalisé en considérant l'Équilibre 1 ci-dessus. La solution mathématique du problème est basée sur le système d'équations comprenant la loi d'action de masse (avec l'Équation 7) et la conservation de la matière. Ainsi,  $K^{\circ}_{\text{HNO}_3}$  est la constante d'équilibre thermodynamique, et jusqu'à cinq paramètres indépendants peuvent être ajustés :  $K^{\circ}_{\text{HNO}_3}$ ,  $A$ ,  $a_{\text{H}^+}$ ,  $a_{\text{NO}_3^-}$  et  $B$ . Cela vient du fait qu'il n'est pas possible d'ajuster les paramètres  $a_i$  et  $B$  indépendamment car ils sont directement corrélés dans l'Équation 7. Par conséquent,

dans ce travail, les paramètres  $a_{H^+}$  et  $a_{NO_3^-}$  ont été ajustés, tandis que B a été fixé à 1 pour tous les ajustements. Plusieurs essais ont été réalisés, montrant que la procédure d'ajustement est plutôt sensible aux valeurs initiales des paramètres et que des valeurs de  $\chi^2$  très similaires peuvent être obtenues avec des jeux de paramètres très différents. Ceci est une indication que la fonction mathématique utilisée n'est pas appropriée. Les valeurs d'un jeu de paramètres possibles sont présentées dans le Tableau 14 ( $\chi^2 = 0,1577$ ) et la courbe ajustée correspondante est affichée dans la Figure 49. Bien qu'une amélioration significative de la valeur globale du  $\chi^2$  soit obtenue par rapport à celle des valeurs de  $\chi^2$  pour les essais Phreeqc<sup>®</sup> discutés ci-dessus (un facteur d'environ 3), il est clair à partir de la Figure 49 que l'ajustement obtenu n'est pas capable de reproduire tout le domaine expérimental.

D'autres essais avec Phreeqc<sup>®</sup> ont été testés en introduisant la contribution de  $HNO_2$ , comme suggéré par Ruas et al. [208], à travers les équations chimiques présentées ci-dessous.



*Equilibre 2*



*Equilibre 3*

La Figure 50 présente deux des résultats de spéciation de Phreeqc<sup>®</sup>, où les deux constantes d'équilibre  $K^{\circ}_{NO_2^-}$  et  $K^{\circ}_{HNO_2}$  (Equilibre 2 et Equilibre 3) ont été variées manuellement jusqu'à des valeurs extrêmes (0,0001 à 2000  $M^{-1}$ ) dans la base de données. Là encore, les valeurs  $\chi^2$  et le comportement général des variations de  $NO_3^-$  calculées sont incompatibles avec les données expérimentales de Ruas et de ses collaborateurs, quelles que soient les valeurs utilisées. De même, aucun des essais réalisés avec Minuit-Phreeqc<sup>®</sup> (données non montrées) et considérant  $HNO_2$  et  $NO_2^-$  n'a pu reproduire la tendance décroissante de  $NO_3^-$  aux fortes concentrations initiales d'acide nitrique.

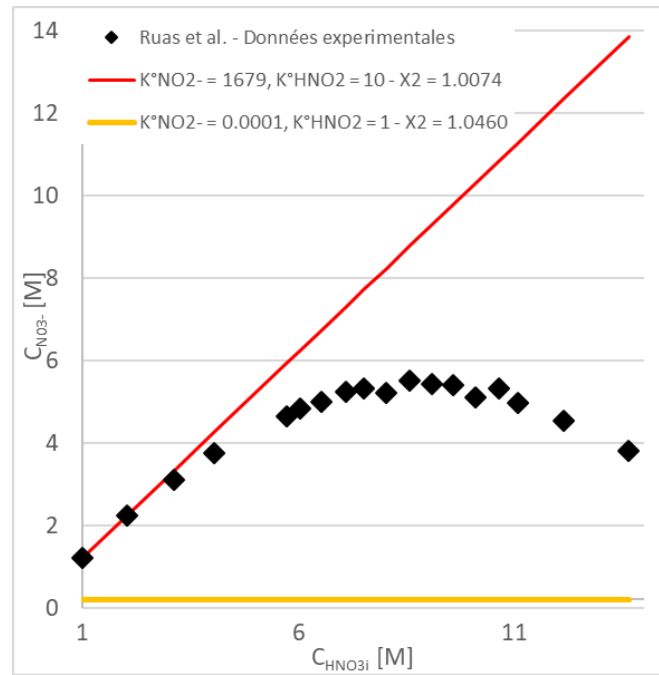
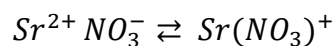


Figure 50 : Effet de l'intégration de la contribution de HNO<sub>2</sub> au modèle du système étudié avec Phreeqc® avec différentes constantes d'équilibre et comparaison avec les valeurs expérimentales de Ruas et al.

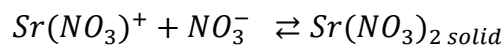
A ce stade, il est clair que les variations expérimentales du NO<sub>3</sub><sup>-</sup> libre ne peuvent pas être décrites dans Phreeqc® ou Minuit-Phreeqc®, ce qui par conséquent jette de sérieux doutes sur la capacité de ces deux options à décrire correctement nos autres données expérimentales.

### II.2.3.2. Données de précipitation de Sr

La configuration de base de Thermoddem ne contient pas d'informations sur les complexes Sr(II) mono- et dinitrato-, en termes de constantes d'équilibre et de valeurs d'a<sub>i</sub>. Par conséquent, les équilibres chimiques et les constantes d'équilibre associés ajoutés pour ce travail, sont présentés ci-dessous.



Equilibre 4



Equilibre 5

Pour  $a_{\text{SrNO}_3}$ , la valeur de 4 Å a été choisie car elle correspond à des ions similaires présents dans la base de données et la plupart des valeurs pour ce paramètre sont comprises entre 3,6 et 5,7 Å. Pour  $K^\circ_{\text{SrNO}_3}$  et  $K^\circ_{\text{Sr(NO}_3)_2}$ , les valeurs ont été fixées à  $6,4 \text{ M}^{-1}$  et  $0,4 \text{ M}^3$  respectivement selon la référence [228]. Pour l'adduit de  $\text{HNO}_3$ , aucune donnée n'a pu être trouvée dans la littérature, donc dans une première approche, ce composé a été négligé dans le calcul de Phreeqc<sup>®</sup>, ce qui est raisonnable compte tenu de son faible rapport expérimental (voir Tableau 17). A l'issue de l'implémentation du logiciel Phreeqc<sup>®</sup> (données non montrées), il n'a pas été capable de prédire la précipitation du Sr alors que la précipitation se produit expérimentalement. Le logiciel PHREEQC<sup>®</sup> seul avec la base de données Thermoddem 2017 montre donc ses limites. De même, les essais avec Minuit-Phreeqc<sup>®</sup> se sont également révélés infructueux, sans précipitation, que ce soit en considérant l'existence des adduits  $\text{HNO}_3$  ou non (données non montrées).

## II.2.4. Modélisation avec Minuit-mix

### II.2.4.1. Description de la dissociation de l'acide nitrique

Les résultats décevants discutés ci-dessus sont clairement un argument en faveur de l'utilisation de programmes d'ajustement polyvalents. Plus précisément, on peut supposer que la raison principale de ces calculs ou ajustements inadéquats est principalement attribuable à une description incorrecte de la dissociation du  $\text{HNO}_3$ . Il a donc été décidé de modéliser les données expérimentales de Ruas et de ses collaborateurs de manière empirique, en utilisant une expression polynomiale ad hoc, suivant l'Équation 9 et comme illustré dans la Figure 49. Dans ce cadre, seules les espèces  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  ont été considérées.

$$Y = -0,0686 X^2 + 1,2117 X - 0,1727$$

Équation 9

où X est la concentration initiale de  $\text{HNO}_3$  en M et Y est la concentration libre de  $\text{NO}_3^-$ , en M.

La description de la dissociation de l'acide nitrique selon une fonction polynomiale empirique est en fait un changement de paradigme par rapport à l'utilisation de Phreeqc<sup>®</sup>. Elle n'implique aucune hypothèse sur la raison conduisant à une telle diminution des ions libres

$\text{NO}_3^-$  en solution. Des explications possibles existent pour justifier ce phénomène, par exemple comme mentionné précédemment avec la formation de  $\text{HNO}_2$  [208], mais aucune d'entre elles n'est prise en compte dans cette approche. La limite de la démarche est déterminée par la signification chimique des valeurs calculées par l'expression polynomiale et les données expérimentales. Par conséquent, en principe, aucune extrapolation du polynôme ne devrait être faite en dehors de la gamme initiale de  $\text{HNO}_3$  de 1 M à 13,64 M. Cependant, en considérant notre ensemble de données de précipitation de Sr, le calcul du polynôme pour  $\text{H}^+$  a été étendu jusqu'à 14,05 M de concentration initiale de  $\text{HNO}_3$  afin d'inclure les données du Tableau 16. L'obtention de données expérimentales à une concentration plus élevée impliquerait l'utilisation d'acide nitrique fumant, ce qui est évité en raison de sa nocivité.

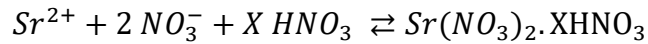
#### II.2.4.2. Phénomène de co-précipitation du calcium

La co-précipitation du calcium a été mise en évidence dans des travaux précédents [117, 131] et a été confirmée par nos expériences. Dans le cadre de l'utilisation de programmes d'ajustement polyvalents, la question se pose d'essayer de modéliser la précipitation par une approche empirique (en plus de celle utilisée pour la dissociation du  $\text{HNO}_3$ ), l'entraînement ne pouvant être décrit par un ensemble d'équilibres chimiques. Afin de comparer les performances sur des bases communes, et en accord avec l'étude Phreeqc<sup>®</sup>, il a été décidé de ne pas modéliser du tout la co-précipitation du calcium.

#### II.2.4.3. Données de précipitation du Sr

Avant tout ajustement, il convient de vérifier la philosophie générale de ce modèle hybride, mêlant empirisme pour la dissociation du  $\text{HNO}_3$  et description par les équilibres chimiques pour les interactions des ions nitrate et Sr, et de fixer les hypothèses de base du modèle. Premièrement, en considérant les traces de Sr impliquées dans nos expériences et la très grande concentration initiale de  $\text{HNO}_3$ , la force ionique sera supposée égale aux concentrations de  $\text{NO}_3^-$  calculées avec l'Équation 9. Les concentrations de  $\text{H}^+$  et de  $\text{NO}_3^-$  seront considérées comme égales l'une à l'autre. Ces deux hypothèses découlent de la non prise en compte de la concentration de toutes les espèces nitrato-Sr dans ces calculs, ce qui est une hypothèse raisonnable.

Deuxièmement, la complexation et la précipitation du Sr avec les nitrates sont décrites chimiquement selon l'Équilibre 4 et l'Équilibre 5 précédents, plus le suivant :



*Équilibre 6*

où X est un nombre entier positif car la stœchiométrie de l'adduit et sa nature (un ou plusieurs adduits) ne sont pas confirmées.

Les constantes thermodynamiques de précipitation s'écrivent comme suit :

$$K^\circ_{Sr(NO_3)_2} = (Sr^{2+})(NO_3^-)^2$$

*Équation 10*

$$K^\circ_{Sr\text{-adduct}} = (Sr^{2+})(NO_3^-)^2(HNO_3)^X$$

*Équation 11*

où les parenthèses représentent les activités des espèces.

Il est évident d'après l'Équation 10 et l'Équation 11 que  $K^\circ_{Sr\text{-adduct}} = K^\circ_{Sr(NO_3)_2}(HNO_3)^X$ . On peut aussi noter que l'ensemble des données expérimentales du chapitre précédent ne fait pas la distinction entre les deux types de précipités de Sr, car seule la concentration globale de Sr(II) dans le surnageant a été mesurée.

La méthode de résolution mathématique est résumée ci-dessous. Le bilan de masse pour le Sr est écrit :

$$[Sr^{2+}] + [Sr(NO_3)^+] + [Sr(NO_3)_2] + [Sr(NO_3)_2 \cdot XHNO_3] = [Sr]_{init}$$

*Équation 12*

Où [A] est la concentration de l'espèce A et  $[Sr]_{init}$  est la concentration initiale de Sr dans l'échantillon. Bien que ce ne soit pas un usage courant, la concentration des espèces solides est définie comme leur nombre de moles divisé par le volume de l'échantillon.

La loi d'action de masse pour le complexe Sr-mono nitrato s'écrit :



$$K^{\circ}_{SrNO_3+} = \frac{(Sr(NO_3^+))}{(Sr^{2+})(NO_3^-)}$$

Équation 13

Ensuite, dans le cas d'une précipitation de Sr, on déduit :

$$[Sr(II)] = \frac{K^{\circ}_{Sr(NO_3)_2}}{[NO_3^-]^2} \frac{1}{\gamma_{Sr}\gamma_{NO_3-}^2} + \frac{K^{\circ}_{Sr(NO_3)+}K^{\circ}_{Sr(NO_3)_2}}{[NO_3^-]} \frac{1}{\gamma_{Sr(NO_3)+}\gamma_{NO_3-}}$$

Équation 14

Où  $[Sr(II)]$  est la concentration totale de Sr(II) dans le surnageant. Dans cette dernière équation, les paramètres à ajuster sont les constantes d'équilibre thermodynamique, plus les différents paramètres présents dans les expressions des coefficients d'activité. Ainsi, l'ajustement des paramètres est obtenu en comparant les valeurs expérimentales de  $[Sr(II)]$  à celles calculées. La constante d'équilibre thermodynamique de l'adduit ( $K^{\circ}_{Sr\text{-adduit}}$ ) n'est pas directement obtenue avec l'ajustement. Par conséquent, la stœchiométrie de l'adduit n'est pas essentielle à définir dans ce cas. Si les données expérimentales pouvaient confirmer une stœchiométrie, il serait intéressant de calculer le  $K^{\circ}_{Sr\text{-adduit}}$  à partir du  $K^{\circ}_{Sr(NO_3)_2}$  déterminé avec l'ajustement pour obtenir plus de connaissances sur le précipité. Cependant, l'instabilité des adduits complique la collecte des données expérimentales. Toutefois, il serait possible, dans la situation actuelle, d'obtenir une constante de formation comprenant tous les adduits. De plus, en introduisant la participation de l'espèce  $HNO_3$ , la présence de ces adduits permet de comprendre la précipitation du Sr(II) dans l'acide nitrique à des concentrations en dessus de 10 M alors qu'elle ne se déroule pas en dessous de 10 M pour des concentrations en  $NO_3^-$  et  $H^+$  égales selon la dissociation de l'acide nitrique (Figure 49).

Comme déjà mentionné, la valeur de B a été fixée à 1. Il faut garder à l'esprit qu'il n'y a pas un seul meilleur ajustement, car en changeant B et en ajustant les valeurs de  $a_i$  de façon à garder les produits  $Ba_i$  constants, un nombre infini de meilleurs ajustements peut être obtenu. Un ensemble possible de paramètres est listé dans le Tableau 18 et les résultats sont présentés dans la Figure 51, où la concentration totale de Sr(II) du surnageant a été calculée et tracée en fonction des valeurs expérimentales. Le  $\chi^2$  obtenu avec ce modèle est 45,76.

Les valeurs de  $K^{\circ}_{\text{SrNO}_3^+}$  et  $K^{\circ}_{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2}$  obtenues avec le modèle MINUIT-mix (respectivement  $0,756 \text{ M}^{-1}$  et  $1,44 \times 10^8 \text{ M}^3$ ) ne correspondent pas aux valeurs trouvées dans la littérature ( $6,4 \text{ M}^{-1}$  et  $0,4 \text{ M}^3$ ) [228]. Comme les constantes du modèle MINUIT-mix sont calculées à partir d'un modèle basé sur des équations thermodynamiques et expérimentales, les divergences avec la littérature sont prévisibles.

Tableau 18 : Paramètres utilisés pour le modèle de Minuit-mix avec leurs valeurs. \* indique les paramètres fixes

Paramètre	MINUIT Sr précipitation
$K^{\circ}_{\text{SrNO}_3^+} [\text{M}^{-1}]$	0,756
$K^{\circ}_{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2} [\text{M}^3]$	$1,44 \times 10^8$
A [ $\text{M}^{-1/2}$ ]	-14,2
B [ $\text{M}^{-1/2} \cdot \text{Å}^{-1}$ ]	1*
$\dot{B} [\text{M}^{-1}]$	-2,84
$\dot{a}_{\text{NO}_3^-} [\text{Å}]$	0,3*
$\dot{a}_{\text{Sr}} [\text{Å}]$	0,5*
$\dot{a}_{\text{SrNO}_3^+} [\text{Å}]$	0,41*

Des expériences ont prouvé le phénomène de co-précipitation du Ca avec le Sr dans l'acide nitrique concentré et la présence d'adduits d' $\text{HNO}_3$  lors de la précipitation du  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ .

En utilisant le programme Minuit-mix qui a permis de contourner le problème lié à la force ionique élevée et au comportement particulier de l' $\text{HNO}_3$ , un modèle simulant la précipitation du Sr dans l'acide nitrique a été obtenu pour un domaine expérimental donné.

### II.3. Comparaison des méthodologies : DoE et modélisation de la spéciation

Les simulations obtenues avec le modèle des DoE et le modèle Minuit-mix sont comparées sur la Figure 51. Les valeurs intermédiaires sont moins fiables car leurs déviations expérimentales sont plus importantes. Comme elles sont à la limite de la précipitation, de légères variations au cours de l'expérience pourraient avoir une plus grande influence sur le résultat, par exemple le temps d'attente avant la centrifugation (normalement autour de 20 min). Cela signifie que des incertitudes plus élevées (que les 10 % pour les données proches de 0 % et 100 % de précipité de Sr) doivent être considérées sur les points intermédiaires. Cependant, pour le procédé, le véritable intérêt est de déterminer à quelle concentration d'acide nitrique le rendement approche 100 % et le modèle Minuit-mix reproduit avec succès les données expérimentales dans cette gamme.

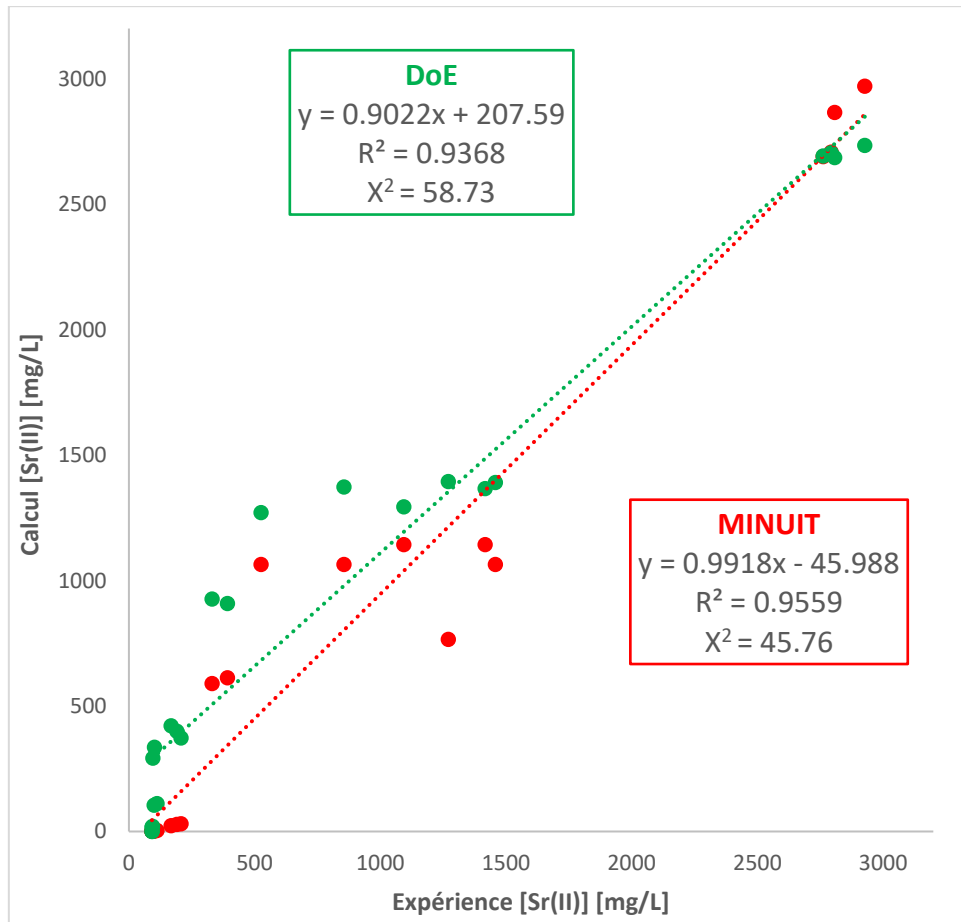


Figure 51 : Corrélation entre les valeurs calculées et expérimentales pour le modèle MINUIT-mix et le modèle DoE <sup>[183]</sup>

Les différentes méthodes de simulation, DoE, Phreeqc<sup>®</sup>, Minuit-Phreeqc<sup>®</sup> et Minuit-mix peuvent être comparées car elles ont été utilisées pour le même processus. A l'exception de Phreeqc<sup>®</sup>, toutes les méthodes ont nécessité des résultats expérimentaux pour l'ajustement des paramètres ou des coefficients. Minuit-Phreeqc<sup>®</sup>, comme Phreeqc<sup>®</sup>, n'a pas pu calculer de précipitations. Pour l'approche DoE, le jeu de données utilisé pour l'étude complète du processus est plus important que celui présenté dans le Tableau 16 relatif aux informations supplémentaires acquises. En effet, avant de se concentrer sur les deux paramètres d'influence, des expériences préalables ont dû être réalisées pour les études de sélection des paramètres. En revanche, la méthode Minuit-mix a utilisé le jeu de données de Ruas et al. pour la dissociation de l'acide nitrique. Même avec ces différences, l'ajustement des coefficients des modèles finaux a été réalisé avec l'ensemble de données présenté dans le Tableau 16.

Contrairement à Phreeqc<sup>®</sup> et Minuit-Phreeqc<sup>®</sup>, le modèle Minuit-mix est capable de simuler la précipitation observée expérimentalement. Comme présenté dans la Figure 51, le modèle Minuit-mix a reproduit avec succès les valeurs faibles et élevées de [Sr(II)], correspondant à une grande quantité de précipité (environ 200 mg qui représente presque 100 % du précipité de Sr initial) et l'absence de précipitation, respectivement. Par rapport aux deux méthodes citées utilisant Phreeqc<sup>®</sup>, la principale différence est l'introduction de l'expression polynomiale pour calculer la dissociation du HNO<sub>3</sub>. Le comportement particulier de l'acide nitrique est la cause de l'incapacité à simuler la précipitation avec des méthodes purement de modélisation de la spéciation.

Comparé au résultat du modèle DoE ( $R^2 = 0,9368$  et  $\chi^2 = 58,73$ ), la corrélation entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales pour Minuit-mix est améliorée avec un  $R^2$  de 0,9559, un  $\chi^2$  de 45,76 et une pente plus proche de la valeur attendue de 1 dans le cas d'un ajustement parfait. Avec une meilleure compréhension chimique du processus et une meilleure corrélation avec l'expérience, le modèle Minuit-mix est une amélioration par rapport à l'approche DoE pour la précipitation du Sr. Cependant, l'approche DoE garde un avantage car elle est capable de déterminer un modèle pour la précipitation du Ca en fonction des paramètres étudiés. Comme les deux modèles ont été déterminés à partir de données expérimentales, ils sont tous deux limités au domaine expérimental des données.

#### II.4. Conclusions des études sur la précipitation du Sr et du Ca dans l'acide nitrique

A l'issue des études réalisées, on peut conclure que la purification du Sr basée sur l'acide nitrique constitue toujours une méthode de choix pour caractériser le  $^{90}\text{Sr}$  dans les déchets nucléaires. Deux approches ont été mises en œuvre pour améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu : l'approche DoE et la modélisation de la spéciation.

Pour l'approche DoE, le plan de criblage selon Plackett-Burman et le plan d'optimisation selon Box-Behnken relatif à la modélisation de la surface de réponses ont été utilisés pour optimiser la séparation du Sr et du Ca. Le plan de Plackett-Burman a permis de déterminer les paramètres influençant la précipitation : la concentration en acide nitrique et le volume total de la solution. Ensuite, le plan de Box-Behnken a permis de trouver leurs valeurs optimales qui étaient de 63 % pour la concentration en acide nitrique et de 26 mL pour le volume total de la solution. Cette méthodologie a prouvé son efficacité en déterminant des modèles fiables avec un nombre limité d'expériences par rapport aux méthodes habituelles d'optimisation pas à pas. Par conséquent, l'approche DoE apparaît comme une voie prometteuse pour l'optimisation des méthodes radiochimiques.

Les différentes expériences ont montré que la méthode optimisée est particulièrement fiable pour éliminer le Ca, qui est d'un intérêt primordial pour analyser le  $^{90}\text{Sr}$  dans les bétons. Son application à des échantillons de déchets radioactifs a prouvé son efficacité : aucun biais n'a été observé par rapport à la méthode standard du laboratoire basée sur l'acide nitrique fumant et un rendement similaire de récupération du Sr a été obtenu pour les effluents, concentrats et bétons radioactifs.

La modélisation basée sur la spéciation s'est avérée utile pour mieux comprendre les séparations radiochimiques. La précipitation dans l'acide nitrique est souvent mise en œuvre pour isoler le Sr du Ca lors l'analyse du  $^{90}\text{Sr}$  dans les déchets radioactifs. Cependant, peu de travaux ont porté sur une compréhension approfondie du comportement chimique du Sr dans de telles conditions. Dans cette étude, la simulation de la spéciation a été étudiée pour décrire le comportement du Sr dans l'acide nitrique. La modélisation de la précipitation du Sr dans l'acide nitrique fortement concentré a présenté des défis pour deux raisons principales : la force ionique élevée et le comportement particulier de l'acide nitrique. Le programme Phreeqc<sup>®</sup> a montré ses limites car il n'a pas été capable de calculer la dissociation de l'acide

nitrique telle que mesurée par Ruas et ses collègues. Pour surmonter ce problème, la routine Minuit a été préférée car elle est capable d'ajuster les paramètres du modèle chimique du processus et d'introduire la dissociation de l'acide nitrique comme une expression polynomiale dépendant de la concentration initiale d'acide nitrique déterminée par les données expérimentales de Ruas et de ses collaborateurs. Cette option de Minuit-mix a fait ses preuves puisque les résultats de notre calcul correspondent plutôt bien aux valeurs expérimentales. De plus, elle a confirmé la fiabilité de l'ensemble des données obtenues par Ruas et al. Pour améliorer ce modèle Minuit-mix, la proportion d'adduit,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HNO}_3$ , pourrait être introduite dans le calcul. Un nouveau jeu de données expérimentales devrait alors être acquis et pour chaque point, la proportion d'adduit devrait être mesurée.

Par rapport aux modèles obtenus avec l'approche DoE, les résultats obtenus par modélisation de la spéciation ont été améliorés en termes de corrélation avec les valeurs expérimentales. Les limites restent les mêmes pour les deux modèles car leur validité est limitée au domaine expérimental de l'ensemble de données utilisé. En considérant la compréhension chimique du processus, pour la précipitation du Sr, le modèle Minuit-mix est avantageux. Si le Ca est pris en considération, l'option Minuit-mix n'est pas adaptée car il a été prouvé dans cette étude que la précipitation du Ca est due à son entraînement. Aussi, aucun modèle basé sur la loi d'action de masse et les équations du bilan de masse ne serait capable de calculer ce phénomène. Au contraire, la méthode DoE, qui repose uniquement sur des valeurs expérimentales, est capable de représenter ce phénomène à condition que le processus soit robuste, répétable et que les paramètres d'influence soient correctement identifiés.

La possibilité de simuler un processus dans un milieu fortement concentré ouvre la perspective d'utiliser ces deux approches pour d'autres études radiochimiques, par exemple pour améliorer la méthode radiochimique  $^{107}\text{Pd}$  dans laquelle des acides nitrique et chlorhydrique fortement concentrés sont utilisés pour isoler le palladium de ses interférents.



# Chapitre III

Optimisation de la méthode  
avec résine d'extraction  
chromatographique Sr<sup>®</sup>





### III. Optimisation de la méthode avec résine d'extraction chromatographique Sr<sup>®</sup>

Comme précisé dans le paragraphe I.6.4, les méthodes utilisant la résine Sr<sup>®</sup> sont actuellement les plus courantes pour la séparation du <sup>90</sup>Sr dans différentes matrices. La sélectivité de la résine, l'absence d'utilisation de produit présentant un danger élevé pour la séparation et la facilité d'utilisation en font en effet une technique de choix. Cependant, étant donnée la complexité des échantillons, surtout des déchets et effluents radioactifs, il est nécessaire de réaliser des prétraitements avant la séparation sur résine Sr<sup>®</sup>.

#### III.1. Méthode et problématiques

Au LASE, en complément de la méthode de séparation par précipitations successives avec l'acide nitrique fumant, une méthode de séparation du <sup>90</sup>Sr a été développée avec la résine Sr<sup>®</sup> il y a une dizaine d'années <sup>[184]</sup>, en particulier pour la purification d'échantillons présentant des quantités significatives en Ca, Ba ou <sup>89</sup>Sr (Figure 52). Le mode opératoire sur la résine Sr<sup>®</sup> a été optimisé sur la base des facteurs de rétention donnés sur la Figure 28.

En premier lieu, 2 mg de Sr stable sont ajoutés à la solution d'échantillon (effluent brut ou solution de minéralisation). Selon le protocole <sup>[184]</sup>, l'échantillon doit être en milieu acide nitrique 8 M. Si ce n'est pas le cas (par exemple, dans le cas de minéralisation de bétons en milieu HNO<sub>3</sub>/HCl avec HF ou non), il faut ajouter une étape préalable d'évaporation à sec et de récupération de l'échantillon dans un milieu HNO<sub>3</sub> 8 M. Ensuite, l'équivalent d'1 mg de Fe(III) est ajouté sous forme d'une solution aqueuse de nitrate de fer avant d'ajouter 1 mL d'ammoniaque concentré pour précipiter les métaux hydrolysables, les lanthanides et les éléments transuraniens. Une centrifugation de 10 min à 3500 rpm permet d'éliminer le précipité et de récupérer le surnageant qui contient, entre autres, le Sr. Quelques millilitres d'une solution aqueuse saturée en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sont ajoutés au surnageant et le mélange est chauffé sur une plaque jusqu'à l'apparition d'un précipité contenant notamment le SrCO<sub>3</sub>. A cette étape, les métaux alcalins et les composés anioniques, autre que les carbonates, restent dans le surnageant et sont éliminés par filtration sur un filtre seringue Millex<sup>®</sup> <sup>[18]</sup>. 10 mL de solution d'acide nitrique 6 M sont ensuite ajoutés sur le filtre pour dissoudre le précipité de carbonates. La solution est déposée sur une colonne contenant la résine Sr<sup>®</sup> préalablement

conditionnée avec de l'acide nitrique 6 M. A cette étape, le Sr est retenu sur la résine. 20 mL de HNO<sub>3</sub> 4 M sont ensuite utilisés pour laver la résine et éliminer les interférents restants, comme le Ca et le Ba. A noter que l'Y est éliminé lors de l'étape de précipitation ammoniacale mais également à cette étape de lavage de la résine. Ainsi, le temps 0 considéré pour la recroissance de l'Y est fixé à cette dernière étape. Enfin, le Sr est élué avec 20 mL d'acide nitrique 0,02 M. L'éluat récupéré dans un bécher est évaporé à sec et redissous dans 15 mL d'acide nitrique 0,02 M. Cette étape d'évaporation permet l'élimination complète des composés volatils tels que le <sup>3</sup>H. 5 mL de cette solution sont prélevés et introduits dans un flacon de scintillation liquide. 15 mL de liquide scintillant UltimaGold LLT® sont ensuite ajoutés pour mesurer l'activité du <sup>90</sup>Sr par scintillation liquide. Quelques µL de la solution finale dans l'acide nitrique 0,02 M sont également prélevés pour la détermination du rendement par la mesure du Sr stable par ICP-AES. Dans cette méthode, le Sr stable a deux rôles : traceur car il sert à déterminer le rendement de séparation pour la correction de la mesure d'activité et entraîneur car il a le rôle d'auxiliaire lors de la précipitation des carbonates.

Cette méthode est une alternative à la méthode présentée dans la norme française M60-316 [157] et au protocole développé initialement par Eichrom [138].

Le laboratoire rencontre régulièrement des problèmes avec la mise en œuvre de cette méthode pour certains échantillons, par exemple des métaux ou des bétons minéralisés : une perte significative du Sr peut être observée et se traduit par des rendements de récupération extrêmement bas (6-8 %) ou presque nuls (<1 %). En pratique, il est difficile de savoir à quelle étape le Sr est perdu et quelle matrice ou quel composé induit le problème. C'est pourquoi une étude plus approfondie de chaque étape a été entreprise afin de déterminer l'origine de la perte du Sr et de résoudre ce problème.

