

CEA-R 3284

GUEGUENIAT P. .-

Détermination de la radioactivité de l'eau de mer en ruthenium, cerium, zirconium par entraînement et adsorption au moyen du bioxyde de manganèse.-

Commissariat à l'énergie atomique, Centre de La Hague (Manche), 1967.-

27 cm, 23 p., 11 fig. h.-t., tabl.

CEA-R 3284 - GUEGUENIAT Pierre

DETERMINATION DE LA RADIOACTIVITE DE L'EAU DE MER EN RUTHENIUM, CERIUM, ZIRCONIUM PAR ENTRAINEMENT ET ADSORPTION AU MOYEN DU BIOXYDE DE MANGANESE

Sommaire. - Principe : Le bioxyde de manganèse est précipité dans le milieu à analyser par action de l'eau oxygénée sur le permanganate de potassium. Le traitement de grands volumes d'eau de mer se fait par adsorptions successives de fractions de 80 litres en utilisant toujours le même précipité obtenu à partir de 30 g de permanganate de potassium.

Quelques exemples ayant trait à des analyses de 80, 160 ... 1000 ... 2000 ... litres sont donnés.

./.

CEA-R 3284 - GUEGUENIAT Pierre

DETERMINATION OF THE RUTHENIUM, CERIUM AND ZIRCONIUM RADIO-ACTIVITY OF SEA-WATER BY CARRYING-OVER AND ADSORPTION USING MANGANESE DIOXIDE

Summary. - Principle : Manganese dioxide is precipitated in the medium to be analyzed by the action of hydrogen peroxide on potassium permanganate. Large volumes of sea-water are treated by successive adsorptions of 80 litre fractions using always the same precipitate obtained from 30 g of potassium permanganate.

Some examples are given concerning the analysis of 80, 160, 1000 and 2000 litres of water.

./.

Intérêt de la technique : De faibles activités dues au Ruthénium, Zirconium, Cérium peuvent être mises en évidence en traitant des volumes d'eau suffisants.

1967

32 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

Advantages of the technique : The existence of low activities due to ruthenium, zirconium and cerium can be demonstrated if sufficiently large volumes of water are treated.

1967

32 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

**DETERMINATION DE LA RADIOACTIVITE DE L'EAU DE MER
EN RUTHENIUM, CERIUM, ZIRCONIUM PAR ENTRAINEMENT ET ADSORPTION
AU MOYEN DU BIOXYDE DE MANGANESE**

par

Pierre GUEGUENIAT

Rapport C E A - R 3284

Centre de la Hague
Département de la Protection Sanitaire
Section de Radioécologie
Groupe de Radioécologie Marine

DETERMINATION DE LA RADIOACTIVITE DE L'EAU DE MER EN RUTHENIUM,
CERIUM, ZIRCONIUM PAR ENTRAINEMENT ET ADSORPTION
AU MOYEN DU BIOXYDE DE MANGANESE

par

Pierre GUEGUENIAT

(Rapport SREc/H/67-104)

*Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200,
en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de
la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIème.*

*The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française,
Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire,
PARIS VIIème.*

DEPARTEMENT DE LA PROTECTION SANITAIRE

SECTION DE RADIOECOLOGIE

- Groupe de Radioécologie Marine -

DETERMINATION DE LA RADIOACTIVITE DE L'EAU DE MER EN RUTHENIUM,
CERIUM, ZIRCONIUM PAR ENTRAINEMENT ET ADSORPTION
AU MOYEN DU BIOXYDE DE MANGANESE

par

P. GUEGUENIAT

A - PRINCIPE ET BUT DE L'ETUDE

Nous avons essayé de mettre au point une méthode d'analyse radio-chimique simple permettant la mesure de la radioactivité d'une eau de mer faiblement contaminée par divers produits de fission provenant, par exemple, de rejets d'installations nucléaires. Nous avons limité cette étude aux trois radioéléments suivants : ¹⁰³⁻¹⁰⁶Ruthénium, ¹⁴⁴Cérium et ⁹⁵Zirconium et nous nous sommes orientés vers les méthodes d'adsorption qui permettent de concentrer, sous un faible volume de précipité, la radioactivité d'un grand volume d'eau.

