



# Extractions sélectives d'actinides par solvant associées aux mesures par scintillation liquide

C. Ardois, C. Musikas

**Abstract:** New commercial liquid scintillation counters allow rapid  $\alpha/\beta$  measurements. Associated with liquid-liquid extraction techniques, rapid and selective actinide analyses are possible. Among various actinide extractants, such as amines or organophosphorous compounds, we were particularly interested in tri-n-octyl phosphine oxide (TOPO). Uranium, thorium and americium extractions with (TOPO) in toluene have been investigated. A systematic study of the counting parameters of a PACKARD 2550 TR/AB<sup>TM</sup> liquid scintillation analyzer is under completion.

## Introduction

Les problèmes associés au stockage à long terme des déchets nucléaires revêtent une particulière importance liée, notamment, à l'instabilité des éléments et donc à leur lixiviation et à leur spéciation, processus essentiels dans le transfert potentiel de radioactivité dans la chaîne alimentaire; les autres paramètres d'importance sont les quantités produites et les nocivités.

Parmi les éléments générés figurent des émetteurs  $\alpha$  (transuraniens) et  $\beta$  de longues périodes difficiles à détecter. Les mesures d'émetteurs  $\alpha$  peuvent être effectuées à l'aide de différentes techniques, compteurs proportionnels, chambres  $\alpha$  ou détecteurs par scintillation liquide. Pour les deux premières techniques, les problèmes d'auto absorption des particules émises limitent les mesures, et la préparation des échantillons (séparations, électrodépositions...) est également longue, ce qui constitue un handicap lors d'analyses de routine.

Les mesures par scintillation liquide, autrefois strictement limitées aux émetteurs  $\beta$  purs de très faible énergie, sont devenues une alternative très intéressante pour effectuer des analyses simultanées  $\alpha/\beta$ . Le phénomène d'auto absorption des particules est inexistant puisque les radionucléides à mesurer sont introduits de façon homogène à un mélange organique possédant des propriétés de scintillation. L'efficacité de comptage est alors proche de 100% pour les particules  $\alpha$ . En outre, les progrès réalisés dans le domaine de traitement du signal ont abouti à la commercialisation de compteurs autorisant des mesures simultanées  $\alpha$  et  $\beta$  dans le domaine des très faibles activités. Cette technique peut répondre aux exigences des analyses dans l'environnement, lesquelles demandent une grande précision et des limites de détection très basses.

## Objectifs

Du fait de la dégradation du transfert de l'énergie entre les particules et les molécules organiques du cocktail scintillant par les molécules d'eau (quenching), les mesures directes d'échantillons aqueux sont souvent impossibles. La mise en oeuvre d'une technique

d'extraction par solvant organique, se révèle alors bien adaptée. Elle permet le transfert des radionucléides dans une phase organique constituée d'un diluant, souvent le toluène, et d'une molécule organique ayant des propriétés d'extraction.

C'est dans ce cadre que se situent les travaux réalisés, visant à la mise au point de protocoles de mesure d'actinides, à l'aide d'extractants spécifiques. Le choix de ces extractants est particulièrement important, car ils doivent posséder deux caractéristiques très précises : du point de vue des propriétés d'extraction, de forts coefficients de distribution vis-à-vis des actinides, avec si possible une certaine sélectivité entre radioéléments, et du point de vue de la mesure, des propriétés sans interférence avec le processus de scintillation.

## Etat d'avancement des travaux

### Optimisation des paramètres de comptage

Afin de déterminer les capacités d'analyse d'un compteur par scintillation liquide commercial PACKARD 2550 TR/AB, permettant la discrimination  $\alpha/\beta$  et les comptages de faibles activités, une étude systématique de certains paramètres de comptage a été réalisée. Les efforts ont porté sur les efficacités de comptage, ainsi que sur la discrimination des émetteurs  $\alpha$  et  $\beta$ .

### Les efficacités de comptage

Deux scintillants commerciaux, l'INSTAGEL PLUS<sup>TM</sup> et l'ULTIMA GOLD AB<sup>TM</sup> fournis par la société PACKARD ont été testés. Les conditions expérimentales retenues reposent sur des mélanges de 10 ml d'échantillon aqueux - 10 ml de scintillant dans des flacons de comptage en poly éthylène de 20 ml.