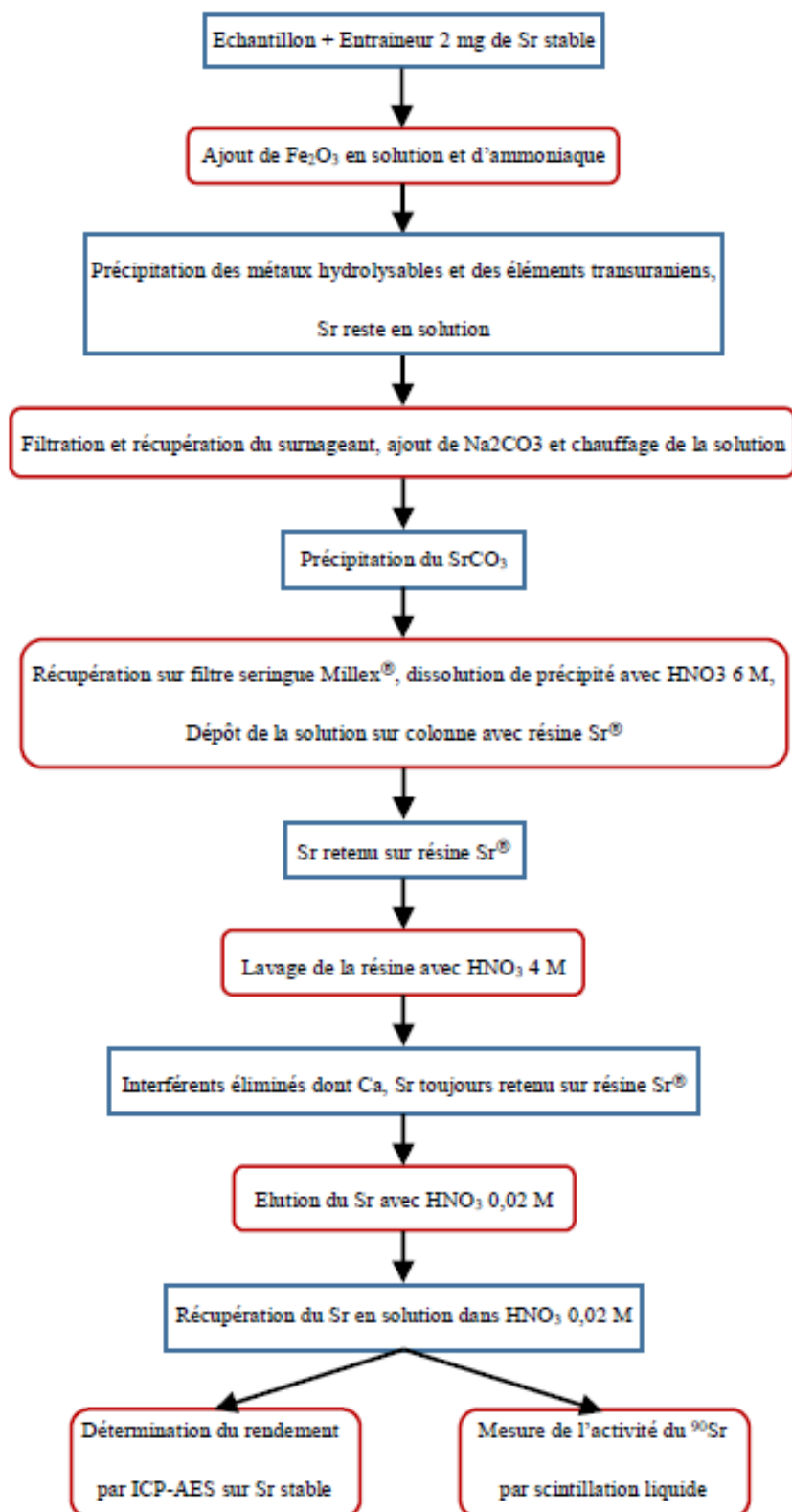


Figure 52 : Méthode standard du LASE de séparation sur résine Sr<sup>®</sup> pour mesurer l'activité du <sup>90</sup>Sr dans les déchets et effluents radioactifs <sup>[184]</sup>

### III.2. Identifications de la source de la perte du Sr

Différentes hypothèses ont été émises quant à la source de la perte du Sr selon les observations expérimentales et les connaissances théoriques du mode opératoire :

- Un co-entraînement du Sr avec le précipité de fer lors de la précipitation ammoniacale ;
- Un problème lors de la précipitation des carbonates tel que l'initiation de la précipitation ;
- Une perte du Sr lors de la séparation sur résine Sr<sup>®</sup> pouvant être due à une saturation de la résine ou à une perte d'efficacité en raison de la présence de certains interférents présents en trop grande quantité, tels que les sels de nitrate (Figure 29).

Chacune de ces hypothèses a été étudiée en prenant en compte la composition des échantillons problématiques. En effet, les échantillons complexes (entre autres, les bétons et les métaux minéralisés) contenaient après minéralisation les éléments suivants en commun et en quantité significative (>1 mg dans la prise d'essai) : Al, Ca, Fe, Si, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> et F<sup>-</sup>. Les anions présents sont dus à la minéralisation avec HNO<sub>3</sub>, HCl et souvent HF (surtout pour les bétons).

#### III.2.1. Perte du Sr lors du prétraitement avant la séparation sur résine Sr<sup>®</sup>

Pour évaluer la perte éventuelle du Sr lors des étapes de précipitation, il a fallu en premier lieu déterminer le rendement du Sr à chaque étape du prétraitement. Si une perte est constatée, la cause devra être déterminée. Etant donné le succès obtenu avec les DoE dans le chapitre précédent pour la méthode par précipitations successives avec l'acide nitrique, celle-ci a été appliquée à cette nouvelle problématique.

#### III.2.2. Matériel et réactifs

Pour évaluer la perte du Sr lors de la précipitation ammoniacale, des échantillons synthétiques ont été préparés à partir de solutions standards certifiées de Sr (cette solution a également été utilisée comme entraîneur de Sr pour la précipitation et comme traceur pour la détermination du rendement), d'Ag, de Ba, de Co, de K, de Li, de Mn, de Pb, de Si (SPEX, Certiprep) et de F<sup>-</sup> (SCP) ainsi que du sel tétrahydraté Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (Fisher Chemical) et du

sel nonahydraté  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Merck). L'eau utilisée pour les expériences était de qualité ultra-pure provenant d'un système de purification Milli-Q (Millipore, France).

A l'instar du précédent chapitre, l'entraîneur mis en œuvre pour la précipitation du Fe était une solution de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  à 18 g/L. L'ammoniaque utilisée était une solution à 28 % (VWR). La solution saturée en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a été réalisée à partir du sel anhydre de Sigma Aldrich. Les mesures par ICP-AES ont été réalisées selon le même protocole que celui relatif à l'étude de la méthode par précipitations successives avec l'acide nitrique (voir II.1.2.1 Réactifs et équipements).

Pour l'approche basée sur les DoE, la détermination des plans d'expériences et l'analyse de régression des données expérimentales ont été réalisées avec le logiciel NemrodW® [192].

### III.2.3. Tests préalables et DoE

La première étape de l'étude préliminaire se concentre sur le prétraitement (avant dépôt sur résine Sr®) et, s'il y a des pertes en Sr lors de ces étapes, l'identification de la ou des causes.

Ainsi, un échantillon synthétique contenant des éléments représentatifs qui se retrouvent dans des échantillons réels a été préparé. Pour cela, 2 mg de Sr ont été ajoutés comme traceur et entraîneur alors que 1 mg des autres éléments a été ajouté comme contaminants comprenant :

- Des alcalino-terreux : le Ba et le Ca ;
- Des alcalins : le K et le Li (à noter que le Na n'a pas été introduit dans l'échantillon initial car lors de l'étape de précipitation des carbonates, il est ajouté en excès en sachant que le réactif est une solution aqueuse saturée en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ;
- Des métaux de transition et des métalloïdes : l'Ag, l'Al, le Co, le Mn, le Pb et le Si (à noter que le Fe n'a pas été choisi car il est ajouté en tant qu'entraîneur lors de la précipitation en milieu ammoniacal).

Le Ba et le Ca ont été choisis car ce sont les homologues chimiques du Sr et de plus, le Ca est un constituant particulièrement abondant dans les bétons. Le K est un contaminant couramment rencontré dans les effluents et il peut diminuer la capacité de rétention de la résine Sr® comme présenté sur la Figure 29, tout comme le Na. Le Li n'est pas *a priori* présenté comme problématique : il est moins présent dans les échantillons que ces homologues mais

comme il s'agit d'un autre alcalin, il a été intégré dans l'étude. L'Al et le Si sont des contaminants courants dans les déchets, particulièrement dans les bétons dont ils sont les composants principaux avec le Ca. Même si le Pb n'est pas un élément présent en grande quantité dans les échantillons, il a été intégré dès le début de l'étude car il est fortement retenu sur la résine Sr®. L'Ag, le Co et le Mn ont été choisis arbitrairement parmi les métaux de transition pour vérifier l'efficacité de la précipitation en milieu ammoniacal.

Une fois préparée en milieu aqueux, la solution d'échantillon synthétique a été évaporée à sec puis récupérée dans 2 mL d'acide nitrique 8 M. Une analyse par ICP-AES a été réalisée sur cette solution pour vérifier la récupération quantitative du Sr. Des tests ont également été effectués en utilisant de l'eau et de l'acide nitrique 1 M pour l'étape de récupération après évaporation. Ensuite, 0,5 mL de solution d'entraîneur de Fe correspondant à 1 mg de Fe(III) est ajouté à la solution d'échantillon synthétique dans un flacon de centrifugation ainsi que 2 mL d'ammoniaque concentré à 28 %. La précipitation est immédiate et une fois le flacon refroidi, le précipité et le surnageant sont séparés par centrifugation. La composition du surnageant est analysée par ICP-AES pour déterminer le comportement du Sr. Quelques millilitres (ici 2 mL) d'une solution aqueuse saturée en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sont ensuite ajoutés au surnageant récupéré. Cette solution est chauffée jusqu'à l'apparition d'un précipité blanc. Une fois refroidi, le mélange est filtré sur un filtre seringue Millex® permettant de récupérer le précipité. Enfin, le précipité est redissous dans l'acide nitrique 6 M et la composition de la solution résultante est déterminée par ICP-AES. L'expérience a été réalisée trois fois.

Cette étude a mis en évidence une perte globale de 35 % du Sr qui ne correspond pas à la perte presque totale du Sr lors de la purification de certains échantillons réels. Cependant, la perte observée est tout de même significative. Ainsi, une étude plus approfondie utilisant les DoE a été menée pour identifier les paramètres influençant la récupération du Sr en fin de prétraitement (réponse notée  $\eta_{Sr}$ ).

Sur la base du retour d'expériences du laboratoire, des paramètres potentiellement influents ont été sélectionnés.

Le premier paramètre est la concentration en HNO<sub>3</sub> pour la récupération de l'échantillon après évaporation à sec en début de procédé (C<sub>HNO3</sub>). En effet, il a été établi que le Sr était totalement récupéré avec l'eau, HNO<sub>3</sub> 1 M ou HNO<sub>3</sub> 8 M mais cela implique un pH initial

différent avant l'ajout d'un volume fixe d'ammoniaque. Le pH initial lors de la précipitation peut donc varier et exercer une influence sur la précipitation.

Les deuxième et troisième paramètres sont liés à l'étape de précipitation des carbonates et correspondent au volume de solution aqueuse saturée en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (V<sub>Na2CO3</sub>) ainsi qu'aux conditions de chauffage car ces paramètres ne sont pas clairement définis dans le protocole. Il est donc intéressant de tester leur influence.

Enfin, les quatre derniers paramètres étudiés concernent la composition de l'échantillon. Les éléments choisis sont le Ca (m<sub>Ca</sub>), le Si (m<sub>Si</sub>) et l'Al (m<sub>Al</sub>) qui sont présents en grande quantité dans les bétons. Les fluorures (m<sub>F-</sub>) sont également pris en compte car le composé SrF<sub>2</sub> est connu comme peu soluble en milieu aqueux [229]. Des niveaux ont été définis pour chacun des paramètres et un plan expérimental selon Plackett-Burman a été mis en place (Tableau 19).

Tableau 19 : Plan expérimental de Plackett-Burman pour identifier les paramètres influençant le rendement en Sr (η<sub>Sr</sub>) obtenu après le prétraitement avant la séparation sur résine Sr® (plan de criblage). Les incertitudes sur la réponse (déterminée à partir d'analyses par ICP-AES) sont de 10 % à k=2

Facteur	CHNO <sub>3</sub> [M]		V <sub>Na2CO3</sub> [mL]		Chauffage		m <sub>F-</sub> [mg]		m <sub>Ca</sub> [mg]		m <sub>Si</sub> [mg]		m <sub>Al</sub> [mg]		Réponse
	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	η <sub>Sr</sub> [%]
Niveaux	1	8	1	3	0*	1*	0	10	0	15	0	5	0	5	
Essai	X <sub>1</sub>		X <sub>2</sub>		X <sub>3</sub>		X <sub>4</sub>		X <sub>5</sub>		X <sub>6</sub>		X <sub>7</sub>		Y <sub>1</sub>
1	8		3		1		0		15		0		0		69
2	1		3		1		10		0		5		0		25
3	1		1		1		10		15		0		5		56
4	8		1		0		10		15		5		0		<1
5	1		3		0		0		15		5		5		17
6	8		1		1		0		0		5		5		2
7	8		3		0		10		0		0		5		2
8	1		1		0		0		0		0		0		81

\*Pour le chauffage : 0 = 100°C pendant 20 min ; 1 = 150°C pendant 5 min



Les masses de Si, Al et F<sup>-</sup> ont été identifiées en tant que paramètres influents, comme la concentration d'acide nitrique pour la récupération de l'échantillon avant évaporation. Afin de faciliter l'étude et pour se concentrer sur la composition de l'échantillon, ce dernier paramètre a été fixé à 1 M, son niveau -1 en unité centrée réduite qui maximise la réponse selon le modèle obtenu. Afin de déterminer la présence d'interactions entre les paramètres influents, un plan factoriel complet à 3 facteurs a été mis en œuvre avec m<sub>F-</sub>, m<sub>Si</sub>, m<sub>Al</sub> (Tableau 20). Les facteurs déterminés comme non-influents ont été fixés à 1 mL pour V<sub>Na2CO3</sub>, un chauffage de 5 min à 150°C et 15 mg de Ca.

Tableau 20 : Plan factoriel complet pour identifier les interactions entre les facteurs étudiés. Les incertitudes sur la réponse (déterminée à partir d'analyses par ICP-AES) sont de 10 % à k=2

Facteur	m <sub>F-</sub> [mg]		m <sub>Si</sub> [mg]		m <sub>Al</sub> [mg]		Réponse
	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	η <sub>Sr</sub> [%]
Niveaux	0	10	0	5	0	5	
Essai	X <sub>1</sub>		X <sub>2</sub>		X <sub>3</sub>		Y <sub>1</sub>
1	10		0		0		69
2	0		5		0		25
3	10		0		5		56
4	0		5		0		< 1
5	10		5		5		17
6	0		5		5		2
7	10		0		5		2
8	0		0		0		81

Le plan factoriel complet a permis de démontrer la faible influence des interactions entre les facteurs. Ainsi, afin de déterminer les masses de F<sup>-</sup>, Si et Al à ne pas dépasser pour obtenir un rendement en Sr acceptable, un plan d'optimisation composite a été réalisé (Tableau 21). Il peut permettre de déterminer les surfaces de réponses relatives au rendement de Sr en fonction des trois facteurs considérés, m<sub>F-</sub>, m<sub>Si</sub> et m<sub>Al</sub>.

Tableau 21 : Plan d'optimisation composite pour déterminer la surface de réponse du rendement de Sr ( $\eta_{Sr}$ ) en fonction des 3 paramètres  $m_{F-}$ ,  $m_{Si}$  et  $m_{Al}$ . Les incertitudes sur la réponse (déterminée à partir d'analyses par ICP-AES) sont de 10 % à  $k=2$

Facteur	$m_{F-}$ [mg]		$m_{Si}$ [mg]		$m_{Al}$ [mg]		Réponse
	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	$\eta_{Sr}$ [%]
Intervalle	0	10	0	5	0	5	
Essai	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_1$			
1	0	0	0	75			
2	0	0	5	53			
3	0	5	0	56			
4	0	5	5	10			
5	10	0	0	67			
6	10	0	5	13			
7	10	5	0	29			
8	10	5	5	1			
9	5	2,5	0	50			
10	5	2,5	5	1			
11	5	0	2,5	1			
12	5	5	2,5	3			
13	0	2,5	2,5	<1			
14	10	2,5	2,5	<1			
15	5	2,5	2,5	2			

### III.2.4. Résultats et discussions

Le suivi de la composition de la solution d'échantillon synthétique après chaque étape du prétraitement a été effectué afin d'obtenir davantage d'informations sur la perte de Sr et sur l'efficacité des étapes de purification avant la séparation sur la résine Sr<sup>®</sup>. Les rendements cumulés obtenus à chaque étape pour le Sr et les 10 contaminants sélectionnés sont présentés sur la Figure 53.

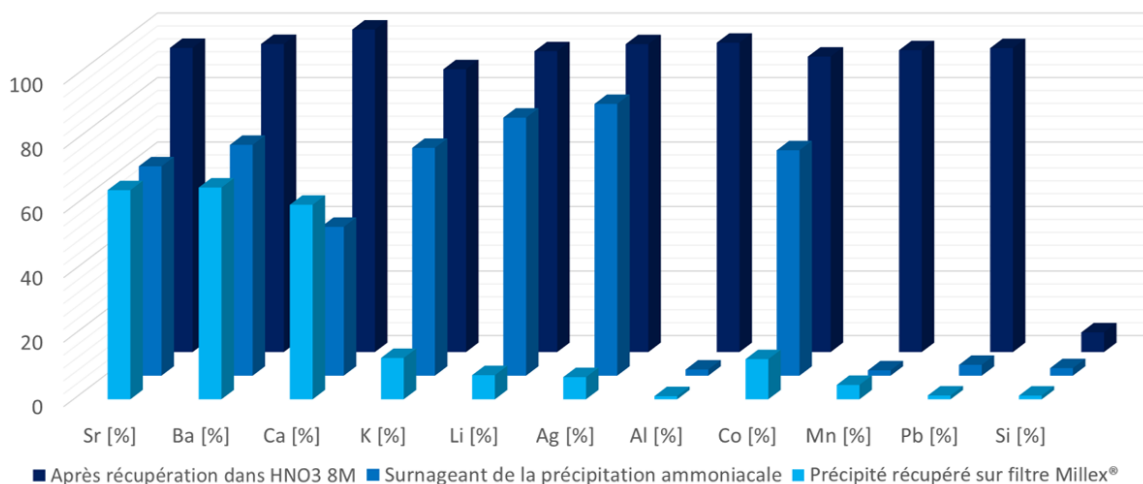


Figure 53 : Rendement cumulé en Sr après chaque étape du prétraitement et suivi de l'élimination de 10 contaminants, les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont de 10 % à  $k = 2$

Le rendement en Sr à l'issue des 3 étapes de prétraitement est de  $65 \pm 5$  %, ce qui est acceptable pour un rendement de séparation complète mais ici, il peut être considéré comme faible étant donné le nombre d'étapes restantes. Il faut tout de même souligner que cette perte non négligeable de 35 % est majoritairement due à la précipitation en milieu ammoniacal (29 % à cette étape). En effet, la récupération du Sr dans HNO<sub>3</sub> 8 M est efficace (seulement 6 % de perte) et aucune perte n'a été constatée après la précipitation des carbonates.

Au niveau de l'efficacité de la séparation, comme attendu, le Ba et le Ca se comportent de façon similaire au Sr et ne sont pas séparés avant la colonne Sr® où la sélectivité de la résine doit permettre leurs éliminations (Figure 28). Pour rappel, il faut rester vigilant quant à la quantité de Ca présente dans la solution échantillon avant dépôt sur la colonne car la capacité de la résine Sr® peut être affectée au-dessus d'une concentration de  $\sim 10^{-2}$  M en Ca (Figure 29).

L'Al, le Mn et le Pb sont éliminés lors de la précipitation en milieu ammoniacal mais ce n'est pas le cas pour l'Ag et le Co. Cependant, ces derniers sont éliminés lors de la précipitation avec les carbonates. Il est important de noter que la précipitation ammoniacale est également connue pour éliminer les transuraniens comme le <sup>241</sup>Pu qui est un interférent problématique lors de la mesure du <sup>90</sup>Sr par scintillation liquide. Ce point sera rediscuté plus tard (section

III.3.3), car il n'y a pas d'éléments stables disponibles pour tester facilement la sélectivité des transuraniens.

La précipitation des carbonates remplit son rôle en permettant d'éliminer les alcalins, le K et le Li. Toutefois, un fort excès de Na dans le précipité des carbonates a été mesuré (non présenté sur le graphique) à cause de l'utilisation de la solution aqueuse saturée en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pour la précipitation. Comme pour le Ca, la présence de grande quantité de Na, supérieure à ~10<sup>-2</sup> M, peut affecter la capacité de rétention du Sr de la résine Sr® (Figure 29).

Enfin, le Si n'est pas détecté dans la solution récupérée en milieu HNO<sub>3</sub> 8 M après évaporation. Cependant, un léger trouble de la solution a été observé lors des expériences, ce qui pourrait indiquer la présence de Si sous forme insoluble. Afin d'éviter la présence de matières en suspension dans l'ICP-AES, la solution a été filtrée (sur filtre seringue Millex® avant la dilution pour l'ICP), ce qui peut expliquer l'absence de détection de Si pendant les tests. Il persiste donc un doute quant à l'élimination du Si.

Une fois que les expériences définies dans le Tableau 19 ont été réalisées, les réponses en Sr [%] (indiquées également dans le Tableau 19) ont été introduites dans le logiciel NemrodW® pour que l'analyse statistique des résultats du plan de criblage selon Plackett-Burman soit effectuée.

Pour le rendement en Sr, le modèle obtenu est décrit par la relation suivante :

$$Y_1 = 31,50 - 13,25 X_1 - 3,25 X_2 + 6,50 X_3 - 10,75 X_4 + 4,00 X_5 - 20,50 X_6 - 12,25 X_7$$

*Équation 15*

Où Y<sub>1</sub> est le rendement en Sr et les variables X<sub>i</sub> sont les facteurs en unité codée (-1 ou +1) présentés dans le Tableau 19.

Le coefficient de X<sub>6</sub> (-20,50) est relativement élevé par rapport au terme constant et par conséquent les variations de m<sub>Si</sub> ont un fort impact sur Y<sub>1</sub>. Les résultats obtenus pour le rendement en Sr lors des différentes expériences du criblage (Tableau 19) montrent une grande variabilité allant de <1 % à 81 %, confirmant ainsi un problème de mise en œuvre du procédé où le Sr peut être entièrement perdu. L'effet de chacun de ces paramètres sur le rendement en Sr est montré graphiquement sur un diagramme de Pareto (Figure 54). D'après ces résultats, les facteurs les plus influents sont la masse m<sub>Si</sub> (désignée par X<sub>6</sub>), la

concentration d'acide nitrique (désignée par  $X_1$ ), la masse  $m_{Al}$  (désignée par  $X_7$ ) et la masse  $m_{F^-}$  (désignée par  $X_4$ ). Comme les signes de leurs coefficients sont tous négatifs dans le modèle décrit par l'Équation 15, les facteurs ont les mêmes effets sur la réponse Sr [%].

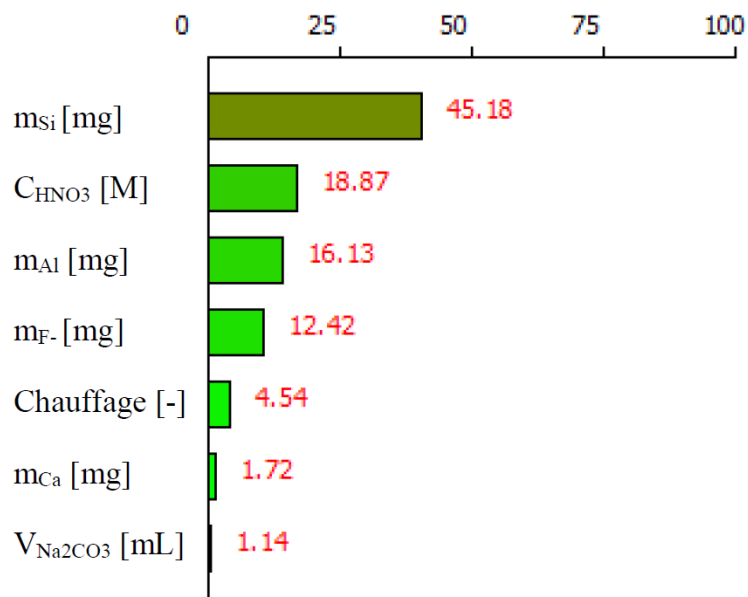


Figure 54 : Graphique de Pareto des effets individuels pour le rendement en Sr [%]

Les résultats du plan de criblage confirment les doutes émis plus haut sur l'élimination du Si lors de la récupération après évaporation de la solution d'échantillon synthétique. Il semblerait que précédemment (Figure 53) il ait été éliminé lors de la filtration avant la mesure ICP-AES et non durant le procédé. En effet, étant le paramètre le plus influent, il est peu probable qu'il soit éliminé directement à l'étape d'évaporation alors qu'il y a une perte de Sr négligeable à cette étape. Il est possible que le Si ne se dissolve pas ou que partiellement et soit récupéré sous forme de suspension. Ainsi, il pourrait avoir une influence mécanique sur la précipitation en favorisant la co-précipitation et en générant des effets d'entraînement pour le Sr. Ces dernières affirmations ne sont que des hypothèses car le plan de criblage ne permet en aucun cas de les confirmer. Une étude plus approfondie avec davantage d'essais expérimentaux serait nécessaire pour vérifier de telles hypothèses. S'il s'avérait que le Si n'est effectivement pas récupéré, les résultats du DoE seraient potentiellement erronés, ce qui est aussi une hypothèse crédible.

La concentration  $C_{HNO_3}$  est le second paramètre le plus influent même si sa variation a presque deux fois moins d'impact sur la réponse en Sr que la variation de  $m_{Si}$ . Il est difficile d'expliquer le fort impact de ce paramètre car des tests préalables avaient démontré que la récupération

du Sr était aussi efficace avec de l'eau qu'avec de l'acide nitrique 1 M et 8 M. Sa forte influence est peut-être due à la variation du pH que cela implique sur la précipitation ammoniacale ou à l'influence sur la récupération d'autres éléments.

Ensuite, les derniers paramètres ayant une influence significative (>10 % sur le diagramme de Pareto) sont les masses  $m_{Al}$  et  $m_{F^-}$ . Étant donné que l'Al est éliminé par précipitation en milieu ammoniacal, un effet d'entraînement et/ou une co-précipitation peut se produire avec le Sr. Cette hypothèse est probable, car le Sr est perdu principalement lors de l'étape par précipitation ammoniacale. Quant au  $F^-$ , il se peut que le composé  $SrF_2$  précipite lors de la précipitation en milieu ammoniacal mais cela reste une hypothèse [229].

Ce plan de criblage montre que le rendement en Sr dépend principalement des éléments présents en solution lors de la précipitation en milieu ammoniacal. Le facteur  $C_{HNO_3}$ , lui, a été fixé à 1 M qui est la valeur qui maximise le rendement en Sr, ce qui est mis en évidence par le signe du coefficient négatif (coefficient  $X_1$ , Équation 15). Malgré son effet non négligeable sur le rendement, il n'est pas lié directement à la composition de la solution d'échantillon synthétique et donc n'apporte pas d'intérêt dans l'objectif de déterminer un ou des interférents problématiques.

Le plan de criblage a donc établi l'influence négative de la présence du Si, du  $F^-$  et de l'Al dans la solution synthétique sur le rendement en Sr. Cependant, il ne met pas en évidence les potentielles interactions entre les paramètres. Dans cette optique, un plan factoriel complet à 2 niveaux a été réalisé sur les 3 paramètres :  $m_{F^-}$ ,  $m_{Si}$ ,  $m_{Al}$ . Le polynôme décrivant les effets principaux et d'interactions de ces 3 facteurs sur le rendement en Sr est le suivant :

$$Y_1 = 35,375 - 11,125 X_1 - 14,875 X_2 - 20,875 X_3 + 4,625 X_{1-2} - 0,875 X_{1-3} + 2,875 X_{2-3}$$

Équation 16

Où  $Y_1$  est le rendement en Sr et les variables  $X_i$  sont les facteurs avec les coefficients des effets principaux et  $X_{i-j}$  sont les facteurs avec les coefficients des effets d'interaction en unité codée (-1 ou +1) présentés dans le Tableau 20.

Sur la Figure 55, les coefficients sont présentés graphiquement. Le facteur de corrélation  $R^2$  a été calculé par le logiciel NemrodW® et avec un facteur de corrélation  $R^2$  égal à 0,93, la qualité du modèle est jugée satisfaisante.

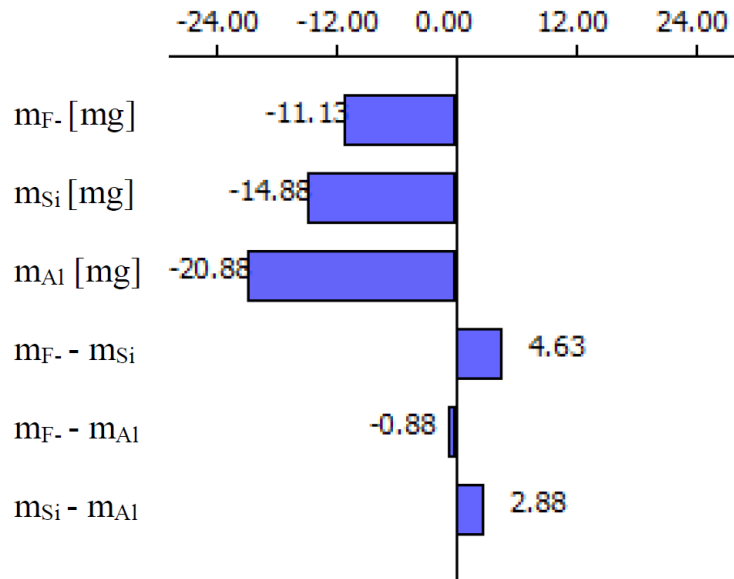


Figure 55 : Effets principaux et d'interactions sur le rendement en Sr obtenu avec un plan factoriel complet

Par rapport aux effets principaux (respectivement des coefficients de -11,13, -14,88 et -20,88 pour  $m_{F^-}$ ,  $m_{Si}$  et  $m_{Al}$ ), les effets d'interactions sont négligeables (<5). Malgré un facteur de corrélation  $R^2$  élevé, il faut noter une incohérence entre les résultats du plan de criblage et du plan factoriel complet car la masse  $m_{Si}$  était considérée comme le paramètre le plus influent (un poids de -20,5 contre un poids de 12,25 pour  $m_{Al}$ ) alors que la masse  $m_{Al}$  a le coefficient le plus élevé dans le plan factoriel complet.

Afin d'approfondir encore plus les connaissances sur l'influence de ces 3 paramètres sur le rendement en Sr, un plan d'optimisation composite a été mis en œuvre afin de déterminer les masses de Al, F<sup>-</sup> et Si à partir desquelles l'impact sur le rendement en Sr est problématique (en sachant qu'un rendement en Sr trop bas ne permet pas l'exploitation des résultats). Pour rappel, le plan d'optimisation réalisé est présenté dans le Tableau 21. A l'issue de l'exploitation des données, un facteur de corrélation  $R^2$  de 0,76 a été obtenu et des déviations allant jusqu'à 60 % par rapport au modèle ont été observées pour les points tests réalisés. Par conséquent, ces constatations ne permettent pas de valider le modèle, rendant les résultats inexploitable. L'échec de ce dernier modèle met en doute la pertinence des résultats obtenus jusque-là. Il reste peut-être des paramètres non pris en compte qui ont une influence considérable sur le procédé. De plus, fixer la paramètre  $C_{HNO_3}$  après le plan de criblage a peut-être eu un impact négatif sur les résultats de DoE.

Cependant, au vu des résultats obtenus, il est clair que les masses  $m_{F^-}$ ,  $m_{Si}$  et  $m_{Al}$  vont influencer négativement et de manière indépendante le rendement en Sr. En se basant sur les résultats précédents (Figure 53), les hypothèses les plus probables sont l'entraînement du Sr et la précipitation sous forme de  $SrF_2$ . L'utilisation de la spéciation pour l'étude du procédé comme présenté dans le chapitre précédent (section II.2) a été envisagée. La problématique de la force ionique étant similaire avec une valeur élevée (solution de  $HNO_3$  8 M et ajout d'ammoniaque concentré), il aurait fallu passer par l'option Minuit-mix qui deviendrait très complexe avec le nombre d'éléments différents à considérer en solution (entre autres, Sr, Ca, Si, Al,  $F^-$ ,  $NO_3^-$ ). Il reste donc un grand nombre d'inconnues sur ce prétraitement qui rendent le procédé non fiable, notamment l'influence de certains paramètres non pris en compte lors de cette étude. C'est pourquoi une nouvelle alternative doit être envisagée.

### III.3. Etude sur la résine Sr<sup>®</sup>

La résine Sr<sup>®</sup> est très employée depuis son développement [144, 148] et son efficacité est soulignée par le nombre important de publications faisant mention de son utilisation [18, 125, 200] et sa présence dans des méthodes de référence [134, 157, 230]. Sa sélectivité a été étudiée par Dietz et al. [231] d'où sont issues les données qui ont permis à Eichrom<sup>®</sup> [145] d'établir les graphiques présentés sur la Figure 28 et la Figure 29.

Etant donné les problèmes du prétraitement avant la séparation sur résine Sr<sup>®</sup> mis en évidence dans la section précédente III.2, il est nécessaire d'établir un nouveau prétraitement « à la méthode du LASE » (Figure 52). Pour cela, il faut établir au préalable quels éléments sont à éliminer en amont de la purification sur la résine Sr<sup>®</sup> en raison de leur mauvais facteur de décontamination sur cette résine.

En premier lieu, comme mentionné précédemment, l'effet des ions Ca, Na, K et  $NH_4^+$  a été mis en évidence par Dietz et al. [231]. Ces cations peuvent diminuer la capacité de la résine à retenir le Sr (Figure 30) en sachant que le K est le plus problématique avec une diminution de l'efficacité à partir d'une concentration de 0,01 M. Pour le Ca et le Na, l'effet est constaté à partir d'une concentration de 0,1 M. Pour  $NH_4^+$ , son influence est intermédiaire : la concentration critique est aux alentours de 0,05 M. Cela implique pour un échantillon de 10



mL des masses critiques d'environ 4 mg pour le K, d'environ 40 mg pour le Ca et le Na et de 9 mg pour NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Selon les graphiques présentés sur la Figure 28, la résine Sr<sup>®</sup> est particulièrement sélective, mis à part pour le Pu(IV) et le Np(IV) qui sont retenus de manière similaire au Sr dans un milieu HNO<sub>3</sub> 10 M et même jusqu'à HNO<sub>3</sub> 1 M pour le Pu(IV). Il est recommandé d'utiliser de l'acide oxalique dans la solution de lavage afin de les éliminer [138, 232]. Il faut également noter la forte rétention du Pb qui par contre, n'est pas élué avec le Sr.

Afin de développer un prétraitement efficace, il est donc nécessaire de comprendre le comportement des différents interférents sur la résine Sr<sup>®</sup> et leurs potentielles influences sur la rétention du Sr. En premier lieu, la capacité de rétention maximale du Sr a été évaluée. Ensuite, la rétention du Sr a été vérifiée en présence d'un fort excès de K, Ca et Na. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> n'a pas été testé car il est moins impactant que le K sur la rétention du Sr et moins commun que le Ca et le Na comme interférent. Puis, le comportement de 27 éléments a été déterminé pour vérifier la sélectivité de la résine. Un test a été réalisé sur un échantillon synthétique simple et sur un échantillon contenant du Pu pour tester l'efficacité de l'acide oxalique dans l'éluant pour son élimination. Enfin, un nouveau prétraitement avec la résine chromatographique d'extraction TRU<sup>®</sup> a été mis au point.