B - METHODES POUVANT ETRE UTILISEES

Nous passerons tout d'abord brièvement en revue les données exposées par deux auteurs concernant l'adsorption des radioéléments cités :

- N. YAMAGATA et K. IWASHIMA [1] qui utilisent le bioxyde de manganèse.
- V. BAGRETsov et V.V. POUCHKAREV [2] qui utilisent la dolomie et ses dérivés.

I - BIOXYDE DE MANGANESE

La radioactivité de l'eau de mer est déterminée par adsorption des radioéléments sur le bioxyde de manganèse en poudre : 100 litres d'eau de mer sont ainsi traités par 350 grammes de bioxyde de manganèse.

Les résultats obtenus (pourcentage adsorbé) figurent dans le tableau n°1.

Tableau n°1

Radioélément	% adsorbé	Radioélément	% adsorbé
¹⁰⁶ Ru	100%	⁹⁵ Zr-Nb	99,9%
⁵⁴ Mn	100%	¹⁴⁴ Ce	99,8%
⁵⁹⁻⁵⁵ Fe	96%	⁸⁹ Sr	39,3%
⁶⁰ Co	100%	⁵¹ Cr	14,5%
⁶⁵ Zn	99,9%	¹³⁷ Cs	1,8%

Les auteurs ne font toutefois mention ni de la provenance des radioéléments étudiés, ni de la forme physico-chimique sous laquelle ils se trouvent.

II - DOLOMIE ET DERIVES

a) Forme non complexe, en général, des radioéléments

Le milieu dans lequel sont introduits les radioéléments est l'eau distillée.

On trouvera dans le tableau n°2, pour différents radioéléments introduits isolément dans l'eau distillée, les pourcentages adsorbés par la dolomie (MgCO₃-CaCO₃) et ses dérivés : MgO-CaCO₃ (dolomie passée au four pendant deux heures à 740°), CaCO₃, MgO, CaCO₃+MgO/ 3 / .

IL s'agit de radioéléments sous forme non complexe. Dans la majeure partie des cas on constate qu'un pourcentage élevé de radioéléments est adsorbé par la dolomie et les dérivés étudiés.

Tableau n°2

(Pourcentages d'adsorption, en opérant à un pH 7)

	Cs	Ce	Ru	Zr	Nb	P
MgCO ₃ -CaCO ₃	66	50	95	99,5	97	76
MgO-CaCO ₃	76	100	99	100	100	99,5
MgO-CaO	0	100	99	99,5	98	99,5
CaCO ₃			95			
MgO			98			
CaCO ₃ +MgO			97			

b) Formes complexes (ruthénium)

Le ruthénium ayant une tendance très marquée à former des complexes, il est indispensable de savoir si l'action adsorbante de la dolomie est fonction de la forme chimique du ruthénium.

BAGRETSOV et POUCHKAREV, pour obtenir des complexes, ont additionné à l'eau distillée contenant le ruthénium sous forme simple divers sels ou bases.

L'action adsorbante de la dolomie est indiquée dans le tableau n°3.

Tableau n°3
(Pourcentage du ruthénium entraîné par la dolomie)

	Concentration en gr/litre du composé additionné	% de ruthénium entraîné
eau distillée+Ru	-	99 - 100
eau distillée + Ru + Na ₃ PO ₄	0,1	95
eau distillée + Ru + Na ₃ PO ₄	0,5	89
eau distillée + Ru + Na ₂ CO ₃	2	97
eau distillée + Ru + NaNO ₃	20	98
eau distillée + Ru + CaCl ₂	27	98
eau distillée + Ru + NH ₄ OH	17	14
eau distillée + Ru + NH ₄ Cl	53	31

L'adsorption par la dolomie est voisine de 100% pour le ruthénium non complexe (première ligne du tableau); par contre, les auteurs ont constaté que l'addition de certains composés à l'eau distillée contenant le ruthénium entraînait l'apparition de formes complexes non adsorbables par la dolomie (ceci est surtout vrai dans le cas des ions PO₄⁻, NH₄⁺).