Les résultats indiquent des efficacités de comptage variant de 26% pour le tritium émetteur  $\beta$  de faible énergie (18,6 keV d'énergie théorique maximum), à 90% pour le strontium 90 émetteur  $\beta$  de forte énergie (546 keV d'énergie théorique maximum). Pour le

nickel 63 et le carbone 14, des efficacités de comptage de 53% et de 68%, respectivement, peuvent être obtenues.

Le système de réduction de bruit de fond de l'appareil (Time Resolved-Liquid Scintillation Counting, TR-LSC) a une grande influence sur l'efficacité de comptage des émetteurs  $\beta$ , ainsi que le quenching de l'échantillon. Une attention particulière doit être portée à ces phénomènes et à leurs influences réciproques, afin d'améliorer la qualité des mesures.

### La discrimination $\alpha/\beta$

L'appareil utilisé est doté d'un système de discrimination  $\alpha$  et  $\beta$  basé sur l'analyse de la décroissance dans le temps de la composante retardée des signaux, en sortie de photomultiplicateurs. Les durées d'impulsions issues d'un émetteur  $\alpha$  sont plus longues que celles issues d'un émetteur  $\beta$ , et le réglage du "Time Disc", paramètre affinant la séparation, est fondamental. Très sensible au quenching, ce paramètre peut être réglé précisément pour des conditions spécifiques : pour un échantillon constitué de 10 ml de toluène et de 10 ml d'ULTIMA GOLD AB comme scintillant, l'optimum est de 140 nanosecondes, conduisant à des interférences de 0,5% de coups  $\beta$  dans le canal  $\alpha$ , et de 0,1% de coups  $\alpha$  dans le canal  $\beta$ .

### Protocole de séparation

Les actinides naturels comme l'uranium et le thorium se retrouvent dans la plupart des échantillons issus de l'environnement, et la recherche d'éléments artificiels issus de l'activité industrielle nucléaire, comme le plutonium, l'américium nécessite des séparations. Ces dernières, classiquement réalisées sur colonnes échangeuses d'ions, sont indispensables pour éliminer les interférences lors des comptages, et pour déterminer leurs activités respectives.

La technique de séparation utilisée dans notre étude est l'extraction liquide-liquide. Parmi les nombreux extractants possibles, des tests ont été réalisés avec les amines et les composés organophosphorés courants. L'une des molécules les plus adaptées est le tri-n-octyl phosphine oxide (TOPO), avec le toluène comme diluant, du fait de coefficients de distribution élevés

vis-à-vis des actinides et de ses faibles propriétés de quenching. Une étude systématique des propriétés extractives du TOPO, sur l'uranium, le thorium et l'américium (figure 1) suivant l'acidité et le contre ion a été conduite; elle a permis de définir un protocole de séparation de ces trois radioéléments, suivi de mesures par scintillation liquide.

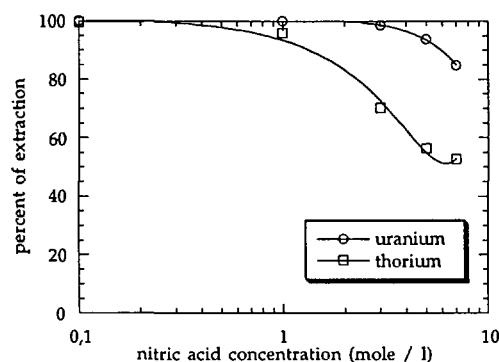


Fig. 1 : Influence de la concentration d'acide nitrique sur l'extraction de l'uranium et du thorium par le TOPO 0,1M dans le toluène

### Perspectives

Au niveau de la technique d'extraction par solvant associée à la scintillation liquide, l'objectif suivant est l'étude de l'extraction du plutonium. Élément fondamental dans les analyses dans l'environnement, il n'existe à notre connaissance aucun extractant spécifique de cet élément. Certaines fonctions comme les hydroxamates semblent avoir des propriétés permettant d'augmenter cette spécificité. Après quelques tests préliminaires prometteurs, nous envisageons l'étude systématique de certains composés hydroxamiques simples, ou associés à d'autres fonctions (catécholates ...). L'intérêt de cet étude est double : du point de vue du retraitement des déchets, d'une importance capitale aujourd'hui, ce type d'extractant ne possédant aucun atome de soufre ou de phosphore pourrait être dégradé simplement; du point de vue analytique, il en découlerait une simplification des protocoles expérimentaux existants, et une analyse simultanée des isotopes  $\alpha$  et  $\beta$  du plutonium plus rapide.