### III.3.1. Matériels et réactifs

Des échantillons synthétiques ont été préparés à partir de sels de nitrates Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (Fisher Chemical), NaNO<sub>3</sub> (Alfa Aesar) et KNO<sub>3</sub> (Merck). Des solutions aqueuses préparées à partir du sel anhydre Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Merck) ou des solutions de Sr certifiées (SPEX, Certiprep) ont été utilisées comme traceur pour la détermination du rendement en Sr. L'eau utilisée pour les expériences était de qualité ultra-pure provenant d'un système de purification Milli-Q (Millipore, France). Pour l'étude du comportement des 27 interférents sur la résine Sr<sup>®</sup>, la solution de contrôle de qualité QC28 (SPEX, Certiprep, cf. composition en Annexe 1, Tableau A1) a été diluée et utilisée comme échantillon synthétique. Pour la mesure de la recroissance de l'<sup>90</sup>Y, une source de <sup>90</sup>Sr + <sup>90</sup>Y issue de la dilution d'une source mère (CERCA) a été utilisée avec une activité de 32,6 Bq/g.

La résine Sr<sup>®</sup> utilisée a été fournie par Triskem International (France) dans différents conditionnements : en colonne pré-remplie de 2 mL (taille de particules 100-150 µm) pour une élution par flux gravitationnel et de la résine en vrac pour le remplissage des colonnes PrepFast MC<sup>®</sup> (taille de particules 100-150 µm). En effet, certaines séparations ont été réalisées selon la méthode standard du laboratoire, à savoir, une élution par flux gravitationnel alors que pour d'autres, une élution par basse pression a été mise en œuvre en utilisant l'appareil de séparation automatisé PrepFast MC<sup>®</sup> (fournisseur ESI, Figure 34). Pour ce dernier, un blanc entre chaque séparation a été effectué pour vérifier l'absence de contamination croisée entre les échantillons et seuls des échantillons inactifs ont été étudiés. Enfin, une dernière technique de séparation a été utilisée avec une boîte à vide utilisant une sous-pression pour aider le flux d'éluant à passer à travers la résine. Pour cette technique, la résine doit être conditionnée sous forme de cartouches qui sont approvisionnées auprès de Triskem (2 mL, taille de particules 50-100 µm).

La résine TRU<sup>®</sup> a été également fournie par Triskem international (France) conditionnée en colonne de 2 mL (taille de particules 100-150 µm) pour une élution par flux gravitationnel ou en cartouche de 2 mL (taille de particules 50-100 µm) pour l'utilisation en boîte à vide.

Les éluants nécessaires à la séparation sur la résine Sr<sup>®</sup> sont des solutions diluées d'acide nitrique concentré à 69 % pour analyse acheté auprès de Merck ou de Supelco. Pour le test de l'élimination du Pu(IV), une solution d'acide oxalique dihydraté a également été utilisée (Merck).

Comme précédemment, les mesures par ICP-AES ont été réalisées selon le protocole présenté en section II.1.2.1.

Les mesures nucléaires sur échantillons réels ont été faites par scintillation liquide avec l'appareil AccuFLEX LSC-8000<sup>®</sup> (Hitachi). Le liquide scintillant utilisé est l'UltimaGold LLT<sup>®</sup> fourni par Merck.

### III.3.2. Evaluation de la sélectivité de la résine Sr<sup>®</sup>

#### III.3.2.1. Expériences

Afin de tester la capacité de rétention de la résine Sr<sup>®</sup>, trois échantillons synthétiques ont été préparés avec respectivement 2, 5 et 14 mg de Sr stable dans 10 mL d'acide nitrique 6 M. Chacune des solutions a été déposée sur une colonne pré-remplie avec 2 mL de résine Sr<sup>®</sup> qui était préalablement conditionnée avec 5 mL d'acide nitrique 6 M. La vitesse d'élution par flux gravitationnel était d'environ 0,5 mL / min. Ensuite, la résine a été lavée avec 20 mL d'acide nitrique 4 M. Enfin, le Sr a été élué avec 20 mL d'acide nitrique 0,02 M. Cette solution ainsi que les fractions récupérées lors du chargement de l'échantillon et du lavage ont été analysées par ICP-AES pour déterminer le rendement de séparation obtenu.

Selon le même protocole, 3 échantillons synthétiques ont été purifiés sur la résine Sr<sup>®</sup> :

- Un échantillon contenant 2 mg de Sr et 60 mg de K dans 10 mL d'acide nitrique 6 M ;
- Un échantillon contenant 2 mg de Sr et 30 mg de Ca dans 10 mL d'acide nitrique 6 M ;
- Un échantillon contenant 2 mg de Sr, 30 mg de Ca et 60 mg de Na dans 10 mL d'acide nitrique 6 M.

La colonne par flux gravitationnel a été remplacée par l'appareil de séparation automatisé PrepFast MC<sup>®</sup> pour ces échantillons. Ce changement de méthode a permis un gain de temps et un test du système PrepFast MC<sup>®</sup> dans la perspective d'utilisation future notamment pour l'évaluation de nouvelles résines.

Des tests complémentaires avec l'appareil PrepFast MC<sup>®</sup> sur la sélectivité sur la résine Sr<sup>®</sup> ont été menés. Pour cela, l'échantillon synthétique basé sur le QC28 a été purifié selon le même protocole que celui suivi sur une colonne par flux gravitationnel. 1,5 mg de Sr ont été ajoutés au 5 mL de solution QC28 pour obtenir une solution contenant une masse totale de 2 mg de Sr et 0,5 mg de chacun des 27 interférents. La solution a été évaporée puis récupérée dans 10 mL d'acide nitrique 6 M pour ensuite être déposée sur la colonne. Les 28 éléments ont été analysés par ICP-AES dans les 3 fractions récupérées, à savoir les fractions de chargement, de lavage et d'élution. L'essai a été répété une fois.

## III.3.2.2. Résultats et discussions

La capacité de rétention de la résine Sr® a été évaluée en mettant en œuvre 2 mg, 5 mg et 14 mg de Sr stable. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 56 pour les différentes étapes du protocole de séparation.

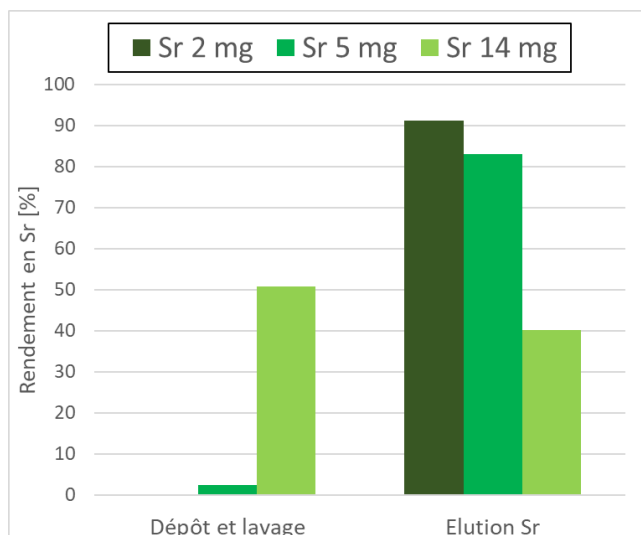


Figure 56 : Test de la capacité de rétention du Sr de la résine Sr® lors d'une séparation sur colonne par flux gravitationnel (2 mL, 650-700 mg de résine), les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont de 10 % à  $k = 2$

Le fournisseur recommande un dépôt maximum de 8 mg de Sr sur des colonnes pré-remplies de 2 mL (utilisées avec une élution par flux gravitationnel) en se basant sur les travaux de Horwitz et al. <sup>[148]</sup> qui ont évalué la capacité de la résine® à environ 11 mg de Sr/g (650-700 mg de résine dans une colonne de 2 mL). Les résultats des expériences confirment cette valeur de capacité de rétention avec des rendements en Sr respectifs de 91 % et 83 % pour les échantillons contenant 2 et 5 mg et 40 % pour l'échantillon contenant 14 mg de Sr, soit 6 mg au-dessus de la capacité. Les travaux de Jackopic et al. <sup>[233]</sup> ont mis en évidence que la capacité de rétention diminue si la résine est réutilisée (~6 mg de Sr/g de résine Sr® pour la deuxième utilisation et ~4 mg/g pour la troisième). Au LASE, pour les analyses de routine, les résines ne sont pas réutilisées pour éviter les contaminations croisées entre échantillons. Cependant, il est important de prendre ce paramètre en compte lors de l'utilisation de systèmes automatisés de type PrepFast MC® qui n'a actuellement servi que pour le développement de méthode et non pour l'analyse d'échantillons en routine.

Dans le protocole du laboratoire illustré sur la Figure 52, 2 mg de Sr stable sont ajoutés comme entraîneur. Cette quantité est parfaitement adaptée à la capacité de la colonne mise en œuvre (dans ce cas, 6 mg en dessous de la quantité recommandée). Toutefois, dans la perspective de changer le prétraitement, il faut rester vigilant de manière à ne pas mettre en place une étape impliquant une quantité d'entraîneur de Sr stable supérieure à la capacité de la colonne (par exemple, une étape de précipitation avec l'acide nitrique concentré comme celle optimisée, implique la mise en œuvre de 30 mg de Sr stable, paragraphe II.1.2.5, ce qui est incompatible avec la mise en œuvre d'une colonne de 2 mL et nécessiterait des colonnes de plus grande taille).

Pour évaluer l'influence de K, Ca et Na sur la capacité de rétention de la résine Sr<sup>®</sup> dans des conditions extrêmes, des échantillons synthétiques ont été préparés avec un fort excès de contaminants (de 30 à 60 mg). Par exemple, comme le béton étudié en section II.1.2.2 contient une activité significative en <sup>90</sup>Sr, une prise d'essai de seulement 5 mL de l'échantillon mis en solution a été prélevée : dans ce cas, la quantité de Ca ne dépasse pas 5 mg. Par contre, pour des échantillons moins contaminés en <sup>90</sup>Sr, il serait nécessaire de prélever une prise d'essai plus importante et des quantités beaucoup plus élevées en Ca seraient alors présentes d'où l'importance de connaître les effets des contaminants en grande quantité. La Figure 57 présente les rendements de séparation du Sr lors des différentes étapes de protocole en fonction des quantités de contaminants introduits.

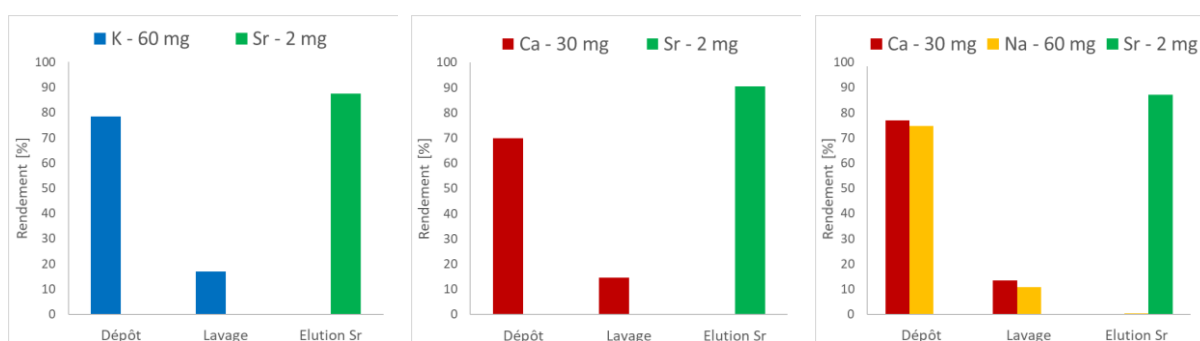


Figure 57 : Séparations du Sr sur résine Sr<sup>®</sup> dans 3 échantillons en présence de K, Ca et Na en excès, les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont de 10 % à  $k = 2$

La Figure 57 montre que malgré les excès de K, Ca et Na, la séparation du Sr reste parfaitement satisfaisante avec des rendements respectifs de 91 %, 84 % et 88 % pour l'échantillon dans des conditions extrêmes, à savoir avec 60 mg de K, 30 mg de Ca et 30 mg de Ca et 60 mg de Na. Les interférents ont été principalement récupérés dans les fractions de dépôt, ce qui indique qu'ils ne sont pas retenus par la résine comme prévu. Le lavage permet d'éliminer complètement le restant de K, Ca et Na. Ces trois éléments sont donc moins problématiques qu'attendu au vu des teneurs testées. Etant données les quantités de ces éléments dans la majorité des échantillons rencontrés au LASE, ils n'affecteront pas la capacité de rétention du Sr de la résine et donc la séparation. Cela ne veut pas dire que le graphique présenté en Figure 29 est en contradiction avec ces résultats. En effet, la quantité de Sr stable utilisée dans cette expérience est de 2 mg, largement en dessous de la capacité maximale recommandée pour les colonnes (8 mg). Même si la capacité diminue, il n'est donc pas aberrant que les 2 mg de Sr soient toujours retenus. Toutefois, cette expérience a démontré que dans les conditions d'expérience utilisée au LASE (2 mg de Sr stable), il n'est pas nécessaire d'éliminer les éléments K, Ca et Na avec un prétraitement dédié en amont de la résine Sr<sup>®</sup>.

Les résultats de la séparation de l'échantillon synthétique contenant le Sr et 27 interférents (basé sur l'étalon QC28) sont présentés sur la Figure 58 pour les trois étapes du protocole.

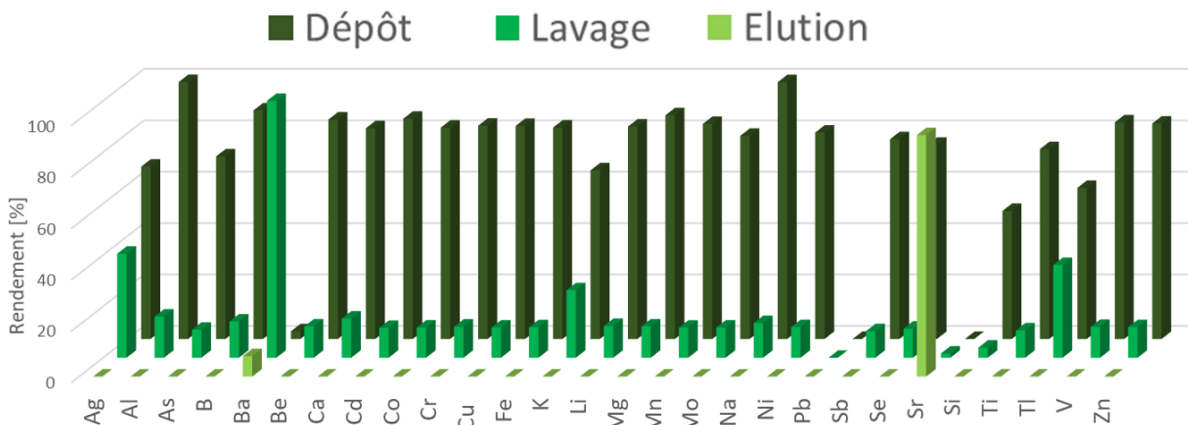


Figure 58 : Distribution de 27 contaminants et du Sr lors des différentes étapes de séparation sur la résine Sr<sup>®</sup>, les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont de 10 % à  $k = 2$

Le rendement en Sr obtenu dans la fraction d'élution est de 94 %. Le seul autre élément détecté dans cette fraction est le Ba avec seulement 8 % de la quantité initiale. Cette proportion est faible mais il faudrait augmenter le volume de lavage pour les rares échantillons

contenant du Ba, comme les bétons barytés. Cependant, ce résidu est peut-être dû à la technique de séparation (vitesse d'élution, granulométrie de la résine ou réutilisation de la résine). Le Ba est donc principalement éliminé dans la fraction de lavage alors que les autres contaminants sont éliminés lors du dépôt. La seule exception concerne, comme attendu, le Pb qui n'est pas du tout élué : il reste fixé sur la résine comme le Sr. Dans le cas où la résine n'est pas réutilisée, cela ne pose pas de problème. Si au contraire, elle est réutilisée, il faut éliminer le Pb avec un autre éluant, par exemple HCl 6 M [234]. En cas de mesure par scintillation plastique, il faut également rester attentif à la présence de Pb mais ce point sera discuté dans la section IV.2.

Cette expérience démontre l'efficacité de séparation du Sr avec la résine Sr® et sa très forte sélectivité. Elle remet en question la nécessité d'un prétraitement, sauf pour une évaporation à sec qui permet d'éliminer les composés volatils comme le <sup>3</sup>H, de concentrer l'échantillon si nécessaire et surtout de redissoudre l'échantillon dans le milieu adéquat pour le dépôt sur la résine (HNO<sub>3</sub> 6 M). En effet, la majorité des contaminants sont éliminés sur la résine. Il reste tout de même à considérer les éléments transuraniens dont le Pu(VI) qui est particulièrement critique car le <sup>241</sup>Pu est un émetteur β qui interfère avec la mesure nucléaire du <sup>90</sup>Sr. Toutefois, selon les études de Triskem [145] et Eichrom [138], l'ajout de 0,05 M d'acide oxalique à la solution de lavage permet l'élimination des transuraniens. Comme il n'est pas possible de tester cette méthode sur des échantillons inactifs, il a été décidé d'étudier des échantillons réels pour la suite.

### III.3.3. Etudes sur échantillons réels

Etant donné les résultats concluants sur la sélectivité de la résine Sr®, il a été décidé de tester une méthode sans prétraitement particulier avant la séparation sur colonne. Afin d'éliminer les éléments transuraniens potentiellement gênants dont le Pu(IV), l'ajout d'acide oxalique à la solution de lavage a été évalué.

### III.3.3.1. Expériences

Les échantillons choisis pour tester cette méthode de séparation sur résine Sr<sup>®</sup> sans prétraitement sont similaires à ceux utilisés pour l'optimisation de la méthode par précipitations successives (section II.1.2.2). Le premier échantillon est un effluent avec peu de contaminants et une activité faible : il a donc été dopé avec une source de <sup>90</sup>Sr d'activité connue (échantillon 1.B). Le second est un effluent contaminé du même type que celui utilisé dans la section II.1.2.2 et qui a donc été mis en solution par minéralisation (échantillon 2.B). Le troisième échantillon est également similaire au troisième échantillon de la section II.1.2.2, donc des résines échangeuses d'ions immobilisées dans du béton, nommé échantillon 3.B (voir Tableau A 2 et Tableau A 3).

L'échantillon étudié est prélevé dans un bécher à bords hauts puis évaporé à sec. Il est ensuite récupéré avec 10 mL d'acide nitrique 6 M qui sont directement déposés sur la colonne contenant la résine Sr<sup>®</sup> préalablement conditionnée avec 5 mL d'acide nitrique 6 M. Ensuite, la résine est lavée avec 20 ml de HNO<sub>3</sub> 4 M avec 0,05 M d'acide oxalique. Enfin, le Sr est élué avec 20 mL d'acide nitrique 0,02 M. 5 ml sont prélevés dans un flacon de scintillation dans lequel sont ajoutés 15 mL de cocktail scintillant et analysés dans le compteur à scintillation liquide pour la mesure nucléaire du <sup>90</sup>Sr. En parallèle, quelques µL d'éluat sont prélevés et dilués pour déterminer le rendement de séparation du Sr par ICP-AES à partir du Sr stable. Les jours suivants, l'efficacité de la séparation a été vérifiée avec la mesure de la décroissance de  $I^{90\gamma}$ .

Cette méthode a été appliquée sur les trois échantillons réels avec et sans acide oxalique dans la solution de lavage. La séparation a été faite sur colonne par flux gravitationnel.

### III.3.3.2. Résultats et discussions

La méthode de séparation sur résine Sr sans prétraitement a été testée sur 3 échantillons réels de déchets radioactifs et les résultats des mesures d'activité sont présentés dans le Tableau 22 en termes d'écart normalisé  $E_n$ .



Tableau 22 : Résultats de l'analyse du  $^{90}\text{Sr}$  dans des échantillons de déchets radioactifs avec la méthode de séparation sur résine Sr® sans prétraitement, comparaison du lavage avec et sans acide oxalique

<b>Echantillon 1.B : Effluent</b>		
<b>Activité de référence</b>	Lavage sans acide	Lavage avec acide
<b>de 35 Bq/g (<math>\pm 3\%</math>)</b>	oxalique	oxalique
Activité [Bq/g]	35,4 ( $\pm 6\%$ )	-
<b><math>E_n</math></b>	<b>0,5</b>	-
<b>Echantillons 2.B : Effluent contaminé</b>		
<b>Activité de référence</b>	Lavage sans acide	Lavage avec acide
<b>de 9,9 Bq/g <math>\pm 7\%</math></b>	oxalique	oxalique
Activité [Bq/g]	16,2 ( $\pm 6\%$ )	14,7 ( $\pm 5\%$ )
<b><math>E_n</math></b>	<b>3,6</b>	<b>3,0</b>
<b>Echantillon 3.B : Béton</b>		
<b>Activité de référence</b>	Lavage sans acide	Lavage avec acide
<b>de 1913 Bq/g <math>\pm 8\%</math></b>	oxalique	oxalique
Activité [Bq/g]	5062 ( $\pm 2\%$ )	4711 ( $\pm 2\%$ )
<b><math>E_n</math></b>	<b>5,8</b>	<b>5,5</b>

Les résultats obtenus montrent que l'absence de prétraitement n'est efficace que pour les échantillons simples comme les effluents peu contaminés. L'écart normalisé de 0,5 par rapport à la valeur de référence permet de valider le résultat avec un rendement de séparation élevé de  $93 \pm 2\%$ , c'est pourquoi la méthode avec acide oxalique n'a pas été mise en œuvre sur cet échantillon. La présence de Pu(IV) et plus généralement de transuraniens perturberait sûrement le succès de la méthode. Il est intéressant de voir que pour des échantillons avec peu d'interférents comme les effluents peu contaminés, il est possible d'avoir un résultat rapide avec un protocole simple. Cependant, dans la perspective d'avoir une méthode robuste qui peut être appliquée à tous les types d'échantillons de déchets et effluents radioactifs, cette option ne peut pas être retenue. Les résultats obtenus pour les échantillons 2.B et 3.B révèlent en effet la présence d'un interférent à la mesure nucléaire du  $^{90}\text{Sr}$ . Les activités mesurées sont bien plus élevées que les activités de référence (respectivement de 63 % et 39 %) malgré des rendements de  $92 \pm 4\%$  et  $91 \pm 3\%$  respectivement pour les échantillons 2.B et 3.B. L'utilisation de l'acide oxalique n'a pas fonctionné totalement dans ces deux cas. Malgré une diminution de l'activité mesurée pour les deux échantillons avec l'acide oxalique ( $-9\%$  pour

l'échantillon 2.B et -7 % pour l'échantillon sur la mesure d'activité par rapport à la méthode sans acide oxalique), les écarts normalisés restent largement au-dessus de 1 avec 3,0 pour l'échantillon 2.B et 5,5 pour l'échantillon 3.B respectivement. Cet échec vis-à-vis de l'utilisation de l'acide oxalique a déjà été mentionné par Grate et al. [55] qui ont constaté une élimination d'uniquement 10 % du Pu(IV) avec un lavage avec l'acide oxalique. Dans notre étude, un test avec une concentration en acide oxalique 10 fois plus élevée dans la solution de lavage a été réalisé. Les résultats obtenus étaient similaires pour les deux échantillons sans amélioration (résultats non présentés).

En conclusion, l'option sans prétraitement ne fonctionne qu'avec un échantillon simple sans transuraniens. La possibilité de les éliminer avec l'acide oxalique dans la fraction de lavage s'est montrée inefficace dans nos conditions. Il est donc nécessaire de trouver un prétraitement permettant l'élimination des transuraniens sans perte de Sr.

#### III.3.4. Utilisation de la résine TRU®

L'implémentation de la résine TRU® a déjà été mise en évidence par exemple par Tomita et Takeuchi [154] pour l'analyse du <sup>90</sup>Sr dans les urines. Elle est également utilisée dans les protocoles appliqués pour l'analyse du <sup>90</sup>Sr et des actinides [72, 235].

L'extractant de cette résine est le CMPO (octylphenyl-N,N-di-isobutyl carbamoylphosphine oxide en anglais) qui est connu pour être extrêmement sélectif vis-à-vis des transuraniens, y compris l'Y [236].

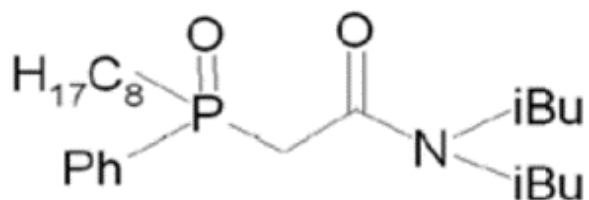


Figure 59 : Extractant de la résine TRU®, CMPO [236]

Même si la sélectivité du Sr n'est pas présentée sur la Figure 60 proposée par Triskem [236, 237], d'après de précédentes études [72, 154, 235, 238], le Sr n'est pas retenu sur la résine TRU® pour des concentrations comprises entre 1 et 8 M en acide nitrique. Au contraire, pour une concentration de 6 M d'acide nitrique, les transuraniens, dont le Pu sont fixés sur la résine.

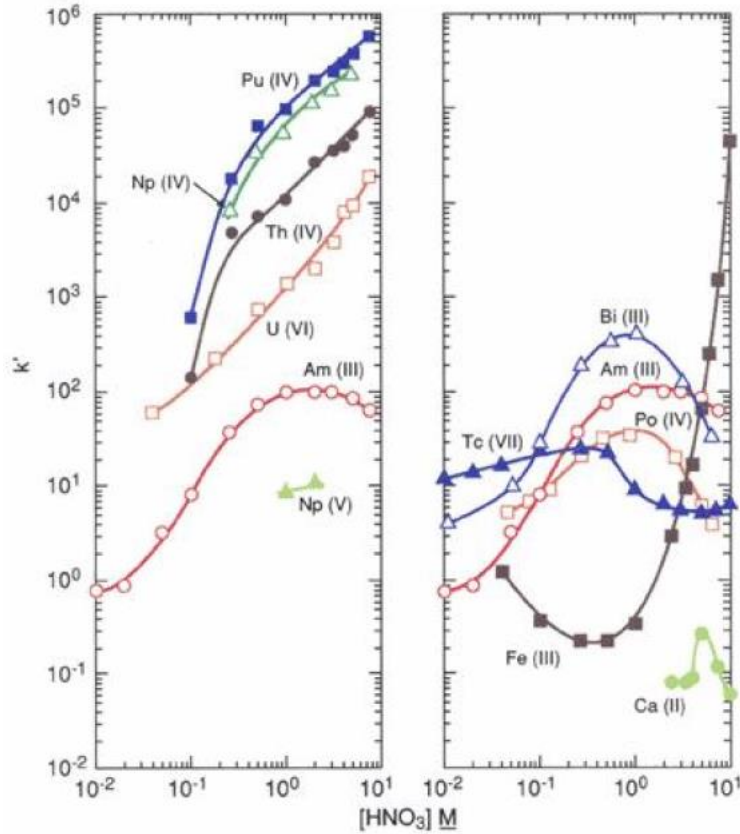


Figure 60 :  $k'$  pour différents ions sur la résine TRU® en fonction de la concentration en acide nitrique dans la phase mobile entre 23 et 25°C [236]

Vu les potentialités de la résine TRU® pour notre sujet, son utilisation en tant que prétraitement avant la résine Sr® a été testée sur un échantillon synthétique multi-élémentaire QC28 pour être sûr que la sélectivité n'était pas affectée par l'ajout de la résine TRU®. Ensuite, la méthode a été appliquée à des échantillons réels.

### III.3.4.1. Expériences

Le nouveau protocole est basé sur celui du LASE, présenté sur la Figure 52. La différence réside dans le fait que la méthode débute par une évaporation à sec et une récupération du résidu dans l'acide nitrique 6 M et que cette solution est ensuite déposée sur la résine TRU® préalablement conditionnée avec de l'acide nitrique 6 M. A cette étape de chargement de l'échantillon, le Sr n'est pas retenu et se trouve dans la fraction qui est directement collectée en sortie de colonne. Cette fraction récupérée est déposée sur la colonne de la résine Sr® qui a également été conditionnée dans l'acide nitrique 6 M au préalable. Ensuite, le protocole

reprend les mêmes étapes que celles de la méthode standard du LASE avec un lavage de la résine avec 20 mL d'acide nitrique 4 M et l'élution du Sr mais avec 15 mL au lieu de 20 mL d'acide nitrique 0,02 M. Cela permet de supprimer l'étape d'évaporation suivant la séparation sur la résine étant donné qu'une évaporation permettant d'éliminer les éléments volatils est déjà réalisée avant le dépôt sur résine. De plus, il a été constaté que cela n'avait pas d'impact sur le rendement. Enfin, l'activité du  $^{90}\text{Sr}$  est mesurée par scintillation liquide alors que le rendement en Sr est déterminé sur le Sr stable par ICP-AES. Le protocole est présenté de manière schématique sur la Figure 61.

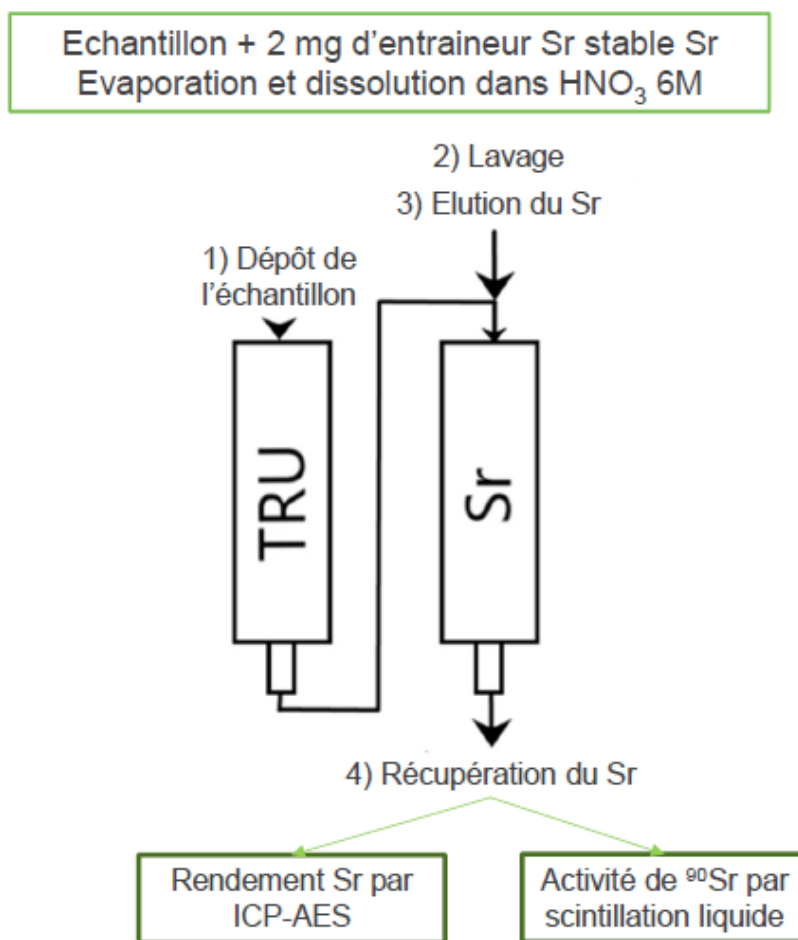


Figure 61 : Schéma de la méthode avec la résine Sr® intégrant le nouveau prétraitement basé sur la résine TRU®

Enfin, comme à chaque mesure nucléaire du  $^{90}\text{Sr}$ , l'efficacité de la séparation et donc l'absence d'interférence doit pouvoir être vérifiée par la mesure de recroissance de l' $^{90}\text{Y}$  les jours suivant la séparation, ce qui n'était pas réalisé précédemment au LASE de manière approfondie. Pour améliorer la qualité de la mesure du  $^{90}\text{Sr}$  par scintillation liquide, le rapport des activités de  $^{90}\text{Y}$

et  $^{90}\text{Sr}$  en fonction du temps a été calculé de manière théorique (Figure 14). Afin de vérifier si les rapports obtenus lors de la mesure par scintillation liquide étaient en accord avec la théorie, la séparation d'une source de  $^{90}\text{Sr}$  a été effectuée et le rapport des activités de  $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$  a été suivi les jours suivant la séparation (J+1, J+7 et J+14). Ainsi, la mesure de la recroissance de  $^{90}\text{Y}$  peut permettre de valider la nouvelle méthode de séparation (résines TRU® et Sr®).

L'échantillon synthétique basé sur la solution multi-élémentaires QC28 a été séparé sur boîte à vide pour tester le système sur échantillon inactif (voir section III.5). Les colonnes par flux gravitationnels ont été utilisées pour les échantillons 2.B et 3.B' (nouvelle prise d'essai). La méthode a également été appliquée à un autre échantillon complexe, un concentrat fortement contaminé, nommé échantillon 4.B (Tableau A 2).

#### III.3.4.2. Recroissance de $^{90}\text{Y}$

Deux échantillons contenant chacun une quantité connue de source de  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$  ont été séparés par la méthode sur résine Sr® avec prétraitement sur résine TRU®. L'activité du  $^{90}\text{Sr}$  isolé a été mesurée par scintillation liquide les jours suivant la séparation sur une fenêtre de comptage entre 1 keV et 275 keV. L'activité de  $^{90}\text{Y}$  a également été mesurée par scintillation liquide les jours suivant la séparation à partir de J + 7 sur une autre fenêtre de comptage, entre 275,5 keV et 1500 keV. L'activité totale ( $^{90}\text{Sr}$  et  $^{90}\text{Y}$ ) à un temps donné après la séparation est divisée par l'activité initiale de  $^{90}\text{Sr}$  (activité mesurée juste après la séparation) pour obtenir un rapport qui établit le taux de recroissance et la courbe de recroissance correspondante. En scintillation liquide,  $^{90}\text{Y}$  est mesuré à des énergies plus hautes que le  $^{90}\text{Sr}$  (Figure 20), ce qui permet de vérifier que lors de la mesure initiale, juste après la séparation, il n'y a pas de signal provenant de  $^{90}\text{Y}$  et donc que la séparation a été efficace.

Au vu des résultats présentés sur la Figure 62, les rapports expérimentaux obtenus sont en accord avec les valeurs théoriques calculées. Ils peuvent donc être utilisés pour la validation des résultats. En effet, cela permet de vérifier que tous les interférents ont été éliminés lors de la séparation et que l'activité initialement mesurée après la séparation peut être attribuée uniquement au  $^{90}\text{Sr}$ . Si un interférent est encore présent, par exemple le  $^{241}\text{Pu}$  qui est détecté aux niveaux d'énergie du  $^{90}\text{Sr}$  en scintillation liquide, le rapport ( $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ ) /  $^{90}\text{Sr}$  serait trop bas en comparaison à la valeur attendue les jours suivant la séparation.