C - APPLICATION DES TECHNIQUES D'ADSORPTION AU CAS DU RUTHENIUM

L'adsorption du cérium et du zirconium par les différents composés (bioxyde de manganèse, dolomie et ses dérivés) mentionnés précédemment ne soulève pas de difficultés particulières (BAGRETSOV et POUCHKAREV /2 /). Le cas est différent pour le ruthénium car les rendements d'adsorption sont largement fonction de la forme chimique de ce radioélément. Nous avons essayé de mettre au point une méthode permettant d'obtenir des rendements satisfaisants et aussi constants que possible quel que soit l'état du ruthénium. Nous avons dans ce but comparé, pour un certain nombre de composés cités au chapitre précédent, les propriétés d'adsorption sur des formes chimiques du ruthénium (¹⁰⁶Ru) très différentes les unes des autres.

- Formes supposées RuCl₃
- RuCl₃ + agents complexants
- Nitrate nitrosyl ruthénium fourni par le Centre d'Amersham
- Effluent provenant d'un centre industriel et contenant du ruthénium.

Remarque:

L'effluent dont il est question dans ce travail a subi au cours de son traitement industriel à l'usine une attaque nitrique qui a créé des complexes nitriques du ruthénium analogues à ceux fournis par le Centre d'Amersham. Cet effluent produit résiduaire destiné à être rejeté à l'extérieur a été soumis en outre à un traitement complémentaire permettant d'éliminer les formes les plus facilement adsorbables du ruthénium.

I - ACTION D'UN CERTAIN NOMBRE D'ADSORBANTS SUR DES FORMES COMPLEXES OU NON DU RUTHENIUM (¹⁰⁶Ru)

Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

- Volume de la solution : 2 litres
- Activité : 50 nanocuries environ
- Masse d'adsorbant : 5 grammes
- Passage intensif : durée 2 heures

Les mesures ont été faites à l'aide d'un sélecteur 400 canaux SA 40 R.

Les données exprimant le pourcentage d'adsorption du ruthénium figurent dans le tableau n°4. On constate que dans l'ensemble les meilleurs résultats d'adsorption sont fournis par le bioxyde de manganèse.

Tableau n°4

Action d'un certain nombre d'adsorbants sur les formes complexes ou non du ruthénium
Pourcentages d'adsorption du ruthénium

	dolomie	magnésia	MnO ₂ Prolabo	SO ₄ Ba	MgO	CaCO ₃	dolomie + MnO ₂
RuCl ₃ + eau permutée	96		94		95		
RuCl ₃ + eau de mer	78	87	76	43	80		
RuCl ₃ + NH ₄ OH eau de mer *				88	78		
RuCl ₃ + NH ₄ OH eau permutée *	59	31	73		48		
RuCl ₃ + NH ₄ Cl eau de mer *	62	28	81	9	58		
Ru complexe effluent industriel	22	12	43	15	40	4	41

* Les différents composés (NH₄OH, NH₄Cl) ont été ajoutés à raison de 20 gr par litre.

II - ETUDE PARTICULIERE DU BIOXYDE DE MANGANESE EN POWDRE

L'utilisation du bioxyde de manganèse en poudre dans les conditions décrites par N. YAMAGATA et K. IWASHIMA et s'appliquant à la mesure des faibles activités dans l'eau de mer soulève un certain nombre de difficultés que nous passons brièvement en revue :

- Traitement de grands volumes d'eau

Il est nécessaire de traiter un grand volume d'eau de mer (de l'ordre de 500 à 1000 litres ou plus) si l'on veut mettre en évidence les faibles activités présentes et réaliser une identification par spectrométrie.

- Bruit de fond du bioxyde utilisé

Selon YAMAGATA et IWASHIMA, 350 grammes de bioxyde sont nécessaires pour traiter 100 litres d'eau de mer. Il est indispensable cependant que le bioxyde soit exempt de toute activité parasite (ce qui n'est souvent pas le cas en ce qui concerne ce produit). Les figures I et II permettent par exemple de comparer le bruit de fond de 200 grammes de bioxyde 83-85 Prolabo (1 heure de comptage) avec le mouvement propre du compteur SA 40 B utilisé pour nos mesures : on voit que l'importance de l'activité parasite rend l'emploi de ce produit impossible.