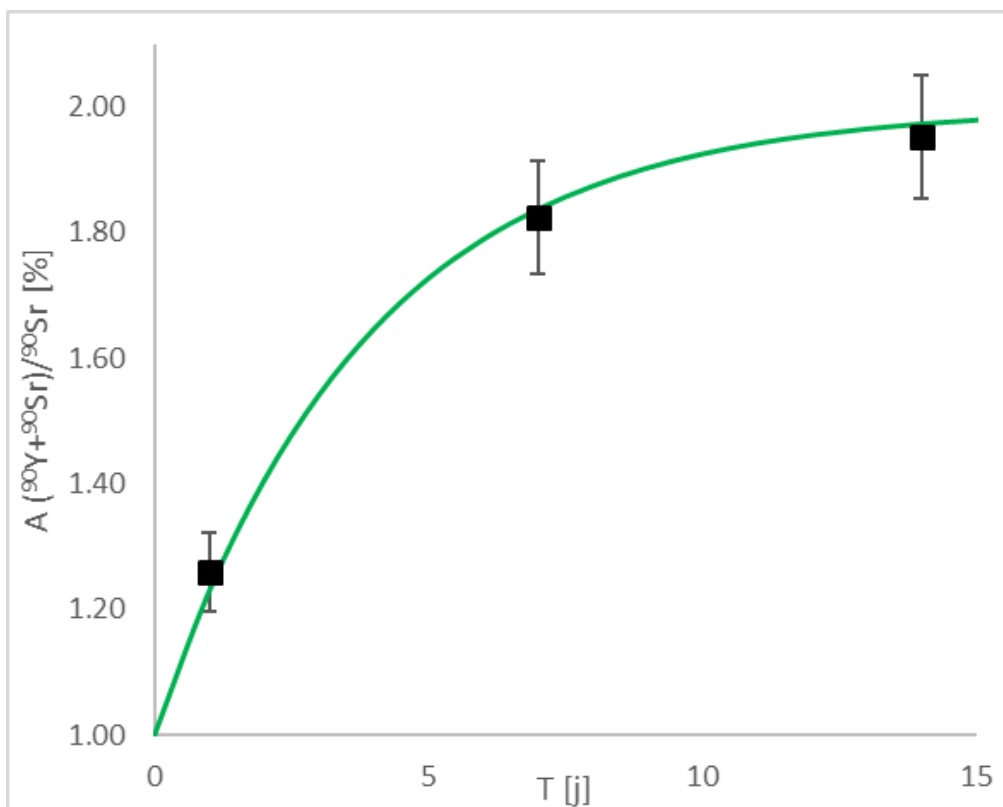


Figure 62 : Croissance expérimentale de l'<sup>90</sup>Y mesurée à J + 1, J + 7 et J + 14 après la séparation, représentée par le rapport  $(^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}) / ^{90}\text{Sr}_{\text{initial}}$  (carrés noirs) et comparée aux valeurs théoriques calculées (courbe verte)

### III.3.4.3. Résultats et discussions

L'échantillon synthétique contenant 27 contaminants et le Sr a été séparé selon le nouveau protocole avec la résine TRU<sup>®</sup> comme prétraitement et le résultat est présenté sur la Figure 63. Afin de déterminer quels éléments sont retenus sur la résine TRU<sup>®</sup> en présence d'acide nitrique 6 M, un lavage de la résine avec 20 mL d'eau a été effectué après la séparation. La Figure 63 illustre la distribution de 27 contaminants et du Sr lors des différentes étapes de séparation sur la résine Sr<sup>®</sup> avec prétraitement sur résine TRU<sup>®</sup> en sachant que la fraction issue du lavage à l'eau sur la résine TRU<sup>®</sup> est présentée sous le nom de « Retenu sur la résine TRU<sup>®</sup> ».

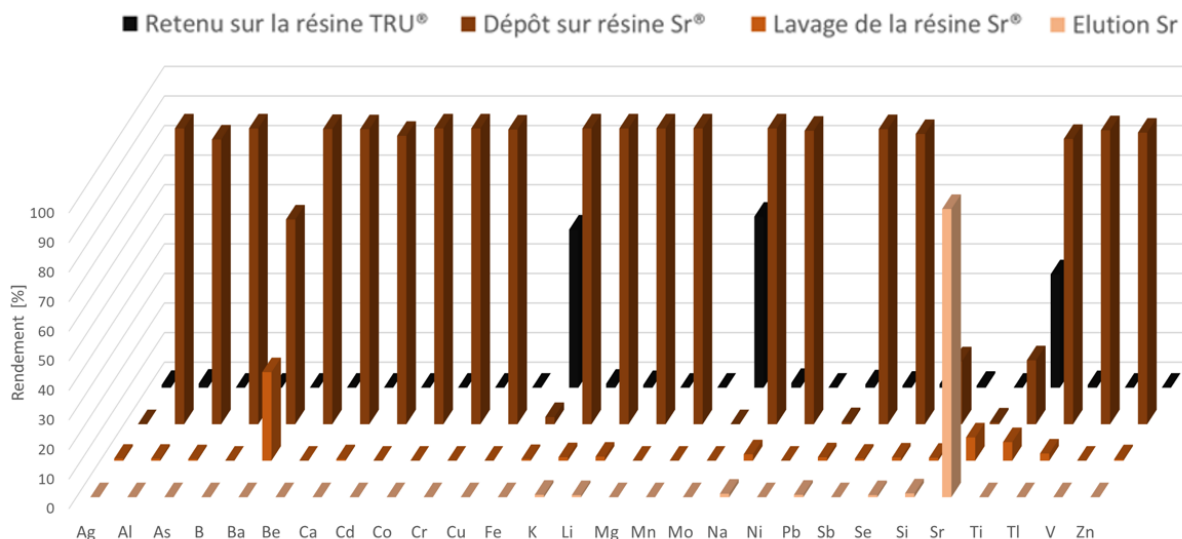


Figure 63 : Distribution de 27 contaminants et du Sr lors des différentes étapes de séparation sur la résine Sr® avec prétraitement sur résine TRU®, les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont de 10 % à  $k = 2$

Le graphique ci-dessus montre que dans la fraction finale d'élution sur la résine Sr®, il n'y a que le Sr, récupéré avec un rendement de 97 %. Cette valeur comparable au rendement obtenu sans prétraitement (Figure 58) prouve que le Sr n'est pas du tout retenu sur la résine TRU® avec l'acide nitrique 6 M comme éluant. Cette fois, le Ba n'est pas détecté dans la fraction d'élution alors que lors de l'analyse sans prétraitement 8 % du Ba était toujours présent (Figure 58). Ceci n'est probablement pas lié au passage sur la colonne TRU® car il est principalement éliminé lors du dépôt et du lavage sur la résine Sr®. Comme la séparation sans prétraitement a été réalisée avec le système automatisé PrepFast MC® et la séparation avec la colonne TRU® sur boîte à vide, la présence de Ba dans l'éluat peut potentiellement dépendre de la vitesse d'élution, de la granulométrie de la résine (colonne vs cartouche) ou encore du fait que la résine a été réutilisée sur PrepFast MC. Ces questions sur les techniques de séparation seront discutées plus tard dans ce travail (section III.5) car étant donné les résultats satisfaisants, elles ne perturbent pas le développement de la méthode de séparation avec la résine TRU®.

Le lavage de la résine TRU® avec une fraction d'eau montre que le Fe, le Mo et le Ti sont eux retenus en accord avec la Figure 60 et la bibliographie [239, 240]. Comme précédemment, les autres contaminants sont éliminés principalement lors de l'étape de chargement sur la résine Sr® : l'étape de prétraitement ne perturbe pas la sélectivité de la résine Sr®.

Cette étude a été réalisée sur des éléments non radioactifs. Il reste à prouver que les transuraniens, et surtout le Pu, sont également fixés par la résine TRU<sup>®</sup> mais ceci ne peut être démontré que par l'analyse d'échantillons radioactifs contenant ces interférents. Le Pb, quant à lui, n'est toujours pas récupéré car il est retenu sur la résine Sr<sup>®</sup> comme vu précédemment. Les résultats relatifs aux échantillons 2, 3 et 4 avec le nouveau protocole utilisant la résine TRU<sup>®</sup> sont présentés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Résultats de l'analyse du <sup>90</sup>Sr dans des échantillons de déchets radioactifs avec la méthode de séparation sur résine Sr<sup>®</sup> avec le prétraitement utilisant la résine TRU<sup>®</sup>

Echantillon	2.B	3.B'	4.B
Activité de référence	9,9 (± 7 %)	2143 (± 5 %)	1370 (± 2 %)
Activité [Bq/g]	9,7 (± 1 %)	2148 (± 4 %)	1677 (± 13 %)
<b>E<sub>n</sub></b>	<b>0,2</b>	<b>0,01</b>	<b>1,2</b>

Les résultats obtenus sur les échantillons 2.B et 3B' peuvent être validés avec des écarts normalisés respectifs de 0,2 et 0,01 en comparaison aux activités de référence. De plus, les rapports entre l'activité totale à J+14 et l'activité initiale à J = 0 sont respectivement de  $1,98 \pm 1 \%$  et  $1,86 \pm 1 \%$ , ce qui correspond à un écart de 1 % et 5 % par rapport à la valeur théorique de 1,95. Par conséquent, ces taux de recroissance de l'<sup>90</sup>Y correspondent aux valeurs attendues prouvant que l'activité mesurée est issue uniquement du <sup>90</sup>Sr. Pour rappel, le protocole basé sur la résine Sr<sup>®</sup> seule n'avait pas pu être validé pour ces deux échantillons : une surestimation de l'activité en <sup>90</sup>Sr avait été observée et s'était traduite par des écarts normalisés largement supérieurs à 1 (Tableau 22). Vu les résultats obtenus avec l'étape de prétraitement basé sur la résine TRU<sup>®</sup>, on peut conclure qu'il y avait donc bien un interférent, probablement du <sup>241</sup>Pu, toujours présent lors de la séparation sans prétraitement. Les rendements en Sr sont respectivement de  $89 \pm 1 \%$  et  $89 \pm 3 \%$  soit seulement 4 % en dessous du rendement de la méthode sans prétraitement obtenu pour l'échantillon 1, démontrant le peu de perte lié au prétraitement sur résine TRU<sup>®</sup>. En comparaison à la méthode du LASE (Figure 52), un autre avantage du nouveau protocole développé est la diminution du nombre d'étapes de prétraitement (deux précipitations impliquant une centrifugation et une filtration transformées en une seule séparation sur résine d'extraction). De plus, en perspective d'une



automatisation potentielle du protocole, la séparation sur résine est plus facilement adaptable (par exemple avec le système PrepFast MC®) que les précipitations.

Pour l'échantillon 4.B, la valeur de l'écart normalisé est de 1,2 : elle est donc trop élevée pour valider ce résultat. Par ailleurs, l'essai a été réalisé 4 fois et la dispersion des mesures est importante avec un écart-type de 13 %. Le problème ne vient pas de l'évaluation du rendement qui est très peu dispersé ( $96 \pm 1$  %). Le taux de recroissance de l' $^{90}\text{Y}$  est de  $1,61 \pm 3$  à J+7, ce qui représente un écart de 12 % en dessous de la valeur attendue de 1,82. Par conséquent, un interférent émetteur  $\beta$  n'a pas été efficacement éliminé lors de la séparation. L'échantillon 4.B a été caractérisé de manière détaillée au LASE : du Pu ( $^{238}\text{Pu}$  et  $^{239/240}\text{Pu}$ ) a été détecté dans l'échantillon initial en quantité significative et surtout de l' $^{241}\text{Am}$ , produit de désintégration du  $^{241}\text{Pu}$  qui est un émetteur  $\beta$ . En complément, une mesure en spectrométrie gamma a été effectuée sur la fraction finale après séparation mais n'a pas permis de détecter des résidus d' $^{241}\text{Am}$ . Une mesure par ICP-MS n'a pas mis en évidence la présence du Pu. Malgré ces résultats, l'hypothèse la plus probable reste la présence de  $^{241}\text{Pu}$  étant donné les radioéléments présents dans l'échantillon. Elle est cohérente avec les travaux du laboratoire sur ce type d'échantillon où le  $^{241}\text{Pu}$  a déjà induit des problèmes de surestimation d'activité vis-à-vis du  $^{55}\text{Fe}$  en scintillation liquide [241].

C'est pourquoi il a été décidé de refaire un essai avec 2 colonnes de résine TRU® à la place d'une seule. En effet, si la capacité maximale de la résine a été atteinte, elle n'a pas pu retenir complètement le Pu expliquant la présence de l'interférent dans la fraction finale.

Pour ce nouveau protocole, la quantité de solution d'échantillon initiale déposée sur la colonne est restée la même, 10 mL. Le changement s'est déroulé après le passage sur la première résine TRU®. Au lieu d'être déposée directement sur la résine Sr®, la fraction issue de la première résine TRU® est déposée sur la seconde résine TRU®. Après élution, la fraction collectée est ensuite déposée sur la résine Sr® et le protocole précédemment décrit est appliqué. L'essai a été répété 2 fois et les résultats sont présentés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Résultats de l'analyse du  $^{90}\text{Sr}$  dans l'échantillon 4.B (concentrat) avec la méthode de séparation sur résine Sr® avec le prétraitement utilisant deux résines TRU®

Echantillon	Activité [Bq/g]	Taux de recroissance
Référence	1370 ( $\pm 2\%$ )	1,82
Echantillon 4.B	1363 ( $\pm 1\%$ )	1,79 ( $\pm 1\%$ )
<b><math>E_n</math> / biais</b>	<b>0,03</b>	<b>2 %</b>

Avec une valeur d'écart normalisé de 0,03 par rapport à l'activité de référence et un taux de recroissance de 1,79 soit un écart de 2 % par rapport à la valeur attendue, la mise en œuvre d'une deuxième colonne de résine TRU® se montre efficace pour la purification du  $^{90}\text{Sr}$  dans cet échantillon complexe (échantillon 4.B, concentrat). La probabilité que le  $^{241}\text{Pu}$  soit la cause du problème est élevée car il s'agit d'un émetteur  $\beta$  interférent avec la mesure du  $^{90}\text{Sr}$  qui est retenu par la résine TRU®. Toutefois, la preuve formelle n'est pas apportée. Il faut noter que cette nouvelle étape ne dégrade pas le rendement en Sr avec une moyenne de récupération de  $92 \pm 1\%$ . En conclusion, en cas de contamination initiale élevée en Pu, deux colonnes de résines TRU® doivent être utilisées.

#### III.4. Inter-comparaison NKS

Pour valider cette nouvelle méthode sur un échantillon complexe, il a été décidé de participer à l'exercice d'inter-comparaison organisé par le réseau « Nordic nuclear safety research » (NKS). Le test d'aptitude s'est focalisé sur l'analyse d'émetteurs  $\beta$  et  $\gamma$  catégorisés comme difficiles à mesurer dans une résine échangeuse d'ions usée. Les radionucléides à analyser étaient le  $^{55}\text{Fe}$ , le  $^{63}\text{Ni}$ , le  $^{90}\text{Sr}$ , le  $^3\text{H}$ , le  $^{14}\text{C}$ , le  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ , les  $^{57/58/60}\text{Co}$ , le  $^{125}\text{Sb}$  et les  $^{134/137}\text{Cs}$ . Les émetteurs alpha et le  $^{241}\text{Pu}$  n'ont pas été analysés en 2021 mais font l'objet d'un nouvel exercice d'inter-comparaison en 2022. Approximativement 0,8 g de l'échantillon a été envoyé aux 9 laboratoires participants. L'homogénéité entre les différents lots a été vérifiée au préalable via la faible dispersion des activités des traceurs de  $^{60}\text{Co}$  et  $^{137}\text{Cs}$  [242], respectivement  $64,2 \pm 19,1$  kBq/g et  $33,4 \pm 9,6$  kBq/g.

Au LASE, après la mise en solution de l'échantillon, le  $^{90}\text{Sr}$  a été analysé avec les deux méthodes développées lors de ce travail :

- La méthode optimisée par précipitations sélectives successives avec l'étape de séparation utilisant l'acide nitrique concentré à 69 % (section II.1.2.5), qui sera nommée pour cette section méthode par précipitations ;
- La méthode avec résine Sr® et 2 résines TRU® comme prétraitement (section III.3.4.3), qui sera nommée pour cette section méthode avec résines d'extraction.

Pour rappel, à l'issue de la mise en œuvre d'une seule colonne TRU®, le taux de recroissance n'était pas correct, ce qui pourrait être lié à la présence d'un interférent tel que le  $^{241}\text{Pu}$  non caractérisé pour le moment. L'utilisation de deux colonnes TRU® a permis de résoudre le problème de recroissance.

Avec la méthode par précipitations, l'activité du  $^{90}\text{Sr}$  est déterminée par comptage proportionnel et le rendement sur Sr stable par gravimétrie. Dans le second cas, la scintillation liquide est utilisée pour la mesure du  $^{90}\text{Sr}$  et l'ICP-AES pour le rendement en Sr.

Une activité en Sr a été mesurée à 165 Bq/g sur un essai avec la méthode par précipitation et à 169 Bq/g sur deux essais en utilisant la méthode avec résines d'extraction (incertitude de mesure à 12 % à  $k = 2$ ). La valeur de l'En déterminée avec les résultats des deux méthodes est de 0,3. Les trois essais ont été validés par vérification du taux de recroissance de l' $^{90}\text{Y}$ . En prenant compte la moyenne des 3 essais, l'activité en  $^{90}\text{Sr}$  obtenue est de  $168 \pm 25$  Bq/g.

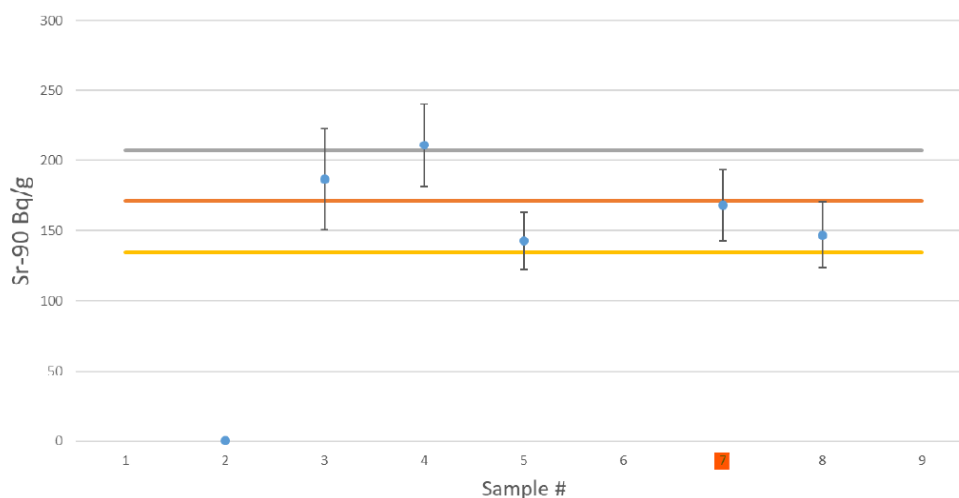


Figure 64 : Activité en  $^{90}\text{Sr}$  mesurée de chaque laboratoire par rapport à la valeur assignée [242]. Le code du LASE est le #7 (surligné en rouge)

La valeur d'activité assignée pour le <sup>90</sup>Sr sur la base de 5 mesures rendues par les laboratoires participants est de  $171 \pm 36$  Bq/g. Le z-score obtenu par le LASE est de 0,1 (calculé selon la méthode présentée dans le rapport [242]) qui est un résultat très satisfaisant et qui permet de valider les deux méthodes développées et particulièrement la méthode sur résines d'extraction qui n'avait pas encore été évaluée par un test d'aptitude (Figure 64).

Si les résultats des deux méthodes sont évalués séparément et les z-score recalculés, les valeurs sont respectivement de 0,3 et de 0,1 pour la méthode par précipitations et pour la méthode avec résines d'extraction. Les deux mesures ont permis de déterminer l'activité en <sup>90</sup>Sr dans un échantillon complexe avec succès et peuvent, par conséquent, être validées.

L'étude approfondie du protocole reposant sur la résine Sr<sup>®</sup> a permis de comprendre, en partie, la problématique liée au prétraitement par précipitations avant la séparation sur résine Sr<sup>®</sup> utilisée dans la méthode standard du LASE. Il a été mis en évidence qu'il serait compliqué de résoudre le problème lié à la perte du Sr en gardant le même principe de prétraitement. En conséquence, une nouvelle étape de prétraitement a été mise au point. La mise en œuvre d'une séparation sur résine TRU<sup>®</sup> en amont de la séparation sur résine Sr<sup>®</sup> a permis d'obtenir des rendements élevés (supérieurs à 90 %) et de simplifier la méthode en diminuant le nombre d'étapes.

De plus, la recroissance de l'<sup>90</sup>Y a été déterminée pour vérifier formellement l'utilisation de ce paramètre pour la validation des résultats en scintillation liquide. La méthode basée sur les résines TRU<sup>®</sup> et Sr<sup>®</sup> a été validée sur différents types d'échantillons de déchets radioactifs et avec un test d'aptitude européen, ce qui a également permis de mettre en évidence la nécessité d'utiliser une seconde résine TRU<sup>®</sup> en cas d'analyse d'échantillons fortement contaminés en Pu. La méthode reste rapide et efficace avec des rendements très élevés même pour des échantillons complexes.

### III.5. Comparaison de techniques de séparation : flux gravitationnel, boîte à vide, basse pression sur système automatisé PrepFast MC®

Les trois techniques de séparation (flux gravitationnel, boîte à vide et basse pression sur système automatisé PrepFast MC®) ont été comparées pour la séparation d'échantillons simples afin d'évaluer leurs avantages et inconvénients.

La Figure 65 montre le profil de séparation d'un échantillon contenant du Sr et du Ca avec les trois systèmes.

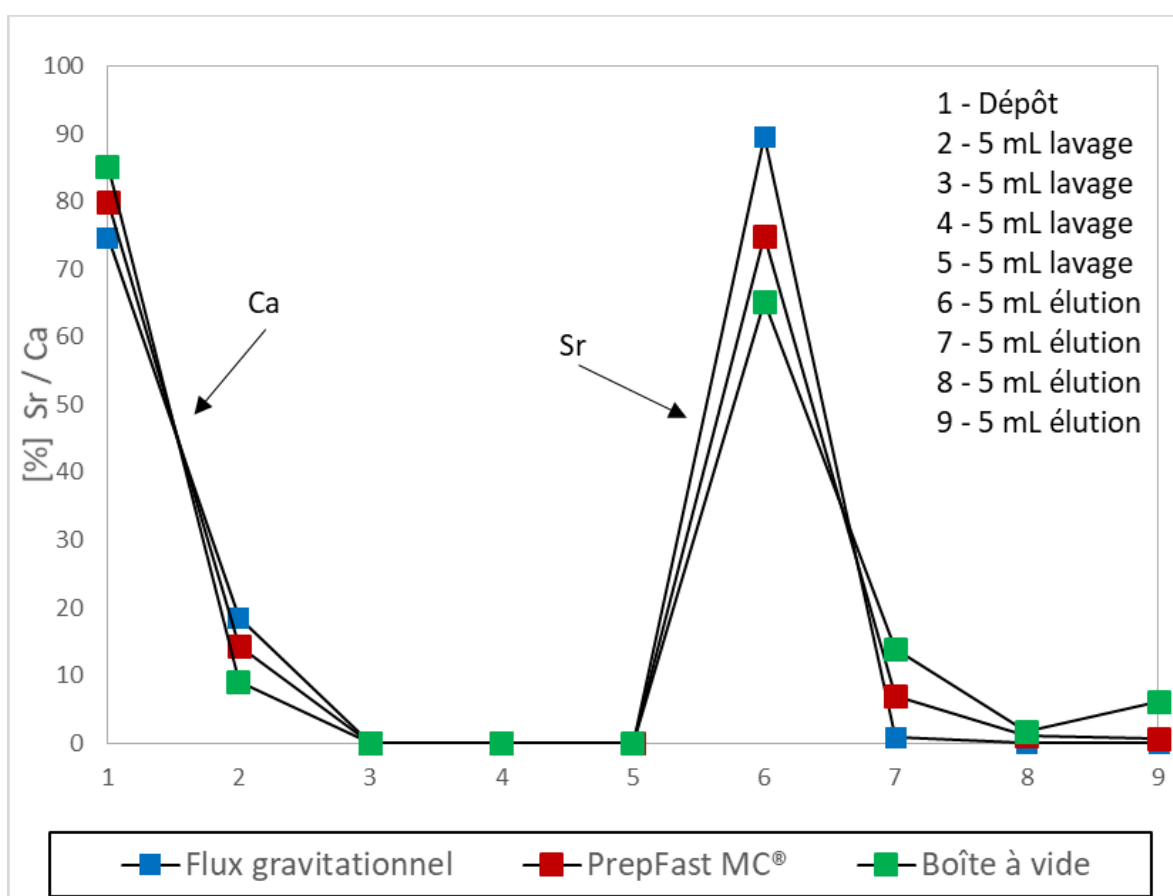


Figure 65 : Suivi du profil de séparation d'un échantillon contenant du Sr et du Ca sur résine Sr® avec 3 techniques différentes, flux gravitationnel (bleu), PrepFast MC® (vert) et boîte à vide (rouge)

La première constatation est la similarité entre les trois profils. En effet, pour les trois systèmes, il n'y a plus de Ca à partir de la fraction 3 (2<sup>ème</sup> fraction de lavage) et la majorité du

Ca est éliminé lors du dépôt (1<sup>ère</sup> fraction). En ce qui concerne le Sr, il y a une légère différence entre les trois systèmes. Dans le cas de l'élution sous flux gravitationnel, le Sr est élué entièrement dans la 1<sup>ère</sup> fraction d'élution (n°6). Même si pour les deux autres systèmes, la majorité du Sr est également éluee dans cette fraction, elle continue sur la fraction n°7. Lors de cette expérience, une particularité est observée sur la boîte à vide avec du Sr dans la dernière fraction n°9.

Ces variations sont très probablement dues en partie aux vitesses de passage des éluants sur la résine, autrement dit, au temps de contact entre la résine et l'éluant. De plus, les cartouches utilisées sur boîte à vide sont remplies avec de la résine à granulométrie plus fine (50-100 µm contre 100-150 µm pour le flux gravitationnel et le système PrepFast MC®), la surface de contact est donc plus grande et la séparation favorisée. Ceci compense le temps de contact plus court dû à la vitesse d'élution plus rapide.

Le flux gravitationnel est la méthode la plus lente (~2h-2h30 pour une séparation) mais elle montre la séparation la plus nette car le temps de contact plus élevé permet de récupérer le Sr dans une seule fraction (rendement de 91 %). Le système PrepFast MC® est plus rapide (~1h30 pour une séparation) mais les nombreux rinçages automatiques nécessaires pour éviter les contaminations entre les fractions ralentissent le processus et génèrent une plus grande quantité d'effluents. La qualité de la séparation est très satisfaisante avec un rendement de 84 %. Pour la boîte à vide, le rendement est également élevé avec 87 % de rendement et la méthode est la plus rapide (~45 min pour une séparation). Le profil d'élution particulier de cet essai, avec du Sr dans la dernière fraction alors qu'il n'y en a pas dans l'avant-dernière rappelle qu'il faut faire attention à la régulation de la vitesse qui est manuelle et qui peut donc être difficile à stabiliser. Il s'agit sûrement de la cause de ce profil particulier. Il faut en effet une vitesse régulée pour respecter le temps nécessaire pour obtenir un équilibre entre la phase mobile et la phase stationnaire.

Le Tableau 25 récapitule les paramètres principaux des différentes techniques de séparation. Chacune possède ses avantages et inconvénients et leur utilisation va dépendre de la problématique à étudier.

Tableau 25 : Comparatif des différentes techniques de séparation

Technique de séparation	Manuel / automatisé	Temps de séparation*	Réutilisation de la résine	Risque de contamination inter-échantillons	Coût du système
Flux gravitationnel	Manuel	~2 - 2 h 30	Possible	Non si absence de réutilisation	+
PrepFast MC®	Automatisé	~1 h 30	Oui	Possible (réutilisation résine, mêmes tuyaux)	+++
Boîte à vide	Manuel	~45 min	Possible	Possible (éclaboussures)	++

\*Pour une séparation sur résine Sr® selon la méthode du LASE (Figure 52)

L'élution simple avec flux gravitationnel a pour avantage le peu de moyen nécessaire car il suffit d'un support et du matériel de base du laboratoire pour la séparation. De plus, il y a peu de risque de contamination entre les échantillons car tout le matériel (excepté le support qui n'est pas en contact avec l'échantillon) est utilisé une seule fois. Par contre, cette méthode est longue et ne présente aucune possibilité d'automatisation. Il est toutefois possible d'utiliser des pompes péristaltiques pour accélérer le processus mais il faut faire attention à ne pas aller trop vite au risque de perdre la sélectivité. Comme pour les boîtes à vide, la régulation de la vitesse peut être délicate.

Le système PrepFast MC® présente des caractéristiques opposées car son principal avantage est son automatisation et la possibilité de faire de nombreuses répétitions. En effet, il est possible de programmer un grand nombre de séparations à la suite tant qu'il n'est pas nécessaire de changer la résine (encore peu d'expériences sur la fréquence de changement) ou de remplir les flacons d'éluants (contenance 5 L par éluant). Toutefois, deux désavantages non négligeables sont à souligner : le risque de contamination inter-échantillons et la quantité d'effluents produits. En effet, les nombreux tuyaux, vannes et la résine qui est réutilisée sont une source de contamination. Il y a heureusement un grand nombre de rinçages automatiques de l'appareil entre les fractions et les échantillons et la possibilité de faire un blanc entre chaque échantillon pour vérifier l'absence de contamination. Ces mesures ont pour défaut d'augmenter les déchets liquides produits. A l'issue de cette étude, on peut conclure que le système PrepFast MC® est à privilégier pour le développement de nouvelles méthodes et notamment pour les tests de la sélectivité de nouvelles résines en milieu inactif. Toutefois, certains laboratoires l'utilisent déjà en routine pour la séparation d'échantillons d'urines et

environnementaux (par exemple, des eaux de mer) [170, 243]. Cela permet également de diminuer le risque potentiel d'exposition aux radiations des opérateurs.

Enfin, la boîte à vide constitue un compromis intéressant. C'est la méthode la plus rapide et elle prend une place limitée sous sorbonne même si les besoins en matériel sont un peu plus importants que pour l'élution sous flux gravitationnel (par exemple, pompe à vide, raccords, embouts de pipette pour la boîte à vide). Les risques de contamination existent mais peuvent être facilement réduits par des précautions simples. En premier lieu, il est important de choisir les embouts de pipette adaptés en sortie de colonne, ce qui permet d'éviter les éclaboussures. Il est également préférable de placer le haut du flacon récepteur au plus proche du couvercle de la boîte à vide et d'ajouter un Parafilm® percé au-dessus du flacon. Un autre avantage de la boîte à vide est de pouvoir mettre des colonnes en séries afin d'optimiser les manipulations lors de la séparation.





# Chapitre IV

## Evaluation de nouvelles résines d'extraction chromatographique



## IV. Evaluation de nouvelles résines d'extraction chromatographique

La résine Sr<sup>®</sup> reconnue pour sa sélectivité est largement utilisée pour la séparation du Sr [125, 200]. Dans le chapitre III, son efficacité couplée à la résine TRU<sup>®</sup> a permis de mettre au point une méthode capable d'isoler le Sr dans des échantillons complexes. Il a également été démontré que des effluents simples peuvent être séparés sans prétraitement mais il faut tout de même évaporer l'échantillon au préalable pour qu'il soit dans le milieu adéquat, à savoir en milieu acide nitrique 6 M.

La nouvelle résine TK100<sup>®</sup> proposée par Triskem [158] permet un dépôt des échantillons dans une large gamme de pH allant de 2 à 8, ce qui présente l'avantage d'éviter la mise à sec des échantillons non acides initialement, typiquement des eaux naturelles et des effluents issus d'installations nucléaires. Etant donné la littérature encore limitée sur cette résine [159], il a été jugé opportun de tester ses potentialités d'utilisation pour la séparation du <sup>90</sup>Sr dans les déchets et effluents radioactifs.

Un autre problème lié à la méthode basée sur la résine Sr<sup>®</sup> est l'utilisation de cocktails scintillants pour la mesure nucléaire par scintillation liquide. En effet, comme précisé dans la précédemment, ces derniers sont touchés par la directive REACH et sont donc amenés à être interdits au laboratoire ou, au minimum, soumis à autorisation. Une alternative est de mesurer l'activité par scintillation plastique. Pour cela, il est possible d'utiliser une résine de scintillation plastique sélective pour le <sup>90</sup>Sr développée par Bagán et al. [94], nommée la résine PS-Sr qui a été présentée dans la section I.6.4.3. Cette résine fournie dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de Bagán a été testée et une méthode développée pour l'analyse du <sup>90</sup>Sr dans le déchets et effluents radioactifs.

### IV.1. Résine TK100<sup>®</sup>

Une méthode de séparation sur la résine TK100<sup>®</sup> pour la purification du <sup>90</sup>Sr a été établie en se basant sur la littérature [158, 232]. Elle a d'abord été testée sur des échantillons synthétiques simples avant d'être optimisée grâce à la méthodologie des plans d'expériences (DoE).

#### IV.1.1. Matériels et réactifs

Des solutions de sel anhydre  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Merck) ont été réalisées dans l'acide nitrique 6 M obtenu à partir de la dilution de l'acide nitrique concentré à 69 % pour analyse, acheté auprès de Merck ou de Supelco. Ce dernier a également été utilisé pour préparer les éluants nécessaires à la séparation. De l'acide chlorhydrique concentré à 37 % (VWR) a par ailleurs été utilisé pour obtenir un éluant de concentration 2M. D'autres échantillons synthétiques ont été préparés en vue des tests de la résine, pour lesquels le sel de nitrate  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Fisher Chemical) a été ajouté. Un échantillon synthétique réalisé à partir de la solution multi-élémentaire QC28 a également été purifié sur résine TK100<sup>®</sup>. L'eau utilisée pour les expériences était de qualité ultra-pure provenant d'un système de purification Milli-Q (Millipore, France).

La résine TK100<sup>®</sup> a été fournie par Triskem International (France) en vrac avec une granulométrie de 100-150  $\mu\text{m}$ . Elle a dû être conditionnée en cartouche pour l'utilisation de la boîte à vide. Cette dernière a été préférée à la colonne par flux gravitationnel, plus lente, et au système PrepFast MC<sup>®</sup> qui présentait un problème technique lors de cette étude.

Comme précédemment, les concentrations en éléments stables dans les différentes fractions ont été déterminées par ICP-AES selon le protocole présenté en section II.1.2.1. Le logiciel NemrodW<sup>®</sup> [192] a été utilisé pour l'approche par DoE.

#### IV.1.2. Expériences

En premier lieu, le protocole basé sur la littérature a été testé sur un échantillon contenant 2 mg de Sr dans l'acide nitrique 6 M (Figure 66).

La méthode de purification commence par un conditionnement de la résine dans l'acide nitrique 6 M. Ensuite, 5 mL de l'échantillon, qui est ici une solution de nitrate de Sr (2 mg de Sr stable) dans l'acide nitrique 6 M, sont déposés sur la colonne. Ensuite, la résine est lavée avec 15 mL d'acide nitrique 8 M. Finalement, le Sr est élué avec 15 mL d'HCl 2 M. Les différentes séparations ont été effectuées sur boîte à vide.

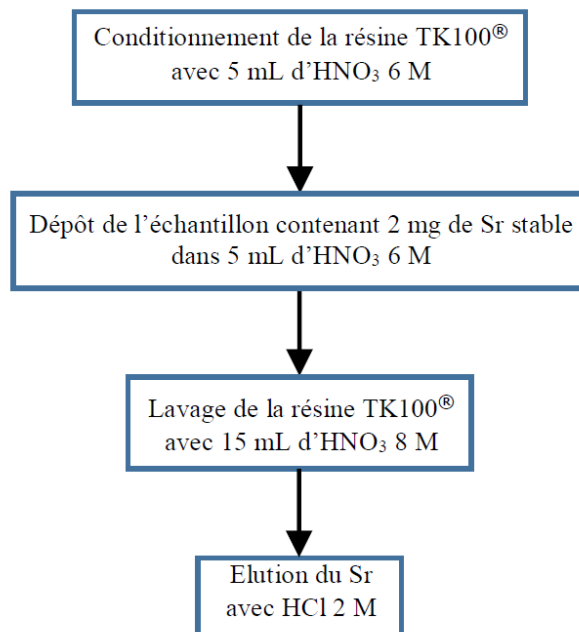


Figure 66 : Protocole de séparation du <sup>90</sup>Sr sur la résine TK100® [232]

Avec ce premier protocole, la quantité de Sr récupérée dans la fraction d'élution était très faible. Il a donc été décidé de tester deux protocoles alternatifs :

- La première alternative est de diminuer le volume de lavage avec seulement 10 mL de HNO<sub>3</sub> 8 M. En effet, selon la Figure 30, seul le Ba est éliminé entre 10 et 15 mL de lavage et comme précisé précédemment, mis à part dans les bétons barytés, il est rarement présent en forte quantité dans les déchets et effluents radioactifs.
- La seconde consiste à diminuer la concentration en HNO<sub>3</sub> de la solution échantillon de 6 M à 0,01 M. Etant donné que le pH recommandé pour le dépôt se situe entre 2 et 8, le milieu HNO<sub>3</sub> 6 M avait peut-être un pH trop bas (pH < 1) et a détérioré la capacité de la résine à fixer le Sr.

Malgré ces changements, les rendements en Sr sont restés toujours très faibles. Il a donc été décidé de faire un plan de criblage selon Plackett-Burman pour déterminer les paramètres influents afin d'obtenir une récupération satisfaisante du Sr et en particulier vérifier la sélectivité vis-à-vis du Ca (Tableau 26).

Trois facteurs ont été déterminés comme potentiellement influents : la concentration en acide nitrique lors du dépôt ( $C_{\text{dépôt}}$ ), le volume de la fraction de lavage ( $V_{\text{lavage}}$ ) et la concentration en HNO<sub>3</sub> pour le lavage ( $C_{\text{lavage}}$ ). Afin de vérifier la séparation en plus du

rendement en Sr, 1 mg de Ca a été ajouté à l'échantillon. Deux réponses ont été prises en compte dans l'approche par DoE : le rendement en Sr et le rendement en Ca.

Tableau 26 : Plan expérimental de Plackett-Burman pour identifier les paramètres influençant le rendement en Sr ( $\eta_{Sr}$ ) et le rendement en Ca ( $\eta_{Ca}$ ) obtenus après la séparation sur résine TK100<sup>®</sup> (plan de criblage). Les incertitudes sur la réponse (déterminée à partir d'analyses par ICP-AES) sont de 10 % à  $k=2$

Facteur	C <sub>dépôt</sub> [M]		V <sub>lavage</sub> [mL]		C <sub>lavage</sub> [M]		Réponse	
	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	(-1)	(+1)	$\eta_{Sr}$ [%]	$\eta_{Ca}$ [%]
Niveaux	1	8	1	3	0*	1*		
Essai	X <sub>1</sub>		X <sub>2</sub>		X <sub>3</sub>		Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
1	6		15		4		36	0,1
2	0,01		15		8		37	0,1
3	6		10		8		56	0,1
4	0,01		10		4		49	0,2

Malgré les rendements en Sr relativement bas obtenus (maximum 56 %), les paramètres ont été fixés à l'issue du plan de criblage à C<sub>dépôt</sub> = 6 M, V<sub>lavage</sub> = 10 mL et C<sub>lavage</sub> = 8 M. Ainsi, le protocole a ensuite pu être testé sur un échantillon synthétique basé sur la solution multi-élémentaire QC28 pour vérifier sa sélectivité et comparer les performances des différentes résines étudiées durant ce projet (section IV.3).

#### IV.1.3. Résultats et discussions

Le protocole basé sur la littérature (Figure 66) a été appliqué à un échantillon contenant 2 mg de Sr dans HNO<sub>3</sub> 6 M. La séparation a été réalisée sur boîte à vide mais des tests complémentaires ont été faits par flux gravitationnel et avec le système PrepFast MC<sup>®</sup> pour vérifier que le problème de rendement n'était pas lié au système de séparation utilisé. En effet, les rendements en Sr étaient compris entre 5 et 15 % dans la fraction d'élution. Le Sr a été élué principalement avec les fractions de lavage. Suite à ces résultats, le fournisseur Triskem a été contacté et il a été établi que le lot de résine TK100<sup>®</sup> utilisé (datant de 2019 et utilisé en juin 2021) s'était sûrement dégradé amenant un questionnement quant à la pérennité de la résine.

De nouveaux essais ont été effectués avec un nouveau lot de résine fabriquée en 2020 avec un dépôt de l'échantillon en milieu  $\text{HNO}_3$  6M. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 67.

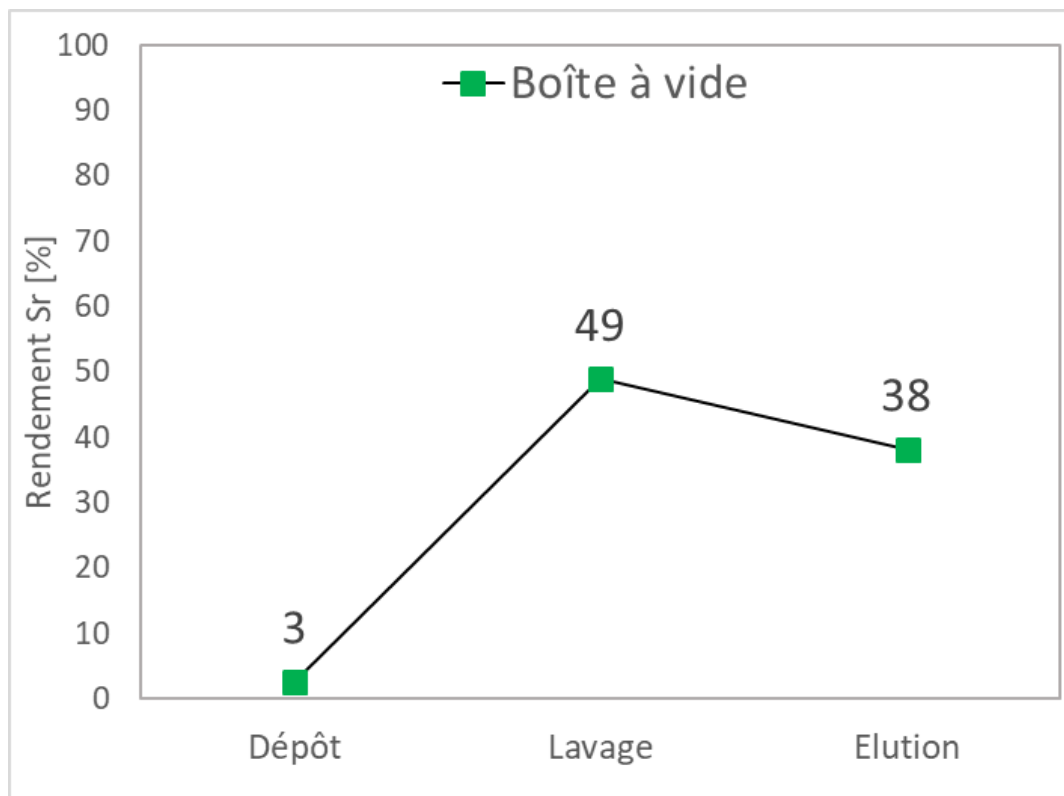


Figure 67 : Séparation du Sr sur la résine TK100® sur boîte à vide selon le protocole basé sur la littérature (Figure 66). Les incertitudes sur la réponse (déterminée à partir d'analyses par ICP-AES) sont de 10 % à  $k=2$ .

Malgré l'obtention de meilleurs résultats en comparaison au précédent lot de résine, le rendement obtenu en Sr n'est toujours pas satisfaisant (valeur maximale de 38 % déterminée avec la boîte à vide) alors que Triskem prévoit des rendements d'environ 75 %. A noter que le reste du Sr est perdu avec la fraction de lavage : le Sr n'est toujours pas fixé totalement sur la résine. La conformité de ce nouveau lot de résine a cependant été validée par Triskem.

Deux nouvelles alternatives au premier protocole ont été testées sur le même échantillon (Figure 68).



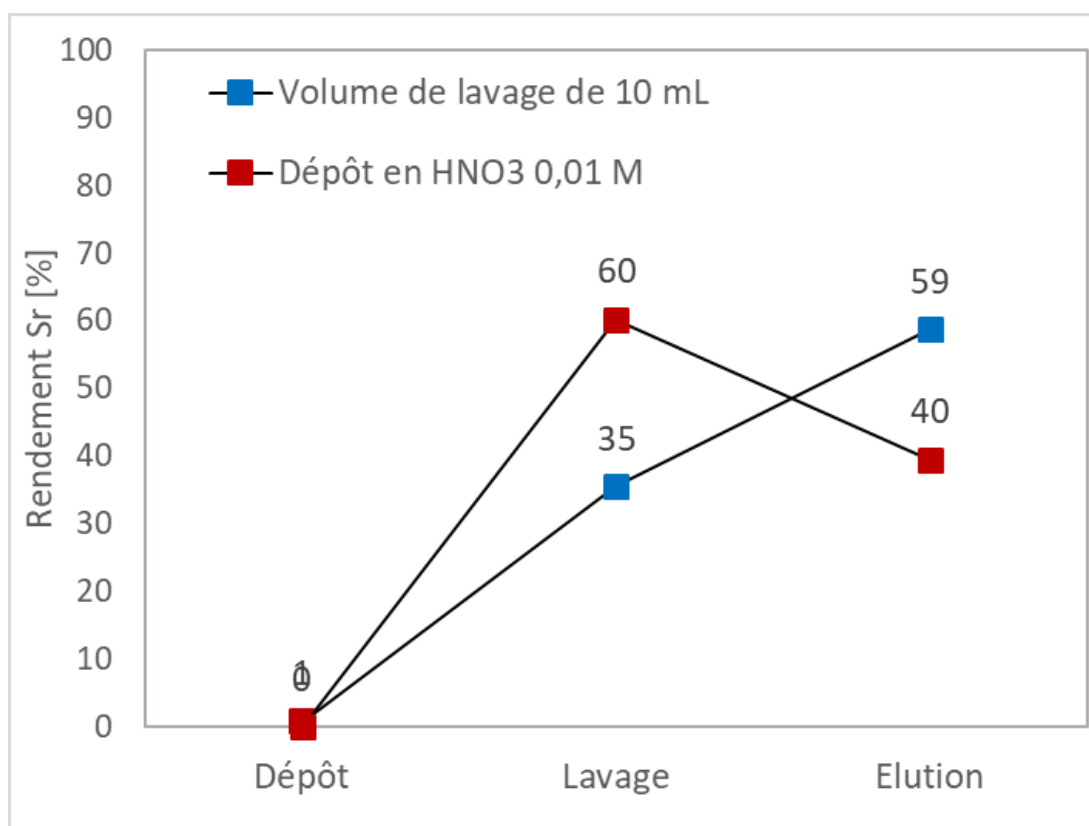


Figure 68 : Séparation du Sr sur la résine TK100<sup>®</sup> par boîte à vide selon deux alternatives au protocole initial, avec 10 mL de volume de lavage (bleu) et avec un échantillon dans 0,01 M HNO<sub>3</sub> lors du dépôt (rouge). Les incertitudes sur la réponse (déterminée à partir d'analyses par ICP-AES) sont de 10 % à k=2.

Le rendement en Sr obtenu pour ces deux alternatives au protocole initial est respectivement 59 % avec le protocole utilisant 10 mL de volume de lavage et 40 % avec le protocole faisant un dépôt en HNO<sub>3</sub> 0,01 M. Le reste du Sr est en grande majorité perdu lors du lavage. En conséquence, le rendement maximal de 59 % est obtenu avec le volume de lavage minimal de 10 mL. Le dépôt en milieu HNO<sub>3</sub> 0,01 M n'a pas une influence significative en comparaison au premier protocole.

Il reste un paramètre du protocole qui n'a pas été testé : il s'agit de la concentration en HNO<sub>3</sub> de la fraction de lavage qui était jusqu'ici de 8 M. Par ailleurs, la sélectivité de la résine TK100<sup>®</sup> vis-à-vis du Ca n'a pas encore été étudiée. Ainsi, afin d'évaluer l'influence de ces paramètres sur le rendement et la sélectivité, un plan de criblage selon Plackett-Burman, présenté dans le Tableau 26, a été réalisé avec 3 facteurs ( $C_{\text{dépôt}}$ ,  $V_{\text{lavage}}$  et  $C_{\text{lavage}}$ ) et 2 réponses (rendements en Sr et Ca dans la fraction d'élution).

L'équation obtenue pour le rendement en Sr est la suivante :

$$Y_1 = 44,50 + 1,50 X_1 - 8,00 X_2 + 2,00 X_3$$

Équation 17

Où  $Y_1$  est le rendement en Sr et les variables  $X_i$  sont les facteurs en unité codée (-1 ou +1) présentés dans le Tableau 26. Le diagramme de Pareto relatif à ces résultats est illustré sur la Figure 69.

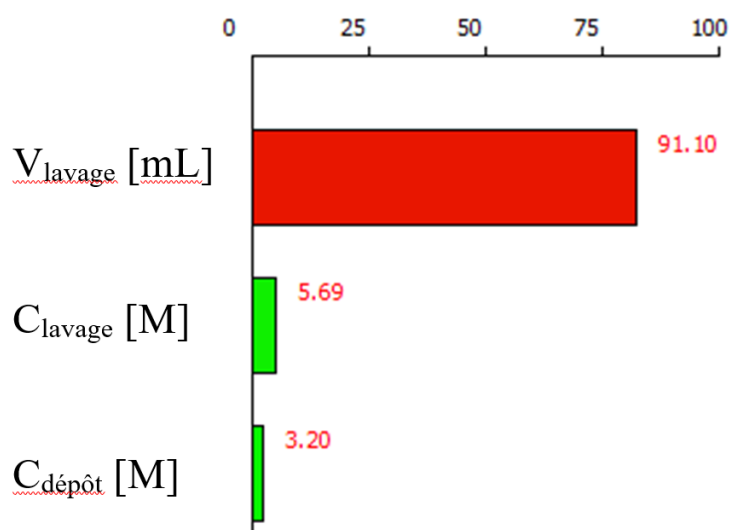


Figure 69 : Graphique de Pareto des effets individuels pour le rendement en Sr [%]

Les résultats obtenus avec le plan de criblage confirment ce qui avait été observé avec les précédents essais (Figure 68). Le volume de lavage est le paramètre le plus influent. Cependant, étant donné les coefficients (poids des paramètres) de l'Équation 17 par rapport au terme constant (44,50), le coefficient de  $X_2$  (volume de lavage) n'est pas si important (8,00). Ceci est dû au fait que les rendements en Sr n'ont pas un grand domaine de variations (de 36 à 56 %) mais surtout ils ne sont pas très élevés.

La présence du Ca n'a pas eu d'influence particulière sur le protocole. Il n'a d'ailleurs presque pas été récupéré dans les fractions d'élution (< 1 %). C'est pourquoi les résultats pour le rendement en Ca n'ont pas été traités selon le plan d'expériences. Toutefois, ces résultats démontrent la sélectivité de la résine pour la séparation du Sr par rapport au Ca.

Au vu des résultats obtenus avec le plan de criblage, il a été décidé de fixer les paramètres du protocole : à savoir, un dépôt en  $\text{HNO}_3$  6 M (5 mL), un lavage avec 10 mL d' $\text{HNO}_3$  8 M et une

élution avec 15 mL HCl 2 M. Les paramètres relatifs à la fraction d'élution n'ont pas été étudiés car le Sr est perdu pendant le lavage et c'est donc sur cette étape que l'étude a été centrée.

Le rendement maximum obtenu jusqu'ici est de 59 %, ce qui est inférieur au rendement annoncé par le fournisseur à 75 %. La sélectivité a tout de même été évaluée sur 27 contaminants de la solution multi-élémentaire QC28 (Figure 70).

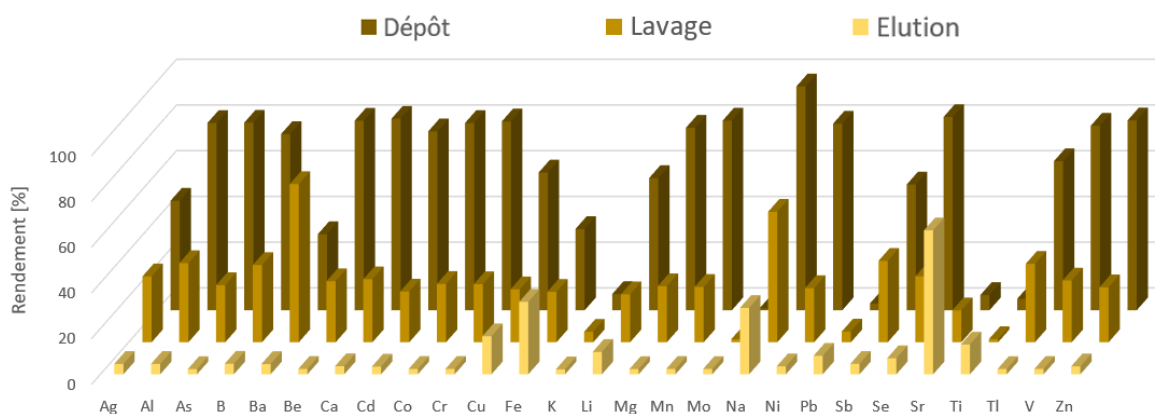


Figure 70 : Distribution de 27 contaminants et du Sr lors de la séparation sur la résine TK100<sup>®</sup>. Les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont de 10 % à  $k = 2$

Même si la méthode optimisée pour maximiser le rendement en Sr s'est montrée sélective par rapport au Ca, les résultats sur l'échantillon multi-élémentaire mettent en évidence un problème de sélectivité avec la présence de Cu (17 % de la quantité initiale de 1 mg), de Fe (32 %), de Li (10 %), de Na (29 %), de Pb (8 %), de Se (7 %) et de Ti (13 %) dans la fraction relative au Sr. Leur séparation n'est pas particulièrement mentionnée dans la littérature disponible [158, 159]. Les éléments présents à plus de 5 % de leur quantité initiale ont donc été listés précédemment mais on peut aussi remarquer qu'il reste des traces (rendements compris entre 2 et 5 %) des autres éléments du QC28. Le rendement en Sr quant à lui a atteint 62 % en accord avec les résultats précédents. Pour améliorer la sélectivité de la méthode, il faudrait probablement augmenter le volume de lavage mais cela impliquerait une perte du Sr et donc un rendement trop bas pour envisager l'utilisation de la résine TK100<sup>®</sup> pour la séparation du Sr. Les valeurs de rendements faibles en Sr sont en adéquation avec les constatations de Gačnik et al. [159] qui avaient aussi mis en évidence ce problème.

Des options pourraient encore être testées pour améliorer le protocole (par exemple, changement d'éluant ou ajout d'un complexant dans l'éluant) mais cela demanderait une

étude approfondie et longue pour des résultats incertains et un gain minime en comparaison aux performances très satisfaisantes de la résine Sr<sup>®</sup>. L'autre problème important que cette étude a soulevé, est la stabilité de la résine. En effet, la dégradation observée de la résine montre un potentiel problème de pérennité et par conséquent de fiabilité mais Triskem est en train d'étudier des options pour résoudre ce problème.

A l'issue de ces travaux, la résine TK100<sup>®</sup> n'est pas considérée comme prometteuse pour notre problématique de séparation du <sup>90</sup>Sr dans les déchets et effluents radioactifs et n'a pas été retenue par la suite.

## IV.2. Résine PS-Sr

La résine PS-Sr dite scintillante constitue une alternative à la méthode basée sur la résine Sr<sup>®</sup> qui permettrait l'élimination des cocktails scintillants en remplaçant la scintillation liquide par la scintillation plastique. De plus, la méthode de séparation est simplifiée en supprimant l'étape d'élution finale. Dans cette étude, les performances de la résine ont d'abord été évaluées avec une source pour déterminer l'efficacité de comptage et vérifier la recroissance de l'<sup>90</sup>Y. La sélectivité a également été évaluée avec un échantillon synthétique basé sur la solution multi-élémentaire QC28. Enfin, la méthode développée a été validée sur des échantillons réels.

### IV.2.1. Matériels et réactifs

Comme précédemment, les différents échantillons synthétiques ont été préparés avec le sel anhydre Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Merck), la solution multi-élémentaire QC28 (SPEX, Certiprep) et dopés avec une dilution de la source fille de <sup>90</sup>Sr + <sup>90</sup>Y (CERCA) ayant une activité de 32 Bq/g. Ils étaient préparés à partir de l'acide nitrique concentré à 69 % pour analyse (fourni par Merck ou Supelco) dilué, qui a également servi pour les éluants de séparation. Le sel de LiNO<sub>3</sub> (VWR) a été utilisé pour préparer la solution d'éluant de LiNO<sub>3</sub> 6M nécessaire à la séparation sur résine PS-Sr. Les produits utilisés étaient tous de qualité analytique. L'eau utilisée pour les expériences était de qualité ultra-pure provenant d'un système de purification Milli-Q

(Millipore, France). Les concentrations en éléments stables ont été déterminées par ICP-AES selon la méthode décrite dans la section II.1.2.1.

Les mesures nucléaires par scintillation plastique ont été faites sur le même compteur que pour la scintillation liquide, l'appareil AccuFLEX LSC-8000<sup>®</sup> (Hitachi), avec les mêmes flacons standards (20 mL) et le même protocole de mesure.

Des mesures d'autoradiographie ont été réalisées avec l'appareil BetaIMAGER<sup>™</sup> DFINE (Biospacelab).

La résine PS-Sr a été fabriquée par le groupe de J. Garcia de l'Université de Barcelone et envoyée au LASE dans le cadre d'une collaboration. Elle a été conditionnée au préalable dans des cartouches de 2 mL (soit 1,5 g de résine) pour être utilisée avec une boîte à vide.

#### IV.2.2. Expériences

La méthode basée sur la résine PS-Sr en vue de l'analyse du <sup>90</sup>Sr a été adaptée des méthodes publiées [94, 161, 162] et de la méthode optimisée durant ce projet sur résine Sr<sup>®</sup> avec la résine TRU<sup>®</sup> comme prétraitement (section III.3.4).

Comme proposé dans la littérature [94, 161, 162], 5 mg de Sr stable sont utilisés comme traceur pour la détermination du rendement de séparation. L'échantillon auquel a été ajouté le Sr stable est évaporé à sec et dissous dans l'acide nitrique 6 M. La solution est déposée dans le réservoir placé en dessus des deux cartouches (résine TRU<sup>®</sup> et résine PS-Sr) placées en série sur la boîte à vide (Figure 71), préalablement conditionnées avec 5 mL d'acide nitrique 6 M. A partir de ce point, toutes les fractions doivent être collectées et réunies dans le même flacon de récupération (préalablement taré). L'élution de toutes les fractions doit, autant que possible, être réalisée à la vitesse d'environ 1 goutte/s. Après l'élution de la fraction de dépôt à travers les deux cartouches, la cartouche de résine TRU<sup>®</sup> est retirée du système et mise de côté. Un nouveau réservoir est mis en place en dessus de la cartouche de résine PS-Sr et 15 mL d'HNO<sub>3</sub> 4 M y sont déposés pour le premier lavage. Une fois le premier lavage terminé, un deuxième lavage est mené avec 4 mL de solution de LiNO<sub>3</sub> 6 M. A noter que ce milieu a été optimisé de manière à limiter les phénomènes de chimiluminescence et maximiser l'efficacité de comptage [94]. Ensuite, le vide est augmenté à 0,6 Bar de sous-pression pendant 10 min au

minimum pour sécher la résine PS-Sr. Un fois sèche, la cartouche de résine PS-Sr est retirée de la boîte à vide et placée dans le flacon de scintillation standard. La géométrie de la cartouche est adaptée au flacon et doit être placée verticalement au centre du flacon de façon stable. Le flacon est ensuite mis directement dans le compteur pour la mesure nucléaire du  $^{90}\text{Sr}$  qui est démarrée après 30 min de thermostatisation (Figure 71).

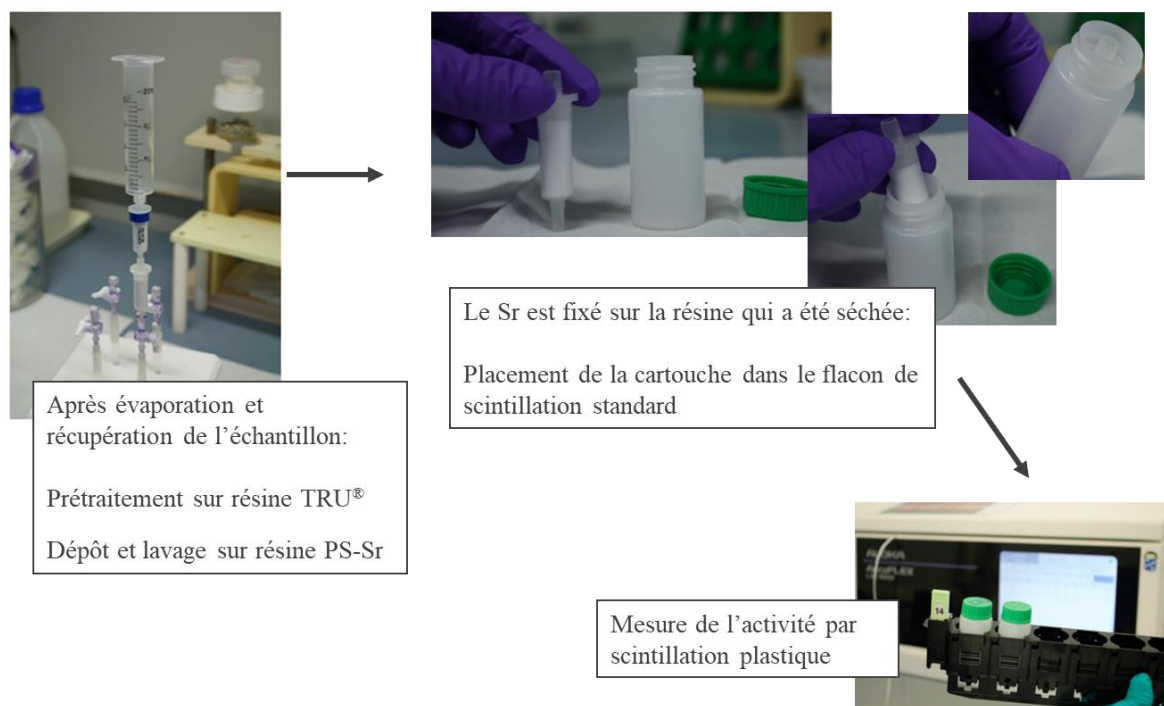


Figure 71 : Synopsis de la séparation et de la mesure du  $^{90}\text{Sr}$  basées sur l'utilisation de la résine dite scintillante PS-Sr

Le flacon contenant toutes les fractions de récupération réunies est ensuite utilisé pour récolter une dernière fraction de lavage de la résine TRU® avec 5 mL d'eau. Une fois cette étape terminée, la solution finale est pesée, homogénéisée par agitation et un volume connu est prélevé pour faire la dilution nécessaire en amont de la mesure du Sr stable par ICP-AES. Le rendement de séparation, c'est-à-dire la détermination de la quantité de Sr stable qui est fixée sur la résine PS-Sr, est donc calculé de façon indirecte par la mesure du Sr contenu dans les fractions de récupération réunies (pertes de Sr).

La dernière étape de cette méthode consiste à vérifier l'activité obtenue par mesure de  $^{90}\text{Y}$  les jours suivant la séparation. La méthode est présentée sur la Figure 72.

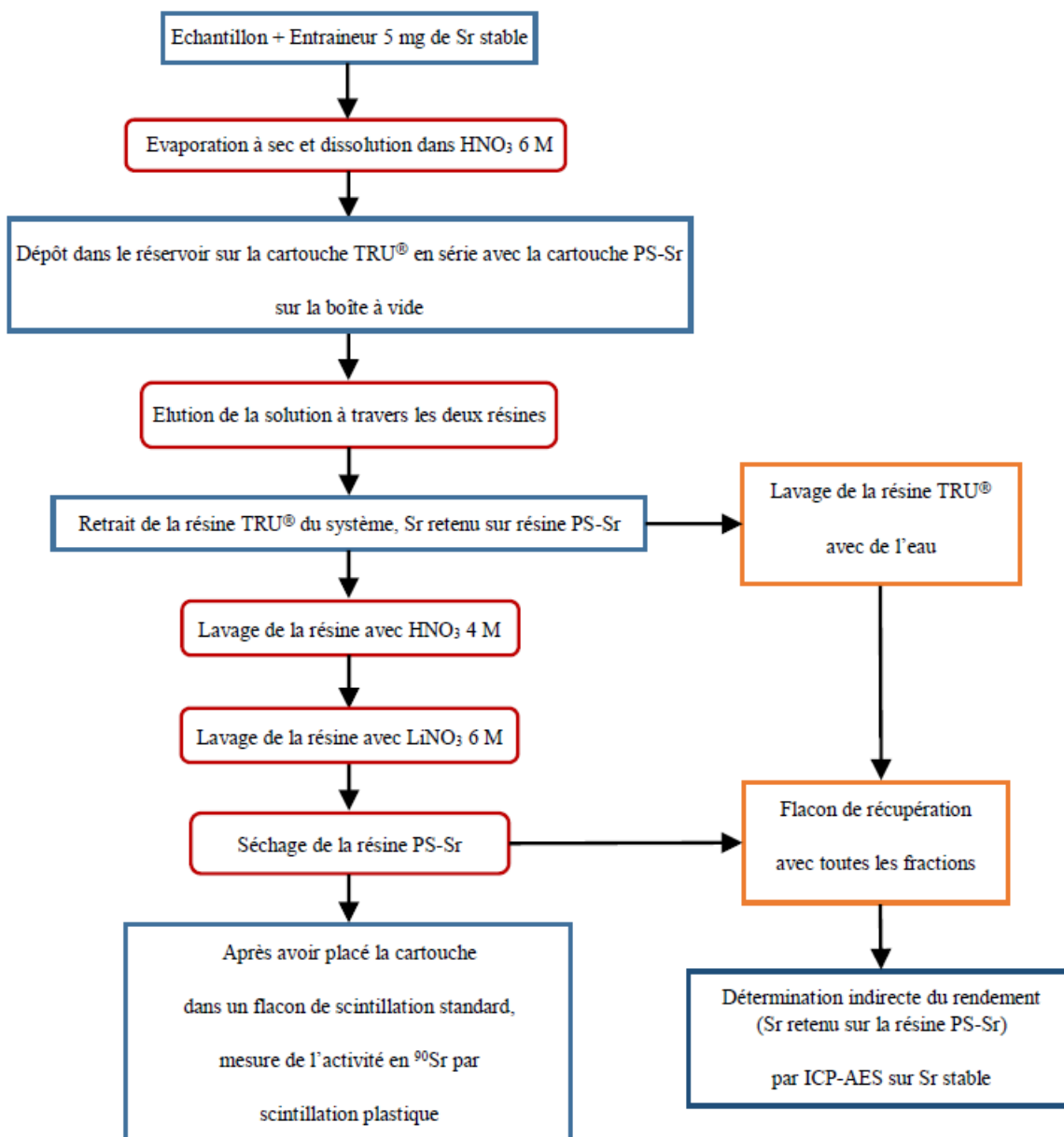


Figure 72 : Méthode pour la séparation sur résine PS-Sr pour mesurer l'activité du  $^{90}\text{Sr}$

Les premiers échantillons synthétiques analysés étaient des solutions contenant une quantité connue de source de  $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$  auxquels ont été ajoutés les 2 mg de Sr stable pour la détermination du rendement. Le but de ces mesures était principalement de déterminer l'efficacité de comptage mais elles ont également permis d'étudier l'influence de la masse de Sr stable retenue sur la résine sur la mesure nucléaire. Ces essais ont également servi à la vérification de la mesure de la recroissance de  $^{90}\text{Y}$ . Pour ces premiers échantillons, la cartouche de résine TRU® n'a pas été mise en œuvre car excepté  $^{90}\text{Y}$  qui est séparé sur résine Sr®, il n'y pas d'interférents dans ces échantillons synthétiques.

La sélectivité de la méthode a été évaluée avec la purification d'un échantillon synthétique contenant une quantité connue de la solution multi-élémentaire QC28. Cet échantillon a été dopé avec une quantité connue de source afin de vérifier l'efficacité de la mesure en présence de Pb fixé sur la colonne. Pour rappel, le Pb est fortement retenu sur la résine Sr<sup>®</sup> et peut poser problème dans le cas de la scintillation plastique puisqu'il sera encore présent sur la résine lors de la mesure nucléaire.