- Géométrie

Le traitement de grands volumes d'eau de mer impliquerait l'utilisation importantes de MnO₂ (par exemple 5 x 350 gr pour 500 litres d'eau de mer). La mesure de l'activité adsorbée par 1,75 kg de MnO₂ sera affectée par une très mauvaise géométrie.

- Brassage

Il est nécessaire de recourir à un brassage intensif; mais cette technique déjà délicate pour des volumes de quelques litres risque de devenir impossible à appliquer pour des volumes de 100 litres et à plus forte raison de 500 litres.

- Décantation

La décantation peut être rendue difficile par le dépôt de bioxyde de manganèse en poudre sur les parois du récipient.

- Reproductibilité des résultats

Il est nécessaire en particulier d'utiliser toujours le même bioxyde car les propriétés d'adsorption peuvent dépendre de :

- la dimension des grains (rôle de la surface)
- de l'âge du produit utilisé
- du traitement subi par le bioxyde et en particulier de la température à laquelle il a été porté.

III - ETUDE DU BIOXYDE DE MANGANESE PREPARE PAR ACTION DE L'EAU OXYGENEE SUR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM

De tous les bioxydes en poudre essayés, seul celui fourni par les laboratoires Merk (référence du catalogue n°5958) a donné de bons résultats à certains points de vue (faible bruit de fond, pas de dépôt sur les parois lors de la décantation, filtration rapide).

Le traitement de grands volumes d'eau par ce produit n'a cependant pas permis d'éliminer tous les inconvénients mentionnés plus haut (brassage insuffisant, mauvaise géométrie).

Afin de remédier à ces difficultés nous avons été amené à préparer un bioxyde de manganèse sous forme colloïdale n'exigeant qu'un système de brassage sommaire et une masse réduite de produit (dans le cas des colloïdes les surfaces de contact entre le précipité et la solution sont en effet beaucoup plus grandes). La reproductibilité des résultats est favorisée, étant donné que le produit est toujours préparé dans les mêmes conditions au laboratoire où sont réalisées les expériences.

PASCAL / 4 / passe en revue les différents procédés d'obtention du bioxyde de manganèse sous forme colloïdale. Nous avons fait l'essai de la méthode consistant à préparer le bioxyde de manganèse par réduction du permanganate de potassium au moyen de l'eau oxygénée et nous avons constaté que les résultats sont supérieurs à ceux du tableau n°4 obtenus avec le bioxyde en poudre. En outre, les difficultés mentionnées au paragraphe C - II sont pratiquement résolues.

a) Techniques expérimentales

1) Produits utilisés

Du permanganate de potassium à raison de 0,4 gr par litre est introduit dans la solution à traiter (les expériences ont montré qu'à partir de 0,2 gr par litre les rendements d'adsorption avaient atteint leur limite supérieure,

toutefois par précaution nous avons doublé la concentration de permanganate et utilisé 0,4 gr par litre). L'eau oxygénée (110 volumes) est ajoutée lentement jusqu'à décoloration du permanganate (ajouter un excès d'eau oxygénée) : il y a formation de bioxyde de manganèse* sous forme colloïdale adsorbant plus ou moins les différents radioéléments présents dans la solution à analyser.

2) Brassage

Une étude de l'influence du temps de brassage a été effectuée sur 2 litres d'eau de mer contenant 30 000 picocuries de ruthénium provenant d'un effluent industriel (cas le plus défavorable puisque l'effluent contient les formes les plus difficilement adsorbables du ruthénium).

Cette étude a montré (tableau 5) qu'un rendement sensiblement constant est obtenu après une demi-heure de brassage. On notera d'après le tableau 5 que le pourcentage d'adsorption du ruthénium est compris entre 52 et 57%. Il n'était que de 43% avec le bioxyde de manganèse en poudre (tableau 4).

Tableau 5
Pourcentages d'adsorption du ruthénium en fonction du temps de brassage

Temps de brassage	% adsorbé
Pas de brassage	23
15 mn	50
30 mn	55
1 heure	52
2 heures	57
4 heures	53
6 heures	52
8 heures	54

* Les particules colloïdales ont un degré d'oxydation qui ne correspond pas en général à la formule théorique du bioxyde MnO₂ (PASCAL /4/ p.371).