Finalement, la méthode a été appliquée à 3 échantillons réels : un effluent peu contaminé dopé avec une source (échantillon 1.C), un béton (échantillon 3.C) et un concentrat (échantillon 4.C). Un récapitulatif des échantillons utilisés durant le projet est présenté dans le Tableau A 2 et Tableau A 3.

### IV.2.3. Résultats et discussions

#### IV.2.3.1. Efficacité de la mesure par scintillation plastique

Deux aliquotes d'un échantillon synthétique contenant une source de <sup>90</sup>Sr ont été purifiées respectivement sur résine Sr<sup>®</sup> en vue de leur mesure par scintillation liquide et sur résine PS-Sr en vue de leur mesure par scintillation plastique. La comparaison des spectres obtenus par mesures nucléaires est présentée sur la Figure 73. Les rendements obtenus étaient respectivement de 86 % et 80 % pour les séparations sur résine Sr<sup>®</sup> et sur résine PS-Sr. Les résultats ont donc été divisés par le rendement pour être comparés directement.

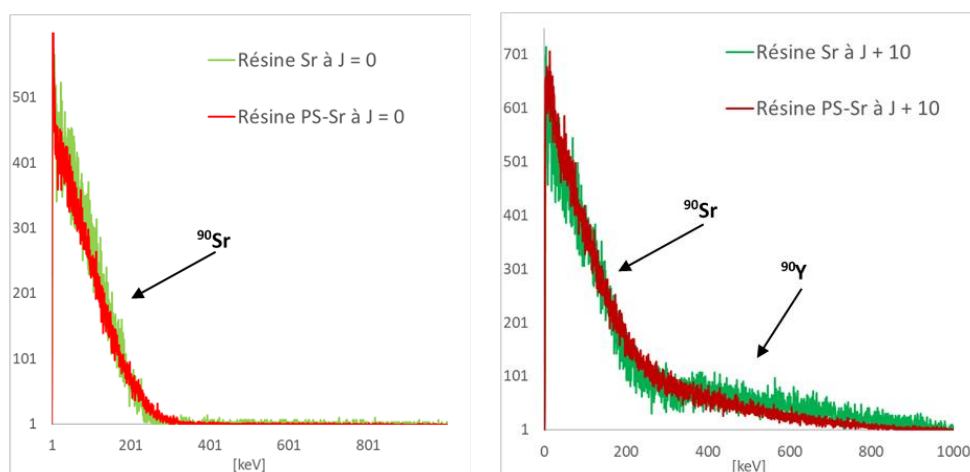


Figure 73 : Spectre de la mesure nucléaire du <sup>90</sup>Sr séparé sur résine Sr<sup>®</sup> avec analyse par scintillation liquide (vert) et sur résine PS-Sr par scintillation plastique (rouge), à J = 0 et J + 10 après la séparation (recroissance de l'<sup>90</sup>Y)



Dans le cas de la scintillation liquide, l'efficacité de comptage est déterminée à chaque mesure à partir d'une courbe de quenching établie au préalable. Pour la présente mesure, la valeur de l'efficacité était de 0,98 avec un biais entre l'activité déterminée et l'activité théorique de 0,1 %, ce qui est très satisfaisant.

Dans le cas de la mesure par scintillation plastique, Bagán et al. [94] ont appliqué une autre stratégie : une efficacité moyenne est déterminée à partir d'essais multiples et appliquée pour la mesure de tous les échantillons. Par exemple, pour les mesures d'eaux de mer, l'efficacité est de  $0,834 \pm 0,2$  % selon leur protocole optimisé. Si le même principe est appliqué pour la présente expérience, l'efficacité de comptage calculée pour la mesure sur résine PS-Sr est de 0,90 soit 8 % en dessous de celle obtenue par scintillation liquide, ce qui reste très acceptable pour notre problématique.

Cette différence est difficile à observer sur la Figure 73 où les courbes obtenues à  $J = 0$  sont très similaires mais la courbe rouge est effectivement légèrement plus basse. Ce premier résultat s'avère très encourageant car malgré des géométries et des milieux très différents, l'efficacité de comptage ne diminue pas drastiquement pour la mesure du  $^{90}\text{Sr}$  sur résine PS-Sr.

Sur le graphique à  $J + 7$ , la différence entre les deux courbes est plus aisée à observer. En effet, l' $^{90}\text{Y}$  est plus affecté par le changement de géométrie et de milieu. Le signal de l' $^{90}\text{Y}$  est donc quenché, ce qui se manifeste par un décalage du signal vers des énergies plus basses. Par conséquent, le recouvrement des signaux du  $^{90}\text{Sr}$  et de l' $^{90}\text{Y}$  est plus important mais cela ne pose pas de problème pour la vérification de la recroissance de l' $^{90}\text{Y}$ . Ce point sera discuté par la suite (section IV.2.3.2).

Vu les potentialités de la résine PS-Sr, l'efficacité de comptage a été déterminée en répétant des séparations sur une source afin d'obtenir une valeur moyenne, ici sur 11 points (Figure 74). Lors des essais, il a été décidé de faire varier volontairement la masse de Sr stable fixée sur la résine entre 2,7 mg et 4,24 mg pour vérifier la robustesse de la méthode.

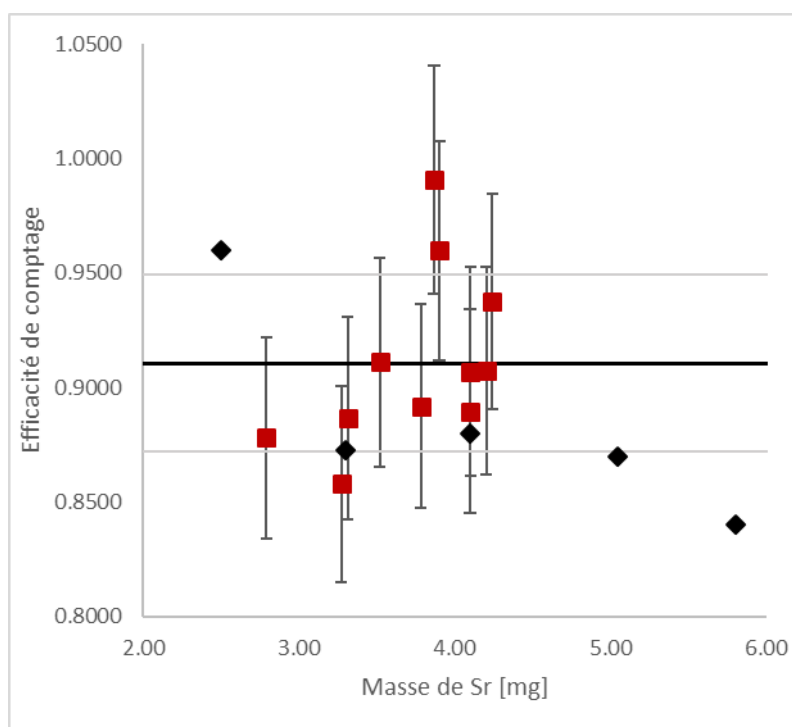


Figure 74 : Efficacité de comptage pour la mesure du  $^{90}\text{Sr}$  sur la résine PS-Sr déterminée sur 11 points (rouge) représentés en fonction de la masse de Sr retenue en mg. Les données expérimentales de Saez-Munoz et al. <sup>[161]</sup> ont été ajoutées pour comparaison (noir)

L'efficacité moyenne obtenue est de  $0,91 \pm 5\%$ . La valeur s'avère élevée et elle est en accord avec ce qui a été déterminé sur le premier essai (0,90). A partir de la Figure 74, en observant les points expérimentaux obtenus lors de cette étude, aucune tendance n'est mise en évidence entre la masse de Sr stable retenue sur la résine et l'efficacité de comptage : cette dernière peut être considérée comme stable quelle que soit la masse de Sr retenue dans le domaine expérimental considéré (entre 2,7 mg et 4,24 mg de Sr stable). En comparant les résultats obtenus avec ceux de Saez-Munoz et al. <sup>[161]</sup>, une corrélation avec les points expérimentaux réalisés est observée (Figure 74). Cependant, au-delà de 5 mg, l'étude de Saez-Munoz et al. a démontré une baisse de l'efficacité pour une augmentation de la masse de Sr. Ce domaine d'investigation plus large montre que l'efficacité peut être considérée constante avec des masses de Sr entre 2,5 et 5 mg. A partir de ce constat et des résultats expérimentaux, il est raisonnable de dire que pour une quantité de Sr stable initiale de 5 mg, des variations de rendement entre 50 et 100 % n'ont pas d'impact significatif sur l'efficacité de comptage.

Un échantillon synthétique contenant la solution multi-élémentaire QC28 dopée avec une source de  $^{90}\text{Sr}$  a été purifié selon le protocole établi pour la résine PS-Sr en incluant l'étape de

prétraitement sur la résine TRU<sup>®</sup>. La distribution des 27 contaminants et du Sr est présentée sur la Figure 75.

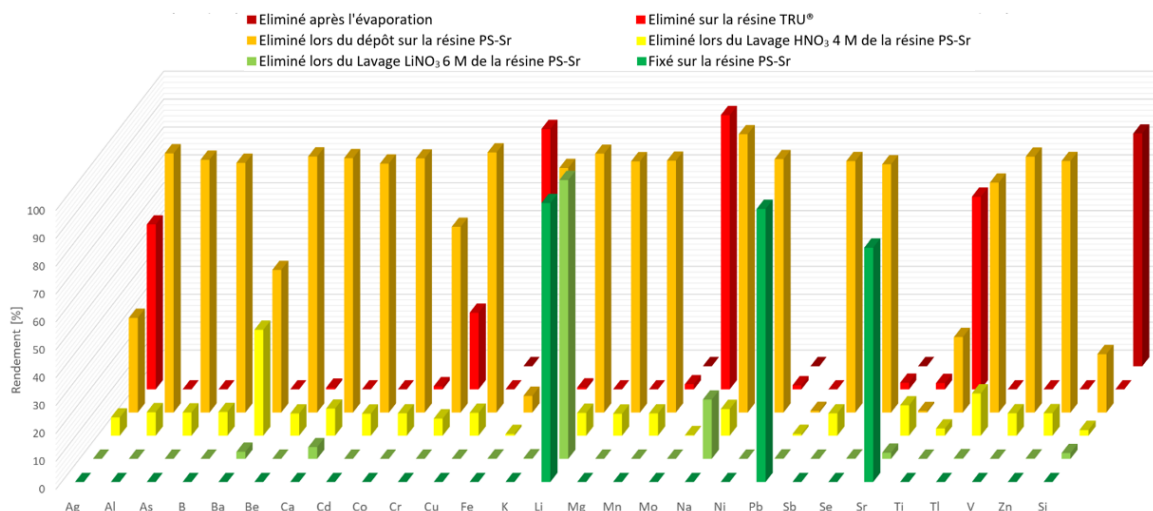


Figure 75 : Distribution de 27 contaminants et du Sr lors de la séparation sur la résine PS-Sr en incluant la résine TRU<sup>®</sup> pour le prétraitement. Les incertitudes sur les valeurs expérimentales sont de 10 % à  $k = 2$

Comme attendu, le profil de séparation est similaire à celui de la séparation sur résine Sr<sup>®</sup> avec la résine TRU<sup>®</sup> comme prétraitement (Figure 63). En effet, l'extractant (éther couronne) est le même pour la résine Sr<sup>®</sup> et la résine PS-Sr. Il n'y a toutefois logiquement pas de fraction d'élution pour la résine PS-Sr. L'autre différence est la présence de Li, due au lavage avec la solution de LiNO<sub>3</sub> 6 M. Il permet de remplacer le milieu HNO<sub>3</sub> 4 M qui provoque de la chimioluminescence lors de la mesure nucléaire [94].

En accord avec la littérature [236], le Pb reste fixé sur la colonne. Heureusement, le Pb stable n'est pas présent en quantité significative dans les échantillons habituellement analysés au laboratoire. La présence potentielle de <sup>210</sup>Pb (émetteur bêta pur issu de la chaîne de désintégration de l'uranium 238) pourrait induire un biais de mesure pour le <sup>90</sup>Sr, mais elle pourrait être mise en évidence par la mesure de la recroissance de l'<sup>90</sup>Y. Grâce à l'utilisation de la source de <sup>90</sup>Sr dans l'échantillon, la mesure nucléaire en présence d'environ 0,97 mg de Pb (97 % de la masse initiale selon la mesure ICP-AES) peut être évaluée. La valeur de l'écart normalisé (calculé entre la valeur de la source mesurée par scintillation plastique sur la résine PS-Sr et la valeur de référence) est de 0,2, ce qui indique que le Pb stable présent aux teneurs étudiées n'a pas d'influence significative sur la mesure du <sup>90</sup>Sr. Une vigilance pourra être

portée à la mesure du Pb initial dans l'échantillon de manière à s'assurer que la quantité de Pb n'est pas trop élevée. Lors de cet essai, le rendement en Sr stable a atteint 84 %, ce qui est très satisfaisant. La présence initiale de nombreux interférents n'a donc pas affecté la sélectivité et la performance de la résine PS-Sr.

#### IV.2.3.2. Mesure de l'<sup>90</sup>Y

Pour vérifier la séparation du <sup>90</sup>Sr, la mesure de la recroissance de l'<sup>90</sup>Y peut être appliquée. Cependant, lors des premiers essais réalisés, un taux de recroissance faible d'<sup>90</sup>Y a été constaté en comparaison à celui obtenu en scintillation liquide (environ -60 %).

En premier lieu, il a été suspecté un problème de géométrie et d'accumulation du signal dans une partie de la colonne qui aurait impacté l'<sup>90</sup>Y plus sensible au quenching que le <sup>90</sup>Sr. C'est pourquoi une mesure par autoradiographie digitale [244] de la colonne a été réalisée à J = 0 et J + 7 avec l'appareil BetaIMAGER™ DFINE (Figure 76).

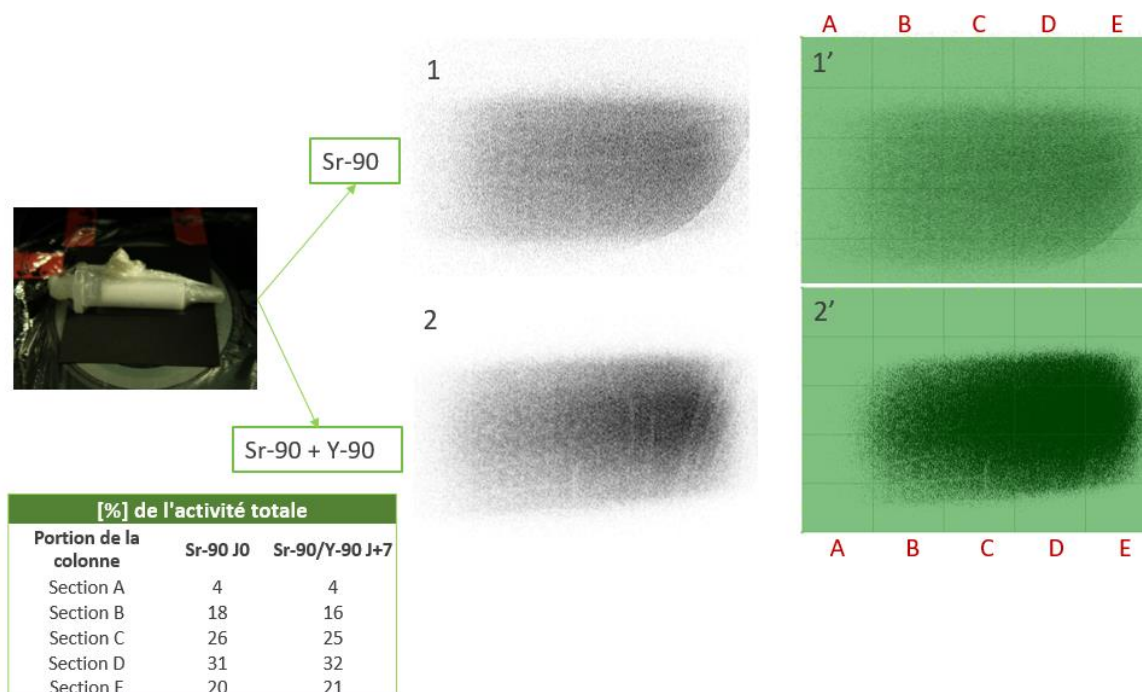


Figure 76 : Mesure par autoradiographie digitale de la cartouche de résine PS-Sr après séparation d'une source de <sup>90</sup>Sr à J = 0 et J + 7

Les images représentant l'activité le long de la cartouche à  $J = 0$  et à  $J + 7$  (image 1 et 2 sur Figure 76) ont été fractionnées en 5 sections (image 1' et 2' sur Figure 76). Le pourcentage d'activité dans chaque section a été déterminé à partir du logiciel fourni avec l'appareil.

La première constatation est que la recroissance de  $^{90}\text{Y}$  est visible sur les images en les comparant à  $J = 0$  et à  $J + 7$  (images 2 et 2' plus foncées que les images 1 et 1'). Ensuite, en considérant les pourcentages d'activité par section, la répartition est semblable entre  $J = 0$  et  $J + 7$ . A noter également qu'il y a plus d'activité dans la moitié basse de la colonne mais cela ne permet pas d'expliquer la perte d'efficacité lors de la mesure de  $^{90}\text{Y}$ .

Dans le cadre de la collaboration avec l'Université de Barcelone, lors d'un entretien qui a eu lieu avec H. Bagan et A. Tarancon, ces derniers ont mentionné que le séchage de la colonne peut influencer l'efficacité de la mesure et être la cause de la perte d'efficacité sur la mesure de  $^{90}\text{Y}$ .

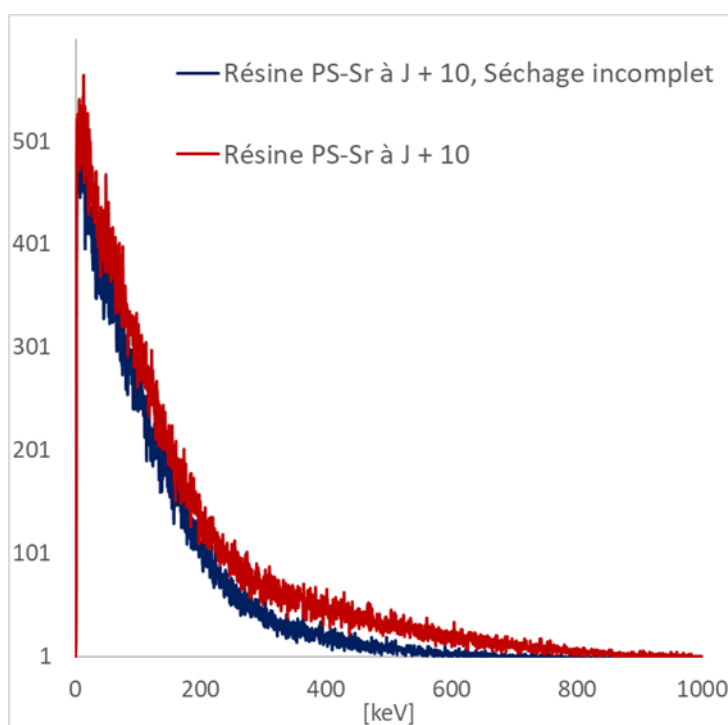


Figure 77 : Effet du séchage de la résine PS-Sr sur le spectre de  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$

En effet, lors des premiers essais, l'attention portée au séchage n'était pas assez importante. L'effet sur la mesure de  $^{90}\text{Sr}$  n'a pas été particulièrement mis en évidence. Par contre, en observant la Figure 77, une baisse du signal est observée si le séchage de la résine est incomplet (sans séchage à 0,6 bar de sous-pression pendant 10 min). Cela permet

effectivement d'expliquer la perte d'efficacité lors de la mesure de  $^{90}\text{Y}$  les jours suivant la séparation car avec un séchage adapté, le problème a été résolu.

Enfin, pour déterminer si la recroissance de  $^{90}\text{Y}$  est un paramètre fiable pour vérifier la séparation du  $^{90}\text{Sr}$  dans cette méthode, elle a été suivie à partir d'une source de  $^{90}\text{Sr}$  purifiée sur la résine PS-Sr. Les résultats expérimentaux sont comparés à la courbe théorique de recroissance sur la Figure 78. Comme les signaux relatifs à  $^{90}\text{Y}$  et au  $^{90}\text{Sr}$  se recouvrent (Figure 77), il a été décidé de calculer l'activité totale à un temps donné après la séparation divisée par l'activité initiale en Sr. C'est le choix qui a été fait pour le procédé sur résine Sr<sup>®</sup> et la méthode a fait ses preuves (section III.3.4.2).

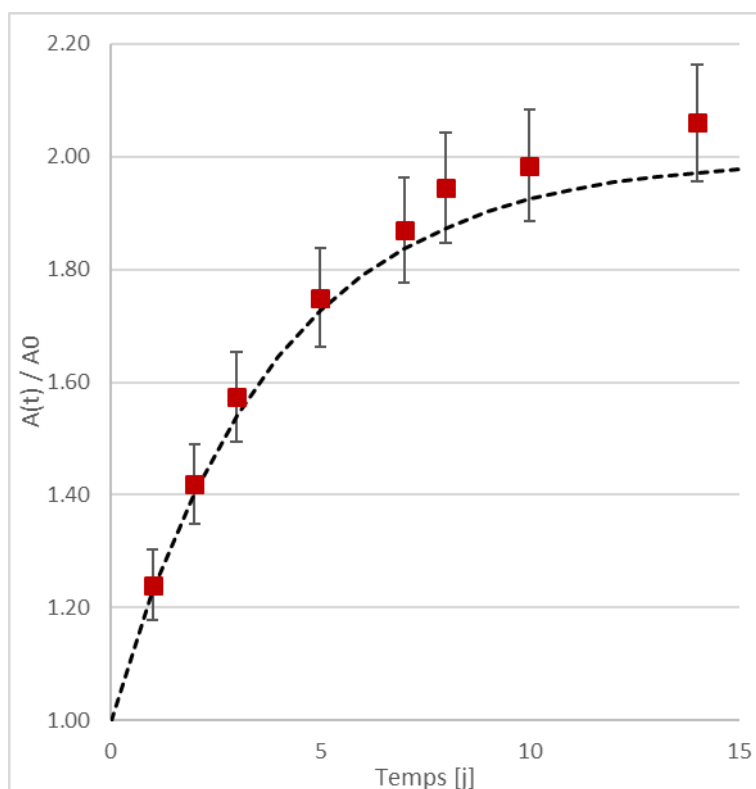


Figure 78 : Comparaison des points expérimentaux (carrés rouges) de la recroissance de  $^{90}\text{Y}$  sur la résine PS-Sr et de la courbe théorique calculée (courbe noire en pointillé)

Les valeurs expérimentales présentées sur la Figure 78 correspondent aux valeurs théoriques calculées. Il est donc tout à fait acceptable de valider la séparation du  $^{90}\text{Sr}$  avec la mesure de la recroissance de  $^{90}\text{Y}$  pour la méthode sur résine PS-Sr.

IV.2.3.3. Essais sur échantillons réels

Afin de valider cette nouvelle méthode, elle a été appliquée à 3 échantillons réels : un effluent simple (échantillon 1.C), un béton (échantillon 3.C) et un concentrat (échantillon 4.C). Pour l'effluent simple, une seule colonne TRU® a été mise en œuvre en amont de la résine PS-Sr alors que pour les échantillons complexes 3.C et 4.C, deux résines TRU® ont été nécessaires comme étape de prétraitement (voir section III.3.4). Les résultats sont présentés dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Résultats de l'analyse du <sup>90</sup>Sr dans des échantillons de déchets radioactifs avec la méthode de séparation sur résine PS-Sr avec le prétraitement utilisant une ou deux résines TRU®

<b>Echantillon 1.C : Effluent</b>			
Méthode	Rendement [%]	Activité [Bq/g]	Recroissance J + 7
Référence	-	32,6	1,87
résine PS-Sr	82 ± 2 %	32,4 ± 1 %	1,88 ± 1 %
<b>E<sub>n</sub> / Biais</b>		<b>0,1</b>	<b>1 %</b>
<b>Echantillons 3.C : Béton</b>			
Méthode	Rendement [%]	Activité [Bq/g]	Recroissance J + 7
Référence	-	2111	1,87
résine PS-Sr	81 ± 1 %	1943 ± 2 %	1,86 ± 1 %
<b>E<sub>n</sub> / Biais</b>		<b>0,5</b>	<b>1 %</b>
<b>Echantillon 4.C : Concentrat</b>			
Méthode	Rendement [%]	Activité [Bq/g]	Recroissance J + 8
Référence	-	2290	1,94
résine PS-Sr	75 ± 1 %	2122 ± 3 %	1,93 ± 1 %
<b>E<sub>n</sub> / Biais</b>		<b>0,5</b>	<b>1 %</b>

Les résultats obtenus montrent l'efficacité de la méthode avec des écarts normalisés respectifs de 0,1 pour l'échantillon 1.C et 0,5 pour les échantillons 3.C et 4.C. Par ailleurs, la séparation a été vérifiée avec la mesure de la recroissance de l'<sup>90</sup>Y à J + 7 pour les échantillons 1.C et 3.C et à J+8 pour l'échantillon 4.C avec des écarts de seulement 1 % par rapport aux taux de recroissance attendus, ce qui valide les mesures obtenues.

Malgré la complexité des échantillons 3.C et 4.C, la méthode basée sur la résine scintillante PS-Sr et un prétraitement avec une ou deux résines TRU<sup>®</sup> a pu être validée sur des échantillons réels de déchets et effluents radioactifs. Ce protocole rapide d'une demi-journée a permis premièrement l'élimination de l'étape d'élution et par conséquent de simplifier la méthode mais surtout de supprimer l'utilisation des cocktails scintillants pour la mesure du <sup>90</sup>Sr. Le protocole est donc compatible avec la directive REACH mais il s'agit avant tout d'un progrès pour les opérateurs qui peuvent éviter l'utilisation d'un produit dangereux pour la santé et l'environnement. Finalement, il serait intéressant de confirmer les performances de cette méthode avec la participation à un test d'aptitude inter-laboratoires.

### IV.3. Comparaison des résines d'extraction

Le Tableau 28 présente un comparatif des méthodes de séparation sur résines d'extraction chromatographiques développées dans le chapitre III et dans le présent chapitre. D'un point de vue de la sélectivité, la méthode basée sur les résines TRU<sup>®</sup> et Sr<sup>®</sup> est la plus efficace en isolant le Sr de tous les interférents considérés, alors que celle sans la résine TRU<sup>®</sup> n'élimine pas totalement Ba (8 % restant) mais surtout ne sépare pas les transuraniens du Sr. Quant à la méthode basée sur la résine TK100<sup>®</sup>, sa sélectivité est son point faible qui ne permet pas d'envisager son utilisation en routine au LASE vu la diversité des matrices et d'interférents rencontrés. Enfin, la méthode basée sur la résine PS-Sr est aussi sélective, mis à part pour le Pb qui reste fixé sur la résine avec le Sr. Il faut donc être vigilant vis-à-vis de la composition des échantillons analysés. Etant donné que le laboratoire analyse des déchets nucléaires, la présence de <sup>210</sup>Pb relativement au <sup>90</sup>Sr est peu significative. La mesure de la recroissance de l'<sup>90</sup>Y permet néanmoins de vérifier la validité de la mesure de la résine PS-Sr.

La méthode basée sur la résine PS-Sr présente un avantage certain sur les autres méthodes car elle est compatible avec la directive REACH grâce à la scintillation plastique et l'élimination de l'utilisation de cocktails scintillants. De plus, même si le rendement est légèrement inférieur à ceux obtenus avec les méthodes basées sur la résine Sr (84 % pour la résine PS-Sr, 94 % pour la résine Sr<sup>®</sup> seule et 97 % pour la résine Sr<sup>®</sup> avec la résine TRU<sup>®</sup>), il reste très élevé et donc satisfaisant pour notre sujet. En ce qui concerne la résine TK100<sup>®</sup>, le rendement est tout de même significativement inférieur avec une valeur de 65 % et il est juste acceptable.



D'un point de vue des déchets produits, la méthode basée sur la résine PS-Sr bénéficie déjà de l'avantage de ne pas utiliser de liquides scintillants qui sont des déchets très problématiques à traiter et à acheter à terme. Elle utilise aussi moins d'éluants que les méthodes utilisant la résine Sr<sup>®</sup> (39 mL pour la résine PS-Sr, 55 mL pour la résine Sr<sup>®</sup> seule et 50 mL pour la résine Sr<sup>®</sup> avec la résine TRU<sup>®</sup>) et donc produit donc moins d'effluents. La résine TK100<sup>®</sup> implique un volume encore légèrement inférieur (34 mL) mais cela ne compense pas les problèmes de sélectivité et de rendement.

Tableau 28 : Comparatif des méthodes d'analyse du <sup>90</sup>Sr sur résine d'extraction chromatographique

Méthode	Résine Sr <sup>®</sup>	Résine Sr <sup>®</sup> avec résine TRU <sup>®</sup>	Résine TK100 <sup>®</sup>	Résine PS-Sr avec résine TRU <sup>®</sup>
<b>Rendement en Sr [%]*</b>	94 %	97 %	65 %	84 %
<b>Éléments non séparés du Sr [%]*</b>	Ba (8 %), transuraniens	-	Cu (17 %), Fe (32 %), Li (10 %), Na (29 %), Pb (8 %), Se (7 %), Ti (13 %)	Pb (97 %)
<b>Éliminations des transuraniens</b>	NON	OUI (avec 1 ou 2 TRU <sup>®</sup> )	non testé	OUI (avec 1 ou 2 TRU <sup>®</sup> )
<b>Éluants utilisés</b>	HNO <sub>3</sub> 6 M, 4 M et 0,02 M	HNO <sub>3</sub> 6 M, 4 M et 0,02 M	HNO <sub>3</sub> 6 M, 8 M et HCl 2 M	HNO <sub>3</sub> 6 M, 4 M et LiNO <sub>3</sub> 6 M
<b>Volume total d'éluant (conditionnement compris)</b>	55	50	35	39
<b>Echantillons validés</b>	Effluent peu contaminé	Effluent contaminé, béton, concentrat (avec 2 x TRU <sup>®</sup> )	-	Effluent peu contaminé, béton, concentrat (avec 2 x TRU <sup>®</sup> )
<b>Mesure nucléaire</b>	Scintillation liquide	Scintillation liquide	Scintillation liquide	Scintillation plastique
<b>Compatible avec REACH</b>	NON (Cocktails scintillants)	NON (Cocktails scintillants)	NON, (Cocktails scintillants)	OUI

\*Sur échantillon synthétique de la solution multi-élémentaire QC28

En conclusion de ces travaux, la méthode basée sur la résine PS-Sr est une alternative avantageuse pour l'analyse de  $^{90}\text{Sr}$  dans les déchets et effluents radioactifs. L'adaptation de la méthode sur résine Sr<sup>®</sup> avec la résine TRU<sup>®</sup> et la littérature disponible ont permis de développer un protocole sélectif avec un rendement très satisfaisant. Ce dernier a pu être validé sur des échantillons de déchets et effluents radioactifs mais il faut toutefois rester attentif aux échantillons contenant du Pb qui n'est pas séparé.

En termes de détection, il a été démontré que la scintillation plastique avait une efficacité élevée (0,90 contre 0,99 pour la scintillation liquide) et que la mesure de la recroissance de l' $^{90}\text{Y}$  peut être utilisée pour la vérification de la séparation.



# Conclusion et perspectives



## Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail était de développer des méthodes radiochimiques innovantes pour la caractérisation du  $^{90}\text{Sr}$  dans les déchets et effluents radioactifs. L'étude a pu s'appuyer sur une littérature importante sur le sujet et les deux méthodes de référence utilisées au LASE, la première basée sur des précipitations sélectives successives et la seconde sur l'utilisation d'une résine d'extraction chromatographique, la résine Sr<sup>®</sup>. Afin d'évaluer les méthodes étudiées durant ce projet, plusieurs paramètres ont été pris en compte : la sélectivité par rapport au Sr, le rendement en Sr, l'utilisation de produits dangereux dans le protocole ou encore le temps nécessaire à la séparation.

La première méthode étudiée a été la méthode par précipitations successives utilisant l'acide nitrique pour la séparation du Sr et du Ca. A partir de la procédure du LASE et de la littérature sur le sujet, le point critique de cette méthode a été identifié comme étant l'utilisation de l'acide nitrique fumant. En effet, ce produit est particulièrement nocif et difficile à manipuler pour les opérateurs. Etant donné que dans la littérature, il n'y avait pas de consensus clair sur la concentration d'acide nitrique à utiliser, une piste d'amélioration avec une possible élimination de l'acide nitrique fumant a été identifiée.

La méthodologie des plans d'expérience a été mise en œuvre pour l'optimisation de l'étape de précipitation du Sr dans l'acide nitrique. Un plan de criblage a permis d'identifier les paramètres influents (la concentration en acide nitrique et le volume total de la solution), et un plan d'optimisation, d'obtenir des modèles décrivant le rendement en Sr et en Ca en fonction de ces paramètres. Ainsi, les valeurs optimales ont été déterminées : elles ont permis d'éliminer l'acide nitrique fumant au profit de l'acide nitrique concentré à 69 % sans perdre les avantages de la méthode qui sont la rapidité, la sélectivité, le rendement de récupération élevé et le besoin en matériel minime.

La spéciation a également été étudiée comme alternative pour l'optimisation du procédé. Une meilleure compréhension des mécanismes en jeu lors de cette séparation a été obtenue avec en particulier la confirmation de la formation d'adduits de  $\text{HNO}_3$  en plus du sel simple de nitrate de Sr dans le précipité. Ensuite, les difficultés à simuler la précipitation dues à la force ionique élevée et à la dissociation particulière de l'acide nitrique ont été contournées par l'utilisation d'un modèle hybride utilisant des données expérimentales et des données

obtenues par ajustement grâce à la routine MINUIT. Le modèle obtenu pour la simulation de la précipitation du Sr dans l'acide nitrique concentré a permis d'améliorer les performances du modèle obtenu par plan d'expériences.

Ces deux méthodes d'optimisation mises en œuvre dans le cadre du projet, à savoir les plans d'expérience et la spéciation avec l'utilisation d'une routine d'ajustement, s'avèrent donc performantes vis-à-vis de l'analyse du  $^{90}\text{Sr}$  et leur utilisation peut être étendue à l'optimisation d'autres procédés ou au développement de nouvelles méthodes radiochimiques, par exemple pour la mesure du  $^{107}\text{Pd}$ . En effet, la modélisation par spéciation peut servir à effectuer des simulations en amont des expériences pour mettre au point de nouveaux processus.

Ensuite, le projet s'est concentré sur le développement de méthodes utilisant les résines d'extraction chromatographique avec notamment la résine sélective pour le Sr, la résine Sr<sup>®</sup>. Cette dernière était mise en œuvre au LASE dans un protocole impliquant un prétraitement avec des précipitations sélectives au préalable mais qui présentait des problèmes de rendement bas pour certains échantillons. Il a donc fallu étudier la source du problème qui s'est avéré être le prétraitement.

La possibilité de ne pas utiliser de prétraitement en amont de la résine Sr<sup>®</sup> a été testée et a donné des résultats satisfaisants uniquement pour des échantillons simples de type, effluents peu contaminés. Pour les échantillons complexes du type béton et concentrat, une nouvelle étape de prétraitement a été mise en place avant la séparation sur résine Sr<sup>®</sup>. Il s'agit d'une séparation sur résine TRU<sup>®</sup> qui assure en particulier l'élimination des transuraniens. Pour des échantillons fortement contaminés, notamment en  $^{241}\text{Pu}$ , une seconde résine TRU<sup>®</sup> est nécessaire. Cette méthode a été validée et a pu être testée sur différents systèmes de séparation.

En effet, au laboratoire, la méthode standard pour la séparation sur résine d'extraction chromatographique repose sur l'implémentation de colonnes avec une élution par flux gravitationnel. Etant donné l'évolution du domaine et la forte demande de caractérisations d'échantillons, il est important d'envisager l'automatisation des procédés. Dans cette perspective, différents systèmes de séparation ont été testés et comparés : par flux gravitationnel, avec l'appareil automatisé PrepFast MC<sup>®</sup> et avec la boîte à vide. Le point positif qui est ressorti, prouve que le transfert d'une technique à une autre se fait facilement. La

méthode par flux gravitationnel a l'avantage d'être facile à mettre en place et comporte peu de risque de contamination inter-échantillons. L'appareil PrepFast MC<sup>®</sup> a l'avantage d'être automatisé, mais il présente encore trop de risques de contaminations inter-échantillons dûs notamment à la réutilisation des colonnes et il produit une quantité d'effluents plus importante que les autres méthodes. Il est donc encore trop prématuré pour utiliser cet appareil en milieu actif pour notre problématique, mais les études et améliorations doivent continuer à être réalisées dans la perspective de son utilisation pour des échantillons réels. Pour le moment, la boîte à vide, qui n'est pas un système automatisé, mais qui a l'avantage d'accélérer le procédé en évitant les contaminations inter-échantillons, constitue un bon compromis, et a été mis en place au laboratoire. A l'avenir, d'autres procédés radiochimiques pourraient être réalisés sur ce système.

Malgré les performances satisfaisantes de la résine Sr<sup>®</sup> pour l'analyse du <sup>90</sup>Sr, la nouvelle résine TK100<sup>®</sup> permettant le dépôt des échantillons dans une gamme de pH large a été testée afin de déterminer ses potentialités pour la purification de déchets et effluents radioactifs. Après optimisation de la méthode, des problèmes de sélectivité et des rendements bas en Sr ont été observés. A l'heure actuelle, cette résine ne constitue donc pas une alternative intéressante pour notre problématique et ne sera pas utilisée au laboratoire par la suite. Cependant, si des améliorations ou de nouvelles études apportaient des nouvelles perspectives d'utilisation, celles-ci seraient étudiées.

Un élément de la méthode basée sur résine Sr<sup>®</sup> avec la résine TRU<sup>®</sup> pour l'étape de prétraitement reste problématique : l'utilisation de liquides scintillants pour la mesure du <sup>90</sup>Sr par scintillation liquide. En effet, ces derniers sont touchés par la directive REACH. Une alternative testée durant ce projet réside dans l'utilisation de la résine PS-Sr qui permet une mesure nucléaire par scintillation plastique et donc une élimination des liquides scintillants. La méthode développée a pu être validée sur des échantillons radioactifs complexes tels qu'un béton et un concentrat. Les performances notamment en termes d'efficacité de comptage et de sélectivité permettent d'envisager l'application des résines scintillantes pour l'analyse d'autres radionucléides, comme le <sup>99</sup>Tc.

En ce qui concerne la méthode sur résine PS-Sr, il reste une étape de validation à effectuer qui est la participation à un exercice d'aptitude inter-laboratoires. La méthode par précipitations



sélectives successives et la méthode avec la résine Sr<sup>®</sup> et la résine TRU<sup>®</sup> en prétraitement ont été validées par des tests d'inter-comparaison (NPL et NKS). Cependant, chacune des méthodes doit encore être testée sur des échantillons contenant du HF. Il est nécessaire de le faire afin de valider leur robustesse.

En conclusion, cette étude a permis d'optimiser les performances de deux méthodes radiochimiques pour l'analyse du <sup>90</sup>Sr en supprimant un composé particulièrement dangereux, en simplifiant les procédés et en apportant de nouvelles connaissances sur les mécanismes mis en œuvre. Une nouvelle procédure utilisant une résine scintillante a également été développée pour la caractérisation des déchets et effluents radioactifs avec succès.

Le projet a étudié de manière détaillée plusieurs méthodes de séparation mais la partie détection a été moins approfondie. En perspective, il serait intéressant d'avoir une comparaison des limites de détection des différentes méthodes de mesure pour le <sup>90</sup>Sr : comptage proportionnel, scintillation liquide, scintillation plastique et ICP-MS. Pour ce projet, la technique ICP-MS a été mise de côté au profit de la scintillation plastique mais avec les progrès rapides dans le domaine, comme les ICP-MS avec triple quadripôle permettant de diminuer les interférences, il faudrait réévaluer, comme perspective, la potentialité de son utilisation.

# Bibliographie



## Bibliographie

- [1] Code de l'environnement. Chapitre II : Dispositions Particulières À La Gestion Durable Des Matières et Des Déchets Radioactifs, Articles L542-1 À L542-14. 2016.
- [2] CEA. Dossier sur le cycle du combustible nucléaire <https://www.cea.fr/Pages/domaines-recherche/energies/energie-nucleaire/dossier-cycle-du-combustible-nucleaire.aspx> (cité le 28 février 2022).
- [3] CEA-DEN. Les Réacteurs à Neutrons Rapides de 4e Génération à Caloporteur Sodium [www.cea.fr](http://www.cea.fr). (cité le 28 février 2022).
- [4] IAEA. Rapport d'ensemble sur la technologie nucléaire, GC(65)/INF/2 <https://www.iaea.org>. (cité le 4 mars 2022).
- [5] ASN. Chapitre 13: Le démantèlement des installations nucléaires de base, Rapport de l'ASN sur l'état de la sûreté nucléaire et de la radioprotection en France en 2020. 2020.
- [6] ANDRA. Les essentiels: Inventaire national des matières nucléaires et de déchets radioactifs 2021. Rapport 2021.
- [7] ANDRA. Projet Cigéo - Centre industriel de stockage réversible profond de déchets radioactifs en Meuse/Haute-Marne. Rapport 2020.
- [8] Dumas,P. La gestion des déchets radioactifs, IRSN Collection thématique. Rapport 2013.
- [9] IRSN. Déchets radioactifs de très faible activité : La doctrine doit-elle évoluer?, IRSN/DG/2016-00002. Rapport 2016.
- [10] ASN. Centre de stockage de l'Aube (CSA) <https://www.asn.fr/tout-sur-l-asn/l-asn-en-region/grand-est/centre-de-stockage-de-l-aube-csa> (cité le 4 avril 2022).
- [11] ASN. Centre de stockage de la Manche (CSM) <https://www.asn.fr/tout-sur-l-asn/l-asn-en-region/normandie/centre-de-stockage-de-la-manche-csm> (cité le 4 avril 2022).
- [12] ASN. Note d'orientations générales de sûreté en vue d'une recherche de site pour le stockage des déchets radioactifs de faible activité à vie longue <https://www.asn.fr/> (cité le 4 avril 2022).
- [13] ANDRA. Colis d'enrobés bitumineux produits à partir d'effluents traités dans la STE2 (Orano/La Hague) <https://inventaire.andra.fr/families/colis-denrobes-bitumineux-produits-partir-deffluents-traites-dans-la-ste2-oranola-hague> (cité le 24 avril 2022).
- [14] Rivasi, M. Rapport sur les conséquences des installations de stockage des déchets nucléaires sur la santé publique et l'environnement <https://www.assemblee-nationale.fr/ckanuc/r2257-1.asp> (cité le 24 avril 2022).

- [15] Dufour, N. Étude et Développement D'un Détecteur Pixellisé et Déformable Adapté À La Caractérisation Radiologique Des Grandes Surfaces, Université Paris-Saclay, 2021. Thèse de doctorat.
- [16] Gauché, F.; Bonin, B.; Provitina, O.; Lecomte, M.; Forestier, A.; Georges, C.; Boisset, L. *Une Monographie de La Direction de L'énergie Nucléaire, CEA - L'assainissement-Démantèlement Des Installations Nucléaires*; CEA, 2017.
- [17] ANDRA. Guide d'enlèvement des déchets radioactifs <https://www.andra.fr/> (cité le 24 avril 2022).
- [18] Lehto, J.; Hou, X. *Chemistry and Analysis of Radionuclides: Laboratory Techniques and Methodology*; John Wiley & Sons, 2011.
- [19] ANDRA. Spécification d'acceptation des colis de déchets radioactifs au CSFMA (INB N°149) - Spécification d'évaluation et de déclaration des caractéristiques radioactives ACO.SP.ASRE.99.0002.D., Rapport 2013.
- [20] CERAD-NMBU. Neutron activation analysis, <https://www.nmbu.no/en/services/centers/cerad> (cité le 27 avril, 2022).
- [21] AIEA. *Technical Report Series - Radiological Characterization of Shut Down Nuclear Reactors for Decommissioning Purposes, Report 389*; 389; Rapport 1998.
- [22] Younes, W.; Loveland, W. D. *An Introduction to Nuclear Fission*, 1st ed.; Graduate Texts in Physics; Springer Cham, 2021.
- [23] AFNOR. *FD M 60-304 - Énergie Nucléaire - Installations Nucléaires, Procédés et Technologies - Recueil Des Documents Applicables Pour La Caractérisation Des Déchets Radioactifs et Des Colis Associés*; Rapport 2020.
- [24] ANDRA. *Spécification D'acceptation de Déchets TFA Du Point de Vue de Leurs Caractéristiques Physico-Chimiques, Réf. SUR GU AMES 08-0003*; Rapport 2013.
- [25] Keith-Roach, M. J. The Speciation, Stability, Solubility and Biodegradation of Organic Co-Contaminant Radionuclide Complexes: A Review. *Sci. Total Environ.*, **2008**, 396 (1), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.030>.
- [26] ANDRA. *Recommandations Pour La Conception D'installations D'entreposage S'inscrivant Dans La Complémentarité Avec Le Stockage, CG.NT.ADPG.14.0038*; Rapport 2013.
- [27] Du Bois de Maquillé L.; Renaudin L.; Goutelard F.; Jardy A.; Vial J.; Thiébaud D. Determination of Ethylenediaminetetraacetic Acid in Nuclear Waste by High-Performance Liquid Chromatography Coupled with Electrospray Mass Spectrometry | Elsevier Enhanced Reader. *J. Chromatogr. A*, **2013**, 1276, 20–25. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.10.055>.
- [28] Barnes, C.; Lehmann, S. *Conditions D'acceptation Des Déchets Dans L'unité D'incinération de CENTRACO, CTO 000 ST 0066*; 15, Rapport 2014.

- [29] AFNOR. *NF M60-323 - Technologie Du Cycle Du Combustible Nucléaire — Déchets Guide Pour La Mise En Solution Avant Analyse D'effluents, de Déchets et de Matrices D'enrobage*; Rapport 2011.
- [30] ANDRA. Rapport d'information sur la sûreté nucléaire et la radioprotection du Centre de stockage de l'Aube <https://www.andra.fr/> (cité le 2 mai 2022).
- [31] Nedobukh, T. A.; Semenishchev, V. S. *Strontium: Source, Occurrence, Properties, and Detection*; Springer, Cham, 2020.
- [32] Roussel-Debet, S.; Beaugelin, K. Fiche radionucléide: Strontium 90 et environnement, IRSN <https://www.irsn.fr> (cité le 11 octobre 2020).
- [33] Odum, H. T. The Stability of the World Strontium Cycle. *Science*, **1951**, *114* (2964), 407–411. <https://doi.org/10.1126/science.114.2964.407>.
- [34] Eisenbud, M. Global Distribution of Strontium-90 from Nuclear Detonations on JSTOR. *Sci. Mon.*, **1957**, *8* (5), 237–244.
- [35] Vakulovsky, S. M.; Nikitin, A. I.; Chumichev, V. B.; Katrich, I. Y.; Voitsekhovich, O. A.; Medinets, V. I.; Pisarev, V. V.; Bovkum, L. A.; Khersonsky, E. S. Cesium-137 and Strontium-90 Contamination of Water Bodies in the Areas Affected by Releases from the Chernobyl Nuclear Power Plant Accident: An Overview. *J. Environ. Radioact.*, **1994**, *23* (2), 103–122. [https://doi.org/10.1016/0265-931X\(94\)90055-8](https://doi.org/10.1016/0265-931X(94)90055-8).
- [36] Sahoo, S. K.; Kavasi, N.; Sorimachi, A.; Arae, H.; Tokonami, S.; Mietelski, J. W.; Łokas, E.; Yoshida, S. Strontium-90 Activity Concentration in Soil Samples from the Exclusion Zone of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Sci. Rep.*, **2016**, *6:1* (1). <https://doi.org/10.1038/srep23925>.
- [37] Comar, C. I.; Wasserman, F. *Mineral Metabolism: An Advanced Treatise, Volume II: The Elements*, Academic Press.; New York, 1962; Vol. 2.
- [38] Ouali, A.; Courson, O.; Galindo, C.; Kihel, S.; Mouglin, L.; Nourreddine, A. *Dosage Du 90-Sr Dans Le Lait Par Scintillation Liquide, 9ème Journées Nationales de Radiochimie et Chimie Nucléaire*; 2004.
- [39] UNSCEAR. Report to the general assembly - Sources and effects of ionizing radiation, Volume I <https://www.unscear.org>. Rapport 2000.
- [40] Cwanek, A.; Łokas, E.; Nguyen Dinh, C.; Zagórski, P.; Singh, S. M.; Szufa, K.; Tomankiewicz, E. 90-Sr Level and Behaviour in the Terrestrial Environment of Spitsbergen. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2021**, *327* (1), 485–494. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07492-z>.
- [41] EPA. Radionuclide Basics: Strontium-90 <https://www.epa.gov/radiation/radionuclide-basics-strontium-90> (cité le 24 avril 2022).
- [42] Dijsselbloem, J. Regulation 2016/52 - Maximum permitted levels of radioactive contamination of food and feed following a nuclear accident or any other case of

- radiological emergency, Official Journal of the European Union  
<https://www.eumonitor.eu>. Rapport 2016.
- [43] Mangano, J. J.; Sternglass, E. J.; Gould, J. M.; Sherman, J. D.; Brown, J.; McDonnell, W. Strontium-90 in Newborns and Childhood Disease. *Arch. Environ. Health Int. J.*, **2000**, *55* (4), 240–244. <https://doi.org/10.1080/00039890009603413>.
- [44] Nguyen, D. M.; Moody, W. A.; Williamson, J. A. A Simple Method to Screen for Radiostrontium in Water by Ion Exchange Chromatography. *Health Phys.*, **2019**, *116* (6), 771–775. <https://doi.org/10.1097/HP.0000000000001020>.
- [45] Martínez, J.; de los Cobos, M.; Peñalver, A.; Aguilar, C.; Borrull, F. A Fast Strategy to Sequentially Separate and Determine 90-Sr, 210-Pb and 210-Po in Water Samples Using Sr Resin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2022**, *331* (1), 629–637. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-08093-0>.
- [46] Borcharding, J.; Nies, H. An Improved Method for the Determination of 90-Sr in Large Samples of Seawater. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1986**, *98* (1), 127–131. <https://doi.org/10.1007/BF02060440>.
- [47] O’Hara, M. J.; Burge, S. R.; Grate, J. W. Automated Radioanalytical System for the Determination of 90-Sr in Environmental Water Samples by 90-Y Cherenkov Radiation Counting. *Anal. Chem.*, **2009**, *81* (3), 1228–1237. <https://doi.org/10.1021/ac8021407>.
- [48] Feuerstein, J.; Boulyga, S. F.; Galler, P.; Stingeder, G.; Prohaska, T. Determination of 90-Sr in Soil Samples Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Equipped with Dynamic Reaction Cell (ICP-DRC-MS). *J. Environ. Radioact.*, **2008**, *99* (11), 1764–1769. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.07.002>.
- [49] Maxwell, S. L.; Culligan, B. K.; Shaw, P. J. Rapid Determination of Radiostrontium in Large Soil Samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2013**, *295* (2), 965–971. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-1863-2>.
- [50] Gillard-Baruh, J. H. C. Méthode rapide de détermination des strontium-90 et strontium-89 dans le lait. *Radiochim Acta*, **1973**, *20*, 73–80.
- [51] Wiechen, A.; Tait, D. Procedure for Determining the Strontium-90 Content of Milk (Nitric Acid Method), F-Sr-90-MILCH-01. *Fed. Coord. Off.*, **1992**.
- [52] Guérin, N.; Riopel, R.; Rao, R.; Kramer-Tremblay, S.; Dai, X. An Improved Method for the Rapid Determination of 90-Sr in Cow’s Milk. *J. Environ. Radioact.*, **2017**, *175–176*, 115–119. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.05.007>.
- [53] Tenjović, B.; Stojković, I.; Nikolov, J.; Todorović, N.; Spasojević, J.; Agbaba, J.; Pajić, M.; Krmar, M. 90-Sr/90-Y Determination in Milk by Cherenkov Radiation after Microwave Digestion. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2019**, *320* (3), 679–687. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06524-7>.

- [54] Regan, J. G.; Tyler, J. F. The Determination of Strontium-90 and Strontium-89 in Water without Separation of Strontium from Calcium. *The Analyst*, **1976**, *101* (1198), 32–38. <https://doi.org/10.1039/an9760100032>.
- [55] Grate, J. W.; Egorov, O.; Fadeff, S. K. Separation-Optimized Sequential Injection Method for Rapid Automated Analytical Separation of 90-Sr in Nuclear Waste. *Analyst*, **1999**, *124* (2), 203–210. <https://doi.org/10.1039/A807468B>.
- [56] Maxwell, S. L.; Culligan, B.; Hutchison, J. B.; Utsey, R. C.; Sudowe, R.; McAlister, D. R. Rapid Method to Determine 89-Sr/90-Sr in Large Concrete Samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2016**, *310* (1), 399–411. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4787-4>.
- [57] Maxwell, S. L.; Culligan, B.; Hutchison, J. B.; Utsey, R. C.; Sudowe, R.; McAlister, D. R. Rapid Method to Determine 89-Sr/90-Sr in Steel Samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2017**, *314* (1), 439–450. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5402-z>.
- [58] IRSN. Radioprotection et radionucléide: Yttrium-90 <https://www.inrs.fr> (cité le 4 avril 2022).
- [59] Favre, G. Etude Des Réactions “ions - Molécules” en Phase Gazeuse Dans Les Dispositifs de Collision-Réaction : Application À La Résolution Directe Des Interférences Spectroscopiques En ICP-MS, Université d’Evry Val d’Essonne. **2008**
- [60] Konya, J.; Naky, N. *Nuclear and Radiochemistry*, 2nd ed.; Elsevier, 2018.
- [61] Knoll, G. F. *Radiation Detection and Measurement*, 1st ed.; John Wiley & Sons, 2010.
- [62] L’Annunziata, M. F. *Handbook of Radioactivity Analysis: Volume 1: Radiation Physics and Detectors*, 4e édition.; Academic Press, 2020.
- [63] Sunderman, D. N. *The Development and Evaluation of Radiochemical Separations Procedures for Barium, Calcium, Strontium, Silver and Indium*; IP-150; The University of Michigan, 1956.
- [64] Goldin, A. S.; Velten, R. J.; Frishkorn, G. W. Determination of Radioactive Strontium. *Anal. Chem.*, **1959**, *31* (9), 1490–1492. <https://doi.org/10.1021/ac60153a023>.
- [65] Butler, F.; du Pont de Nemours, E.I.; Aiken, S. C. Separation of Calcium and Strontium by Liquid Ion. Determination of Total Radiostrontium in Milk. *Anal. Chem. US*, **1963**, *35*, 2069–2071.
- [66] Petrow, H. G. Rapid Determination of Strontium-90 in Bone via Solvent Extraction of Yttrium-90. *Anal. Chem.*, **1965**, *37*, 584–586. <https://doi.org/10.1021/ac60223a037>.
- [67] Johnson, J. O.; Edwards, K. W. *Determination of Strontium-90 in Water, Geological Survey Water Supply Paper*; 1967.
- [68] Noshkin, V. E.; Mott, N. S. Separation of Strontium from Large Amounts of Calcium, with Application to Radiostrontium Analysis. *Talanta*, **1967**, *14* (1), 45–51. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(67\)80045-6](https://doi.org/10.1016/0039-9140(67)80045-6).



- [69] Baratta, E. J.; Reavey, T. C. Rapid Determination of Strontium-90 in Tissue, Food, Biota, and Other Environmental Media by Tributyl Phosphate. *J. Agric. Food Chem.*, **1969**, *17* (6), 1337–1339. <https://doi.org/10.1021/jf60166a012>.
- [70] Pittet, P.-A.; Bochud, F.; Froidevaux, P. Determination of 89-Sr and 90-Sr in Fresh Cow Milk and Raw Urine Using Crystalline Synthetic Tunnel Manganese Oxides and Layered Metal Sulfides. *Anal. Chim. Acta*, **2019**, *1047*, 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.10.007>.
- [71] Hou, X. Radioanalysis of Ultra-Low Level Radionuclides for Environmental Tracer Studies and Decommissioning of Nuclear Facilities. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2019**, *322* (3), 1217–1245. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06908-9>.
- [72] Sahli, H.; Röllin, S.; Putyrskaya, V.; Klemt, E.; Balsiger, B.; Burger, M.; Alvarado, J. A. C. A Procedure for the Sequential Determination of Radionuclides in Soil and Sediment Samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2017**, *314* (3), 2209–2218. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5621-3>.
- [73] Qiao, J.; Salminen-Paatero, S.; Rondahl, S. H.; Bourgeaux-Goget, M.; Roos, P.; Lagerkvist, P.; Strålberg, E.; Ramebäck, H. Inter-Laboratory Exercise with an Aim to Compare Methods for 90-Sr and 239,240-Pu Determination in Environmental Soil Samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2017**, *314* (2), 813–826. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5385-9>.
- [74] Sajeniouk, A. D. Routine Radiochemical Method for the Determination of 90-Sr, 238-Pu, 239+240-Pu, 241-Am and 244-Cm in Environmental Samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2005**, *264* (2), 337–342. <https://doi.org/10.1007/s10967-005-0718-5>.
- [75] Erickson, M. D. *The Procedures Manual of the Environmental Measurements Laboratory*; 28th Edition; U.S. Department of Energy, 1997.
- [76] Goutelard, F.; Nazard, R.; Bocquet, C.; Coquenlorge, N.; Letessier, P.; Calmet, D. Improvement in Measurements at Very Low Levels in Environmental Samples. *Appl. Radiat. Isot.*, **2000**, *53* (1–2), 145–151. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(00\)00126-3](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(00)00126-3).
- [77] Paatero J; Saxén R; Buyukay M; Outola I. Overview of Strontium-89,90 Deposition Measurements in Finland 1963-2005. *J. Environ. Radioact.*, **2010**, *101* (4). <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2010.01.004>.
- [78] Kimura, T.; Iwashima, K.; Ishimori, T.; Hamada, T. Separation of Strontium-89 and -90 from Calcium in Milk with a Macrocyclic Ether. *Anal. Chem.*, **1979**, *51* (8), 1113–1116. <https://doi.org/10.1021/ac50044a005>.
- [79] Pimpl, M. 89-Sr/90-Sr-Determination in Soils and Sediments Using Crown Ethers for Ca/Sr-Separation. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1995**, *194* (2), 311–318. <https://doi.org/10.1007/BF02038429>.

- [80] Južnič, K.; Fedina, S. Radiochemical Determination of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{89}\text{Sr}$  in Soil. *Fresenius Z. Für Anal. Chem.*, **1986**, 323 (3), 261–263. <https://doi.org/10.1007/BF00464087>.
- [81] Maxwell, S. L.; Culligan, B.; Hutchison, J. B.; Utsey, R. C.; Sudowe, R.; McAlister, D. R. Rapid Method to Determine Actinides and  $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$  in Limestone and Marble Samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2016**, 310 (1), 377–388. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4783-8>.
- [82] Edler, R. Cocktails for Liquid Scintillation Counting, Perkin Elmer Inc. <https://resources.perkinelmer.com>. 2015.
- [83] Institut Pluridisciplinaire Hubert CURIEN. Scintillation liquide <https://www.iphc.cnrs.fr/Scintillation-liquide.html> (cité le 5 mai 2022).
- [84] Dianu, A. M.; Dobrin, R. I. Separation and Quantification of  $^{90}\text{Sr}$  from Ion-Exchange Resin Radioactive Waste: Methods and Techniques of Analysis. *Radiochim. Acta*, **2020**, 1 (ahead-of-print). <https://doi.org/10.1515/ract-2019-3213>.
- [85] Kim Ck; Al-Hamwi A; Törvényi A; Kis-Benedek G; Sansone U. Validation of Rapid Methods for the Determination of Radiostrontium in Milk. *Appl. Radiat. Isot. Data Instrum. Methods Use Agric. Ind. Med.*, **2009**, 67 (5). <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.01.036>.
- [86] Alvarez A; Navarro N. Method for Actinides and  $\text{Sr-90}$  Determination in Urine Samples. *Appl. Radiat. Isot. Data Instrum. Methods Use Agric. Ind. Med.*, **1996**, 47 (9–10). [https://doi.org/10.1016/s0969-8043\(96\)00077-2](https://doi.org/10.1016/s0969-8043(96)00077-2).
- [87] Chobola, R.; Mell, P.; Daróczy, L.; Vincze, A. Rapid Determination of Radiostrontium Isotopes in Samples of NPP Origin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2006**, 267 (2), 297–304. <https://doi.org/10.1007/s10967-006-0044-6>.
- [88] ECHA -REACH. Substance Infocard - 4-Nonylphenol, branched and linear, ethoxylated <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.239.148> (cité le 6 mai 2022).
- [89] Hidex. Cocktails for LSC <https://hidex.com/wp-content/uploads/2019/10/HIDEX-Cocktails-1.pdf>. (cité le 25 avril 2022).
- [90] Bagán, H.; Tarancón, A.; Rauret, G.; García, J. F. Alpha/beta Pulse Shape Discrimination in Plastic Scintillation Using Commercial Scintillation Detectors. *Anal. Chim. Acta*, **2010**, 670 (1–2), 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.04.055>.
- [91] Tarancón, A.; Alonso, E.; García, J. .; Rauret, G. Comparative Study of Quenching Correction Procedures for / Determination by Cerenkov, Liquid Scintillation and Plastic Scintillation Techniques. *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 471 (1), 135–143. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00710-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00710-9).

- [92] Tarancón, A.; Bagán, H.; García, J. F. Plastic Scintillators and Related Analytical Procedures for Radionuclide Analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2017**, *314* (2), 555–572. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5494-5>.
- [93] Tarancón, A.; García, J. .; Rauret, G. Determination of Beta Emitters (90-Sr, 14-C and 3-H) in Routine Measurements Using Plastic Scintillation Beads. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, **2004**, *516* (2–3), 602–609. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2003.08.172>.
- [94] Bagán, H.; Tarancón, A.; Rauret, G.; García, J. F. Radiostrontium Separation and Measurement in a Single Step Using Plastic Scintillators plus Selective Extractants. Application to Aqueous Sample Analysis. *Anal. Chim. Acta*, **2011**, *686* (1–2), 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.11.048>.
- [95] Nam, J. S.; Choi, Y. S.; Hong, S. B.; Seo, B. K.; Moon, J. K.; Choi, J. W. Study on the Characteristics of a Scintillator for Beta-Ray Detection Using Epoxy Resin. *EPJ Web Conf.*, **2017**, *153*, 7005. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201715307005>.
- [96] Johns, F. B. *Handbook of Radiochemical Analytical Methods*; U.S. Environmental Protection Agency: Cincinnati, Ohio, 1975.
- [97] Chu, T.-C.; Wang, J.-J.; Lin, Y.-M. Radiostrontium Analytical Method Using Crown-Ether Compound and Cerenkov Counting and Its Applications in Environmental Monitoring. *Appl. Radiat. Isot.*, **1998**, *49* (12), 1671–1675. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(98\)00053-0](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(98)00053-0).
- [98] Grahek, Z.; Eškinja, I.; Košutić, K.; Lulić, S.; Kvastek, K. Isolation of Radioactive Strontium from Natural Samples: A Semi-Automatic Procedure. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1999**, *241* (3), 617–626. <https://doi.org/10.1007/BF02347222>.
- [99] Popov, L.; Mihailova, G.; Hristova, I.; Dimitrova, P.; Tzibranski, R.; Avramov, V.; Naidenov, I.; Stoenelova, B. Separation of Strontium from Calcium by the Use of Sodium Hydroxide and Its Application for the Determination of Long-Term Background Activity Concentrations of 90-Sr in 100 Km Area around Kozloduy Nuclear Power Plant (Bulgaria). *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2009**, *279* (1), 49–64. <https://doi.org/10.1007/s10967-007-7235-7>.
- [100] Popov, L.; Hou, X.; Nielsen, S. P.; Yu, Y. Determination of Radiostrontium in Environmental Samples Using Sodium Hydroxide for Separation of Strontium from Calcium. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2006**, *269* (1), 161–173. <https://doi.org/10.1007/s10967-006-0246-y>.
- [101] Günther, K.; Lange, S.; Veit, M. A Rapid Method for Determining 89Sr and 90-Sr by Cerenkov Counting. *Appl. Radiat. Isot.*, **2009**, *67* (5), 781–785. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.01.035>.
- [102] Holmgren, S.; Tovedal, A.; Jonsson, S.; Nygren, U.; Ramebäck, H. Handling Interferences in 89-Sr and 90-Sr Measurements of Reactor Coolant Water: A Method Based on

- Strontium Separation Chemistry. *Appl. Radiat. Isot.*, **2014**, *90*, 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2014.03.022>.
- [103] Shabana, E. I.; Al-Hussan, K. A.; Al-Jaseem, Q. K. Adaptation of a Radioanalytical Method for Strontium-90 to Different Kinds of Environmental Samples and Its Application for the Investigation of Some Samples in the Riyadh Region. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1996**, *212* (3), 229–240. <https://doi.org/10.1007/BF02162230>.
- [104] Pröfrock, D.; Prange, A. Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry (ICP-MS) for Quantitative Analysis in Environmental and Life Sciences: A Review of Challenges, Solutions, and Trends. *Appl. Spectrosc.*, **2012**, *66* (8), 843–868. <https://doi.org/10.1366/12-06681>.
- [105] Herzog, F. Spectrométrie de masse à plasma inductif en mode de simple particule (SP-ICPMS). <https://www.webdepot.umontreal.ca/l> (cité le 9 avril 2022).
- [106] Hou, X.; Roos, P. Critical Comparison of Radiometric and Mass Spectrometric Methods for the Determination of Radionuclides in Environmental, Biological and Nuclear Waste Samples. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, *608* (2), 105–139. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.12.012>.
- [107] Helal, A. I.; Zahran, N. F.; Amr, M. A.; Abd El-Lateef, A. M.; Bashter, I. I.; Mohsen, H. T.; Abbas, Y. Ultratrace and Isotope Ratios Analyses of Some Radionuclides by ICP-MS. *Radiochim. Acta*, **2004**, *92* (4–6), 369–374. <https://doi.org/10.1524/ract.92.4.369.35580>.
- [108] Vonderheide, A. P.; Zoriy, M. V.; Izmer, A. V.; Pickhardt, C.; Caruso, J. A.; Ostapczuk, P.; Hille, R.; Becker, J. S. Determination of <sup>90</sup>Sr at Ultratrace Levels in Urine by ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2004**, *19* (5), 675–680. <https://doi.org/10.1039/B311451C>.
- [109] Taylor, V. F.; Evans, R. D.; Cornett, R. J. Determination of <sup>90</sup>Sr in Contaminated Environmental Samples by Tuneable Bandpass Dynamic Reaction Cell ICP–MS. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, *387* (1), 343–350. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0938-8>.
- [110] Grinberg, P.; Willie, S.; Sturgeon, R. E. Determination of Natural Sr and <sup>90</sup>Sr in Environmental Samples by ETV-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2007**, *22* (11), 1409–1414. <https://doi.org/10.1039/B708018B>.
- [111] Suzuki, Y.; Ohara, R.; Matsunaga, K. Optimization of Collision/reaction Gases for Determination of <sup>90</sup>Sr in Atmospheric Particulate Matter by Inductively Coupled Plasma Tandem Mass Spectrometry after Direct Introduction of Air via a Gas-Exchange Device. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **2017**, *135*, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.07.007>.
- [112] Russell, B.; García-Miranda, M.; Ivanov, P. Development of an Optimised Method for Analysis of <sup>90</sup>Sr in Decommissioning Wastes by Triple Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Appl. Radiat. Isot.*, **2017**, *126*, 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.01.025>.

- [113] Dion, M. P.; Springer, K. W. E.; Sumner, R. I.; Thomas, M.-L. P.; Eiden, G. C. Analytical Determination of Radioactive Strontium and Cesium by Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2020**, *449*, 116273. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.116273>.
- [114] Bu, W.; Zheng, J.; Liu, X.; Long, K.; Hu, S.; Uchida, S. Mass Spectrometry for the Determination of Fission Products <sup>135</sup>Cs, <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr: A Review of Methodology and Applications. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **2016**, *119*, 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.03.008>.
- [115] Pin, C.; Briot, D.; Bassin, C.; Poitrasson, F. Concomitant Separation of Strontium and Samarium-Neodymium for Isotopic Analysis in Silicate Samples, Based on Specific Extraction Chromatography. *Anal. Chim. Acta*, **1994**, *298* (2), 209–217. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00274-6](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)00274-6).
- [116] Marchesani, G.; Trotta, G.; De Felice, P.; Bortone, N.; Damiano, R.; Nicolini, M.; Accettulli, R.; Chiaravalle, A. E.; Iammarino, M. Fast and Sensitive Radiochemical Method for Sr-90 Determination in Food and Feed by Chromatographic Extraction and Liquid Scintillation Counting. *Food Anal. Methods*, **2022**, *15*, 1521–1534. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02191-1>.
- [117] Willard, H. H.; Goodspeed, E. W. Separation of Strontium, Barium, and Lead from Calcium and Other Metals -By Precipitation as Nitrates. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **1936**, *8* (6), 414–418. <https://doi.org/10.1021/ac50104a003>.
- [118] Johns F.B.; Hahn P.B.; Thomé D.J.; Bretthauer E.W. *Radiochemical Analytical Procedures for Analysis of Environmental Samples*; EMSL-LV-0539-17; U.S. Environmental Protection Agency: Cincinnati, Ohio, 1979.
- [119] Krieger, H. L.; Whittaker, E. L. *Prescribed Procedures for Measurement of Radioactivity in Drinking Water*; U.S. Environmental Protection Agency: Cincinnati, Ohio, 1980.
- [120] Wilken, R.-D.; Oiehl, R. Strontium-90 in Environmental Samples from Northern Germany before and after the Chernobyl Accident. *Radiochim. Acta*, **1987**, *41* (4). <https://doi.org/10.1524/ract.1987.41.4.157>.
- [121] *Measurement of Radionuclides in Food and the Environment: A Guidebook*, Technical reports series.; AIEA, Ed.; Technical reports series; Vienna, 1989.
- [122] Florou, H.; Savidou, A.; Chaloulou, C. Strontium-90 Activity in Monthly Milk Samples from Greece. *J. Dairy Sci.*, **1996**, *79* (9), 1679–1682. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(96\)76532-3](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(96)76532-3).
- [123] Erickson, M. D. *The Procedures Manual of the Environmental Measurements Laboratory*, 28th ed.; HASL-300; Nancy A. Chieco, 1997; Vol. 2.
- [124] Brun, S.; Kergadallan, Y.; Boursier, B.; Fremy, J.-M.; Janin, F. Methodology for Determination of Radiostrontium in Milk: A Review. *Le Lait*, **2003**, *83* (1), 1–15. <https://doi.org/10.1051/lait:2002046>.

- [125] Shao, Y.; Yang, G.; Tazoe, H.; Ma, L.; Yamada, M.; Xu, D. A Review of Measurement Methodologies and Their Applications to Environmental  $^{90}\text{Sr}$ . *J. Environ. Radioact.*, **2018**, *192*, 321–333. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.07.013>.
- [126] Krieger, H. L.; Gold, S. *Procedure for Radiochemical Analysis of Nuclear Reactor Aqueous Solutions*; U.S. Environmental Protection Agency: Cincinnati, Ohio, 1973.
- [127] AFNOR. *NF T90-210 - Water Quality - Protocol for the Initial Method Performance Assessment in a Laboratory*; 2018.
- [128] PubChem. Nitric acid <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/944> (cité le 10 novembre 2020).
- [129] Merck. Acid Nitric - Merck <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/> (cité le 12 novembre 2021).
- [130] Sunderman, D. N.; Townley, C. W. *The Radiochemistry of Barium, Calcium and Strontium*; U.S Atomic Energy Commission: Columbus, Ohio, 1960.
- [131] Sunderman, D. N.; Meinke, W. W. Evaluation of Radiochemical Separation Procedures. *Anal. Chem.*, **1957**, *29* (11), 1578–1589. <https://doi.org/10.1021/ac60131a005>.
- [132] Bojanowski, R.; Knapinska-Skiba, L. Determination of Low-Level  $^{90}\text{Sr}$  in Environmental Materials: A Novel Approach to the Classical Method. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1990**, *138* (2), 207–218. <https://doi.org/10.1007/BF02039846>.
- [133] Vajda, N.; Molnar, Z. Selective Radiochemical Separations Using Sr-Spec.
- [134] AFNOR. *NF EN ISO 13160 - Qualité de L'eau - Strontium 90 et Strontium 89 - Méthodes D'essai Par Comptage Des Scintillations En Milieu Liquide Ou Par Comptage Proportionnel*; 2021.
- [135] Totsawat Daungwilailuk; Chadet Yenchai; Wisarute Rungjaroenkiti; Phoosak Pheinsusom; Chinnapat Panwisawas; Withit Pansuk. Use of Barite Concrete for Radiation Shielding against Gamma-Rays and Neutrons. *Constr. Build. Mater.*, **2022**, *326*, 126838. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126838>.
- [136] Jäggi, M. E.; Rüthi, M.; Eikenberg, J. Fusion and Chemical Separation of Am, Pu and Sr from Barite-Concrete. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2019**, *322* (3), 1279–1285. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06854-6>.
- [137] Weiss, H. V.; Shipman, W. H. Separation of Strontium from Calcium with Potassium Rhodizonate. Application to Radiochemistry. *Anal. Chem.*, **1957**, *29* (12), 1764–1766. <https://doi.org/10.1021/ac60132a027>.
- [138] Eichrom Technologies, LLC. Strontium-89/90 in Water, Method No SRW01 <https://www.eichrom.com>. 2014 (cité le 10 janvier 2022).

- [139] Amano, H.; Yanase, N. Measurement of <sup>90</sup>Sr in Environmental Samples by Cation-Exchange and Liquid Scintillation Counting. *Talanta*, **1990**, *37* (6), 585–590. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(90\)80200-y](https://doi.org/10.1016/0039-9140(90)80200-y).
- [140] Stella, R.; Valentini, M. T. G.; Maggi, L. A Novel Approach to Ca-Sr Separation in the Determination of <sup>90</sup>Sr Using Inorganic Exchangers: An Application to Environmental Samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1992**, *161* (2), 413–419. <https://doi.org/10.1007/BF02040487>.
- [141] Sigma Aldrich. Bis(2-ethylhexyl) phosphate 97 298-07-7 <http://www.sigmaaldrich.com/> (cité le 9 mai 2022).
- [142] Blasius, E.; Klein, W.; Schön, U. Separation of Strontium from Nuclear Waste Solutions by Solvent Extraction with Crown Ethers. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1985**, *89* (2), 389–398. <https://doi.org/10.1007/BF02040603>.
- [143] Triskem. Extraction Chromatography, Technical Documentation - All resins <https://www.triskem-international.com/> (cité le 4 avril 2022).
- [144] Horwitz, E. P.; Dietz, M. L.; Fisher, D. E. Separation and Preconcentration of Strontium from Biological, Environmental, and Nuclear Waste Samples by Extraction Chromatography Using a Crown Ether. *Anal. Chem.*, **1991**, *63* (5), 522–525. <https://doi.org/10.1021/ac00005a027>.
- [145] Triskem. Sr-Resin product sheet <https://www.triskem-international.com/> (cité le 10 novembre 2020).
- [146] Kimura, T.; Iwashima, K.; Ishimori, T.; Hamaguchi, H. Separation of Strontium Ion from a Large Amount of Calcium Ion by the Use of a Macrocyclic Ether. *Chem. Lett.*, **1977**, *6* (5), 563–564. <https://doi.org/10.1246/cl.1977.563>.
- [147] ECHA. Substance Information - Chloroform <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.000.603> (cité le 4 avril 2022).
- [148] Horwitz, E. P.; Dietz, M. L.; Chiarizia, R. The Application of Novel Extraction Chromatographic Materials to the Characterization of Radioactive Waste Solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1992**, *161* (2), 575–583. <https://doi.org/10.1007/BF02040504>.
- [149] Rodríguez, M.; Suárez, J. A.; Espartero, A. G. Separation of Radioactive Strontium by Extraction Using Chromatographic Resin. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, **1996**, *369* (2–3), 348–352. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(96\)80007-6](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(96)80007-6).
- [150] Firouzabadi, M.; Jahromi, H. J.; Ardakani, H. A. Determination of <sup>90</sup>Sr in Sea Shell: Environmental Monitoring. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2021**, *329* (2), 537–543. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07871-0>.

- [151] Surman, J. J.; Pates, J. M.; Zhang, H.; Happel, S. Development and Characterisation of a New Sr Selective Resin for the Rapid Determination of <sup>90</sup>Sr in Environmental Water Samples. *Talanta*, **2014**, *129*, 623–628. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.06.041>.
- [152] Piraner, O.; Jones, R. L. Urine Strontium-90 (Sr-90) Manual and Automated Pre-Analytical Separation Followed by Liquid Scintillation Counting. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2021**, *329* (1), 383–390. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07759-z>.
- [153] Shiraishi, K.; Ko, S.; Arae, H.; Ayama, K. Rapid Analysis Technique for Strontium, Thorium, and Uranium in Urine Samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2007**, *273* (2), 307–310. <https://doi.org/10.1007/s10967-007-6858-z>.
- [154] Tomita, J.; Takeuchi, E. Rapid Analytical Method of <sup>90</sup>Sr in Urine Sample: Rapid Separation of Sr by Phosphate Co-Precipitation and Extraction Chromatography, Followed by Determination by Triple Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS/MS). *Appl. Radiat. Isot.*, **2019**, *150*, 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.05.026>.
- [155] Benzi, P.; Operti, L.; Volpe, P. On the Reliability of a Rapid Method for the Determination of <sup>90</sup>Sr in Natural Samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1988**, *126* (3), 245–256. <https://doi.org/10.1007/BF02163583>.
- [156] Maxwell, S. L.; Culligan, B. K. Rapid Method for Determination of Radiostrontium in Emergency Milk Samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2009**, *279* (3), 757–760. <https://doi.org/10.1007/s10967-008-7368-3>.
- [157] AFNOR. *Standard NF M60-316 - Nuclear Energy - Nuclear Fuel Technology - Waste - Strontium 90 Assay in Liquid or Solid Waste after a Preliminary Chemical Separation*; 2002.
- [158] Triskem. TK100, TK101-resin product sheet <https://www.triskem-international.com/> (cité le 11 mai 2022).
- [159] Gacnik, J.; Sarap, N. B.; Mazej, D.; Prosen, H.; Strok, M. Liquid Scintillation Counter Calibration Approach for Sr-90 Detection and Testing Performance of TK100 Resin. *Appl. Radiat. Isot.*, **2019**, *151*, 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.04.039>.
- [160] Detec-rad. Scintillation Materials <http://detecsciences.com/en/scintillation-materials.html> (cité le 11 mai 2022).
- [161] Sáez-Muñoz, M.; Bagán, H.; Tarancón, A.; García, J. F.; Ortiz, J.; Martorell, S. Rapid Method for Radiostrontium Determination in Milk in Emergency Situations Using PS Resin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2018**, *315* (3), 543–555. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5682-3>.
- [162] Sáez-Muñoz, M.; Bagán, H.; Tarancón, A.; García, J. F.; Ortiz, J.; Carlos, S.; Martorell, S. Rapid Methods for Radiostrontium Determination in Aerosol Filters and Vegetation in Emergency Situations Using PS Resin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2019**, *322* (3), 1397–1408. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06779-0>.



- [163] Habibi, A. Analyse Rapide Des Actinides Par Couplage Chromatographie liquide/ICP-MS et de 90-Sr Par Compteur Proportionnel À Gaz, Dans Les Échantillons de L'environnement, En Situation Post-Accidentelle., Paris 6, 2015. Thèse de doctorat.
- [164] Hidex. Hidex Q-ARE - product sheet [www.hidex.com](http://www.hidex.com) (cité le 2 février 2022).
- [165] Wefing, A.-M.; Arps, J.; Blaser, P.; Wienberg, C.; Hebbeln, D.; Frank, N. High Precision U-Series Dating of Scleractinian Cold-Water Corals Using an Automated Chromatographic U and Th Extraction. *Chem. Geol.*, **2017**, *475*, 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.10.036>.
- [166] Gautier, C.; Bourgeois, M.; Isnard, H.; Nonell, A.; Stadelmann, G.; Goutelard, F. Development of Cadmium/silver/palladium Separation by Ion Chromatography with Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Detection for off-Line Cadmium Isotopic Measurements. *J. Chromatogr. A*, **2011**, *1218* (31), 5241–5247. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.06.004>.
- [167] Elemental Scientific. PrepFast MC - Automating Sample Purification <https://www.icpms.com/> (cité le 25 mai 2022).
- [168] Wang, W.; Evans, R. D.; Newman, K.; Khokhar, R. Automated Separation, Preconcentration and Measurement of 90-Sr in Liquid Samples with Complex Matrices by Online Ion Exchange Chromatography Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). *Talanta*, **2021**, *222*, 121488. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121488>.
- [169] Triskem. DGA-resin product sheet <https://www.triskem-international.com/> (cité le 25 avril 2022).
- [170] Piraner, O.; Jones, R. L. Urine Strontium-90 Manual and Automated Pre-Analytical Separation Followed by Liquid Scintillation Counting. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2021**, *329* (1), 383–390. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07759-z>.
- [171] Heilgeist, M. Use of Extraction Chromatography, Ion Chromatography and Liquid Scintillation Spectrometry for Rapid Determination of Strontium-89 and Strontium-90 in Food in Cases of Increased Release of Radionuclides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2000**, *245* (2), 249–254. <https://doi.org/10.1023/A:1006777416037>.
- [172] Cobb, J.; Warwick, P.; Carpenter, R. C.; Morrison, R. T. Determination of Strontium-90 in Milk Samples Using a Controlled Precipitation Clean-up Step prior to Ion-Chromatography. *Sci. Total Environ.*, **1995**, *173–174*, 179–186. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04777-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04777-8).
- [173] Alfaro, J.; Apfel, T.; Diercks, H.; Knöchel, A.; Gupta, R. S.; Tödter, K. Trace Analysis of the Radionuclides 90-Sr and 89-Sr in Environmental Samples III: Development of a Fast Analytical Method. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34* (2), 186–189. <https://doi.org/10.1002/anie.199501861>.

- [174] Habibi, A.; Cariou, N.; Boulet, B.; Cossonnet, C.; Gurriaran, R.; Gleizes, M.; Cote, G.; Larivière, D. Automated Chromatographic Separation Coupled on-Line to ICP-MS Measurements for the Quantification of Actinides and Radiostrontium in Soil Samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2017**, *314* (1), 127–139. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5360-5>.
- [175] Betti, M. Use of Ion Chromatography for the Determination of Fission Products and Actinides in Nuclear Applications. *J. Chromatogr. A*, **1997**, *789* (1–2), 369–379. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00784-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00784-X).
- [176] Heynen, F.; Minne, E.; Hallez, I. S. Empore™ Strontium Rad Disks: Validation Procedure for Strontium-90 Analysis in Radioactive Wastes. *Radiochim. Acta*, **2007**, *95* (9), 529–534. <https://doi.org/10.1524/ract.2007.95.9.529>.
- [177] 3M. Empore Strontium RAD Disks <http://www.sopachem.com/> (cité le 10 mai 2022).
- [178] Warwick, P. E.; Croudace, I. W. Rapid on-Site Radionuclide Screening of Aqueous Waste Streams Using Dip-Stick Technologies and Liquid Scintillation Counting. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2017**, *314* (2), 761–766. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5413-9>.
- [179] Koarai, K.; Kino, Y.; Takahashi, A.; Suzuki, T.; Shimizu, Y.; Chiba, M.; Osaka, K.; Sasaki, K.; Fukuda, T.; Isogai, E.; et al. 90-Sr in Teeth of Cattle Abandoned in Evacuation Zone: Record of Pollution from the Fukushima-Daiichi Nuclear Power Plant Accident. *Sci. Rep.*, **2016**, *6* (1). <https://doi.org/10.1038/srep24077>.
- [180] Miura, T.; Minai, Y. Radiometric Analysis of 90-Sr in Fish Bone Ash Samples by Liquid Scintillation Counting after Separation by Extraction Chromatographic Resin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2017**, *313* (2), 343–351. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5319-6>.
- [181] Zoriy, M. V.; Ostapczuk, P.; Halicz, L.; Hille, R.; Becker, J. S. Determination of 90-Sr and Pu Isotopes in Contaminated Groundwater Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2005**, *242* (2–3), 203–209. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2004.11.023>.
- [182] Baudat, E.; Gautier, C.; Fichet, P.; Destrel, E.; Colin, C.; Giuliani, M.; Lambrot, G. Optimization of Sr-90 Precipitation in Nitric Acid Using Design of Experiments for Radioactive Waste Characterization Method. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2021**, *328* (2), 637–650. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07680-5>.
- [183] Baudat, E.; Billard, I.; Gautier, C. Description of Strontium Precipitation in Highly Concentrated Nitric Acid. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2022**, 1–10. <https://doi.org/10.1007/s10967-022-08387-x>.
- [184] Colin, C.; Maquille, L. D.; Gautier, C.; Goutelard, F. *Dosage du Strontium 90 dans les effluents et déchets FMA*; LASE-MO-04-C; Mode Opérateur; CEA Saclay: 91191 Gif-sur-Yvette, 2012; pp 1–8.
- [185] Fisher, R. A. *Design of Experiments*, 1st ed.; Hafner Press: New York, 1936; Vol. 1.

- [186] Gatti, C. *Design of Experiments for Reinforcement Learning*, 1st ed.; Springer, 2014.
- [187] Plackett, R. L.; Burman, J. P. The Design of Optimum Multifactorial Experiments. *Biometrika*, **1946**, *33* (4), 305–325. <https://doi.org/10.2307/2332195>.
- [188] Paley, R. E. A. C. On Orthogonal Matrices. *J. Math. Phys.*, **1933**, *12* (1–4), 311–320. <https://doi.org/10.1002/sapm1933121311>.
- [189] Béal A. Sensibilisation Aux Plans D'expériences et À L'utilisation Du Logiciel NemrodW, 2021.
- [190] Ferreira, S. L. C.; Bruns, R. E.; Ferreira, H. S.; Matos, G. D.; David, J. M.; Brandão, G. C.; Silva, E. G. P. da; Portugal, L. A.; Reis, P. S. dos; Souza, A. S.; et al. Box-Behnken Design: An Alternative for the Optimization of Analytical Methods. *Anal. Chim. Acta*, **2007**, No. 597, 179–186.
- [191] Goupy, J. L. Étude Comparative de Divers Plans D'expériences. *Rev. Stat. Appliquée*, **1990**, *38* (4), 5–44.
- [192] Béal A. NemrodW <https://www.nemrodw.com> (cité le 1<sup>er</sup> décembre 2020).
- [193] Minitab. Designing an Experiment - Support Minitab <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/getting-started/designing-an-experiment/> (cité le 31 mai 2022).
- [194] ISO. *11352 - Water Quality - Estimation of Measurement Uncertainty Based on Validation and Quality Control Data*; 2013.
- [195] Gautier, C.; Colin, C.; Garcia, C. A Comparative Study Using Liquid Scintillation Counting to Determine 63-Ni in Low and Intermediate Level Radioactive Waste. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2016**, *308* (1), 261–270. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4301-4>.
- [196] Sastry, S. V.; Khan, M. A. Aqueous Based Polymeric Dispersion: Plackett–Burman Design for Screening of Formulation Variables of Atenolol Gastrointestinal Therapeutic System. *Pharm. Acta Helv.*, **1998**, *73* (2), 105–112. [https://doi.org/10.1016/S0031-6865\(97\)00052-6](https://doi.org/10.1016/S0031-6865(97)00052-6).
- [197] Gao, H.; Liu, M.; Liu, J.; Dai, H.; Zhou, X.; Liu, X.; Zhuo, Y.; Zhang, W.; Zhang, L. Medium Optimization for the Production of Avermectin B1a by *Streptomyces Avermitilis* 14-12A Using Response Surface Methodology. *Bioresour. Technol.*, **2009**, *100* (17), 4012–4016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.013>.
- [198] Petty, M. D. *Calculating and Using Confidence Intervals for Model Validation*; University of Alabama: Huntsville, 2012.
- [199] Kumar, L.; Sreenivasa Reddy, M.; Managuli, R. S.; Girish Pai, K. Full Factorial Design for Optimization, Development and Validation of HPLC Method to Determine Valsartan in Nanoparticles. *Saudi Pharm. J.*, **2015**, *23* (5), 549–555. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2015.02.001>.

- [200] Vajda, N.; Kim, C.-K. Determination of Radiostrontium Isotopes: A Review of Analytical Methodology. *Appl. Radiat. Isot.*, **2010**, *68* (12), 2306–2326. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.05.013>.
- [201] Rondahl, S. H.; Tovedal, A.; Björnham, O.; Ramebäck, H. Time Optimization of <sup>90</sup>Sr Determinations: Sequential Measurement of Multiple Samples during Decay of <sup>90</sup>Y. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2017**, *311* (2), 1143–1148. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-5062-4>.
- [202] AFNOR. *NF EN ISO/IEC 17043 - Évaluation de La Conformité - Exigences Générales Concernant Les Essais D'aptitude*; Rapport 2010.
- [203] van Es, E. M.; Collins, S. M.; Russell, B. R.; Mohamud, H.; Shearman, R. *NPL, Report IR 59 - Environmental Radioactivity Proficiency Exercise 2020*; Rapport 2021.
- [204] Mishina, N. E.; Zilberman, B. Y.; Lumpov, A. A.; Kol'tsova, T. I.; Puzikov, E. A.; Gavshina, D. Y. Coprecipitation of Barium and Strontium Nitrates in the Course of Crystallization from Nitric Acid Solutions and Simulated High-Level PUREX Process Raffinate. *Radiochemistry*, **2015**, *57* (5), 504–512. <https://doi.org/10.1134/S1066362215050094>.
- [205] Roskopfová, O.; Galamboš, M.; Rajec, P. Determination of <sup>63</sup>Ni in the Low Level Solid Radioactive Waste. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2011**, *289* (1), 251–256. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1071-5>.
- [206] García, D.; Grivé, M.; Duro, L.; Brassinnes, S.; de Pablo, J. Effect of Superplasticizers on Ni Behaviour in Cementitious Environments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2018**, *317* (1), 397–407. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-5837-x>.
- [207] Habibi, A.; Le Corre, R.; Wampach Aubert, C.; Fleury, S.; Hennequet, P.; Augeray, C.; Galliez, K.; Agarande, M. Quantification of Curium Isotopes in Environmental Samples. Drawbacks, Speciation and Specific Tracer. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2021**, *329* (2), 545–554.
- [208] Ruas, A.; Pochon, P.; Simonin, J.-P.; Moisy, P. Nitric Acid: Modeling Osmotic Coefficients and Acid–base Dissociation Using the BIMSA Theory. *Dalton Trans.*, **2010**, *39* (42), 10148–10153. <https://doi.org/10.1039/C0DT00343C>.
- [209] Mishina, N. E.; Zilberman, B. Y.; Lumpov, A. A.; Koltsova, T. I.; Puzikov, E. A.; Ryabkov, D. V. Nitric Acid Adduct Formation during Crystallization of Barium and Strontium Nitrates and Their Co-Precipitation from Nitric Acid Media. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2015**, *304* (1), 387–393. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3691-z>.
- [210] Mishina, N. E.; Zilberman, B. Y.; Kol'tsova, T. I.; Lumpov, A. A.; Puzikov, E. A. Composition of Precipitates of Barium and Strontium Nitrates Crystallizing from Nitric Acid Solutions. *Radiochemistry*, **2014**, *56* (3), 252–261. <https://doi.org/10.1134/S1066362214030060>.
- [211] Parkhurst, D. L.; Appelo C.A.J. *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3*, 6th ed.; USGS, 2013.

- [212] De Windt. Website CHESS <https://chess.geosciences.mines-paristech.fr/> (cité le 10 février 2022).
- [213] De Windt, L. D.; Lagneau, V. *Séminaire "CHESS" de modélisation géochimique appliquée aux problèmes d'environnement*; Livret E091012LDEW; Centre de Géosciences École des mines de Paris: Fontainebleau, France, 2009; p 137.
- [214] Pitzer, K. S. Electrolyte Theory - Improvements since Debye and Hueckel. *Acc. Chem. Res.*, **1977**, *10* (10), 371–377. <https://doi.org/10.1021/ar50118a004>.
- [215] Helgeson, H. C. Thermodynamics of Hydrothermal Systems at Elevated Temperatures and Pressures. *Am. J. Sci.*, **1969**, *267* (7), 729–804. <https://doi.org/10.2475/ajs.267.7.729>.
- [216] Elizalde, M.P; Aparicio J.L. Current Theories in the Calculation of Activity coefficients— II. Specific Interaction Theories Applied to Some Equilibria Studies in Solution Chemistry. *Talanta*, **1995**, *42* (3), 395–400. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01422-8](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01422-8).
- [217] Kim, H. T.; Frederick, W. J. Evaluation of Pitzer Ion Interaction Parameters of Aqueous Electrolytes at 25.degree.C. 1. Single Salt Parameters. *J. Chem. Eng. Data*, **1988**, *33* (2), 177–184. <https://doi.org/10.1021/je00052a035>.
- [218] Moggia, E.; Bianco, B. Mean Activity Coefficient of Electrolyte Solutions. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111* (12), 3183–3191. <https://doi.org/10.1021/jp067133c>.
- [219] Pitzer, K. S. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd ed.; CRC Press, 1991.
- [220] Blanc, P.; Lassin, A.; Piantone, P.; Burnol, P. Thermodem <https://thermoddem.brgm.fr/> (cité le 10 février 2022).
- [221] Charlton, S. R.; Parkhurst, D. L. Modules Based on the Geochemical Model PHREEQC for Use in Scripting and Programming Languages. *Comput. Geosci.*, **2011**, *37* (10), 1653–1663. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2011.02.005>.
- [222] Müller, M.; Parkhurst, D. L.; Charlton, S. R. *Programming PHREEQC Calculations with C++ and Python A Comparative Study*; MODFLOW and More 2011: Integrated Hydrologic Modeling - Conference Proceedings, Maxwell, Poeter, Hill, & Zheng, 2011.
- [223] Gras, M.; Papaiconomou, N.; Chaînet, E.; Billard, I. Dicyanamide Ions as Complexing Agents of Co(II): From Weak Ligands in Water to Strong Ones in an Ionic Liquid. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2018**, *36* (6), 583–601. <https://doi.org/10.1080/07366299.2018.1545341>.
- [224] Svecova, L.; Papaiconomou, N.; Billard, I. Rh(III) Aqueous Speciation with Chloride as a Driver for Its Extraction by Phosphonium Based Ionic Liquids. *Molecules*, **2019**, *24* (7), 1391. <https://doi.org/10.3390/molecules24071391>.

- [225] James, F.; Roos, M. Minuit - a System for Function Minimization and Analysis of the Parameter Errors and Correlations. *Comput. Phys. Commun.*, **1975**, *10* (6), 343–367. [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(75\)90039-9](https://doi.org/10.1016/0010-4655(75)90039-9).
- [226] Ruas, A.; Pochon, P.; Hlushak, S.; Simonin, J.-P.; Bernard, O.; Moisy, P. Speciation in Aqueous Solutions of Nitric Acid Estimated Within the Binding Mean Spherical Approximation (BiMSA). *Procedia Chem.*, **2012**, *7*, 374–379. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.058>.
- [227] Shock, E. L.; Sassani, D. C.; Willis, M.; Sverjensky, D. A. Inorganic Species in Geologic Fluids: Correlations among Standard Molal Thermodynamic Properties of Aqueous Ions and Hydroxide Complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1997**, *61* (5), 907–950. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(96\)00339-0](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(96)00339-0).
- [228] Smith, R. M.; Martell, A. E. *Critical Stability Constants*; Springer US: Boston, MA, 1989.
- [229] Sasa, K.; Honda, M.; Hosoya, S.; Takahashi, T.; Takano, K.; Ochiai, Y.; Sakaguchi, A.; Kurita, S.; Satou, Y.; Sueki, K. A Sensitive Method for Sr-90 Analysis by Accelerator Mass Spectrometry. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **2021**, *58* (1), 72–79. <https://doi.org/10.1080/00223131.2020.1801530>.
- [230] AFNOR. *NF EN ISO 18589-5 - Mesurage de La Radioactivité Dans L'environnement - Sol - Partie 5 : Strontium 90 - Méthode D'essai Par Comptage Proportionnel Ou Comptage Par Scintillation Liquide*; Rapport 2021.
- [231] Dietz, M. L.; Yaeger, J.; Sajdak, L. R.; Jensen, M. P. Characterization of an Improved Extraction Chromatographic Material for the Separation and Preconcentration of Strontium from Acidic Media. *Sep. Sci. Technol.*, **2005**, *40* (1–3), 349–366. <https://doi.org/10.1081/SS-200042247>.
- [232] Bombard, A. *Chromatographie Extraction, Formation INSTN, Triskem*, 2021.
- [233] Jakopič, R.; Benedik, L. Tracer Studies on Sr Resin and Determination of 90-Sr in Environmental Samples. *Acta Chim Slov*, **2005**, *52* (3), 297–302.
- [234] Vrecek, P.; Benedik, L.; Pihlar, B. Determination of 210-Pb and 210-Po in Sediment and Soil Leachates and in Biological Materials Using a Sr-Resin Column and Evaluation of Column Reuse. *Appl. Radiat. Isot.*, **2004**, *60* (5), 717–723. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2003.11.088>.
- [235] Habibi, A.; Vivien, C.; Boulet, B.; Cossonnet, C.; Gurriaran, R.; Gleizes, M.; Cote, G.; Larivière, D. A Rapid Sequential Separation of Actinides and Radiostrontium Coupled to ICP-MS and Gas Proportional Counting. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2016**, *310* (1), 217–227. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4834-1>.
- [236] Triskem. TRU-resin product sheet <https://www.triskem-international.com/> (cité le 23 juin 2021).

- [237] Horwitz, E. P.; Chiarizia, R.; Dietz, M. L.; Diamond, H. Separation and Preconcentration of Actinides from Acidic Media by Extraction Chromatography. *Anal. Chim. Acta*, **1993**, *281* (2), 361–372. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(93\)85194-O](https://doi.org/10.1016/0003-2670(93)85194-O).
- [238] Grahek, Ž.; Rožmarić Mačefat, M. Isolation of Iron and Strontium from Liquid Samples and Determination of  $^{55}\text{Fe}$  and  $^{89}, ^{90}\text{Sr}$  in Liquid Radioactive Waste. *Anal. Chim. Acta*, **2004**, *511* (2), 339–348.
- [239] Pin, C.; Gannoun, A. Integrated Extraction Chromatographic Separation of the Lithophile Elements Involved in Long-Lived Radiogenic Isotope Systems (Rb–Sr, U–Th–Pb, Sm–Nd, La–Ce, and Lu–Hf) Useful in Geochemical and Environmental Sciences. *Anal. Chem.*, **2017**, *89* (4), 2411–2417. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04289>.
- [240] Quidelleur, S.; Granet, M.; Laszak, I.; Isnard, H.; Pons-Branchu, E.; Brennetot, R.; Caussignac, C. One Step U–Pu–Cs–Ln–Steel Separation Using TRU Preconditioned Extraction Resins from Eichrom for Application on Transmutation Targets. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2009**, *280* (3), 507–517. <https://doi.org/10.1007/s10967-009-7449-y>.
- [241] Gautier, C.; Laporte, E.; Lambrot, G.; Giuliani, M.; Colin, C.; Bubendorff, J.; Crozet, M.; Mougel, C. Accurate Measurement of  $^{55}\text{Fe}$  in Radioactive Waste. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2020**, *326* (1), 591–601. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07332-0>.
- [242] Leskinen, A.; Dorval, E.; Salminen Paatero, S.; Hou, X.; Jerome, S.; Jensen, K. A.; Skipperud, L.; Vasara, L.; Rautio, S.; Bourgeaux-Goget, M.; et al. *NKS - DTM-Decom III - Intercomparison Exercise in Analysis of DTM Beta and Gamma Emitters in Spent Ion Exchange Resin, Final Report; NKS-457; Rapport 2022*.
- [243] Romaniello, S. J.; Field, M. P.; Smith, H. B.; Gordon, G. W.; Kim, M. H.; Anbar, A. D. Fully Automated Chromatographic Purification of Sr and Ca for Isotopic Analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2015**, *30* (9), 1906–1912. <https://doi.org/10.1039/C5JA00205B>.
- [244] Haudebourg, R.; Fichet, P. A Non-Destructive and on-Site Digital Autoradiography-Based Tool to Identify Contaminating Radionuclide in Nuclear Wastes and Facilities to Be Dismantled. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2016**, *309* (2), 551–561. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4610-7>.

# Annexes





## Annexes

### Annexe 1. Composition des solutions QC

Les solutions QC (SPEX, Certiprep) sont certifiées et utilisées pour les étalonnages des ICP ainsi que pour le contrôle qualité de la mesure. Dans ce travail, elles ont également servi pour réaliser des échantillons synthétiques.

*Tableau A1 : Composition élémentaires des solutions QC (SPEX, Certiprep) avec pour chaque éléments une concentration exact de ~1 mg/mL, excepté pour K et Si dans QC7 avec des concentrations respectives de 10 mg/mL et 5 mg/mL*

Eléments	QC 7	QC 21	QC 28
Ag	x		x
Al	x		x
As		x	x
B	x		x
Ba	x		x
Be		x	x
Ca		x	x
Cd		x	x
Co		x	x
Cr		x	x
Cu		x	x
Fe		x	x
K	x		x
Li		x	x
Mg		x	x
Mn		x	x
Mo		x	x
Na	x		x
Ni		x	x
Pb		x	x
Sb		x	x
Se		x	x
Si	x		x
Sr		x	x
Ti		x	x
Tl		x	x
V		x	x
Zn		x	x

## Annexe 2. Echantillons réels analysés

Tableau A 2 : Récapitulatif des différents échantillons analysés durant ce projet

Nom	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Echantillon 4
<b>Description</b>	Effluent peu contaminé dopé avec une source	Effluent contaminé	Béton	Concentrat
<b>Chapitre I :</b>				
Méthode par précipitations sélectives successives	1.A	2.A	3.A	4.A
<b>Chapitre III :</b>				
Méthode avec résine d'extraction Sr <sup>®</sup>	1.B	2.B	3.B/3.B'	4.B
<b>Chapitre III :</b>				
Méthode avec résine scintillante PS-Sr	1.C	-	3.C	4.C

Tableau A 3 : Composition radiologiques (radionucléides principaux) des différents échantillons analysés durant ce projet

Nom	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Echantillon 4
<b>Description</b>	Effluent peu contaminé dopé avec une source	Effluent contaminé	Béton	Concentrat
<sup>14</sup> C	X	X	X	X
<sup>3</sup> H	X	X	X	X
<sup>60</sup> Co		X	X	X
<sup>137</sup> Cs	X	X	X	X
<sup>241</sup> Am		X	X	X
<sup>90</sup> Sr		X	X	X
<sup>55</sup> Fe			X	X
<sup>63</sup> Ni			X	X
<sup>238</sup> Pu/ <sup>241</sup> Am		X	X	X
<sup>239/240</sup> Pu		X	X	X
<sup>241</sup> Pu			X	X