3) Décantation

Cette phase de l'opération a été étudiée sur 3 litres d'eau de mer contenant 30 000 picocuries de ruthénium (effluent industriel) auxquels ont été ajoutés 1,2 grammes de permanganate et 20 cm³ d'eau oxygénée. Après 30 minutes de brassage, l'influence du temps de la décantation est la suivante :

Tableau n°6
Influence du temps de décantation

Temps de décantation	% adsorbé
Décantation nulle Filtration immédiate	58
15 heures	53
28 heures	60
41 heures	58
5 jours	56

D'après ces données, le temps de décantation ne semble pas jouer un rôle important; on pourra donc, sans pour cela modifier les résultats, laisser une solution décanter le temps nécessaire pour éliminer le maximum de surnageant et simplifier ainsi la filtration.

4) Filtration

La filtration de l'eau de mer se fait très facilement sous vide en employant la trompe à eau.

5) Dessiccation

Le précipité obtenu est passé à l'étuve pendant 24 heures à 80°, afin d'éliminer toute l'eau entraînée.

6) Bruit de fond

200 gr de bioxyde de manganèse obtenus par cette méthode fournissent un bruit de fond très faible, peu différent du mouvement propre du compteur,

ainsi que le montre la fig. III. On peut considérer que le bioxyde de manganèse obtenu à partir des 40 gr. de permanganate de potassium nécessaires pour traiter 100 litres d'eau de mer donne une activité parasite pratiquement nulle.

7) Influence du pH

Les résultats les plus facilement reproductibles ont été observés, en se maintenant au pH de l'eau de mer (il s'agit toujours d'opérations sur l'effluent industriel). Nous avons cependant noté une légère amélioration de l'adsorption en opérant à un pH voisin de 5 mais les résultats sont alors très variables, si bien que nous avons préféré travailler au pH de l'eau de mer pour lequel les rendements d'adsorption sont constants.

8) Traitement des eaux douces

Dans ce cas, la décantation et la filtration se font très mal; il est alors nécessaire d'ajouter un coagulant (chlorure de sodium à raison de 3 grammes par litre) / 5 /.

b) Etude des variations d'adsorption en fonction de différents facteurs.

Reproductibilité des résultats

1) Adsorption du ruthénium présent sous diverses formes chimiques

Cette étude a été faite dans les conditions définies au paragraphe C - III - a, à partir soit d'eau de mer, soit d'eau distillée et de formes tantôt complexes, tantôt non complexes. (30 000 picocuries dans un volume de 2 à 3 litres). Les résultats sont exprimés dans le tableau n°7 (à comparer avec le tableau n°4). Ils permettent de constater que dans tous les cas une forte proportion de ruthénium est adsorbée par le bioxyde de manganèse colloïdal.

Tableau n°7

Pourcentages d'adsorption par le bioxyde de manganèse de diverses formes chimiques du ruthénium

	% adsorbé
RuCl ₃ + eau distillée	98
RuCl ₃ + eau de mer	97
RuCl ₃ + NH ₄ OH * + eau de mer	88
RuCl ₃ + NH ₄ OH * + eau distillée	94
RuCl ₃ + NH ₄ Cl * + eau de mer	96
eau de mer + effluent industriel	54
eau de mer + nitrosyl ruthénium(Amersham)	72

* NH₄OH et NH₄Cl sont ajoutés à raison de 20 grammes par litre.

2) Adsorption du ruthénium dans des solutions d'activité variable

Une certaine quantité d'effluent/^{industriel} contenant des activités variables du ruthénium (de 400 à 50 000 picocuries) est diluée dans 3 litres d'eau de mer auxquels on ajoute 1,2 gr de permanganate puis 20 cm³ d'eau oxygénée; après 30 minutes de brassage la solution est filtrée immédiatement.

Les données figurant dans le tableau n°8 montrent que les rendements (pourcentages d'adsorption) ne sont pas affectés par des différences d'activité, tout au moins dans les limites des activités étudiées.

Tableau n°8

Pourcentages d'adsorption en fonction de l'activité de la solution

Activité de la solution (picocuries)	% adsorbé
400	55
800	52
1000	54
2000	60
5000	56
10000	53
50000	53

3) Adsorption d'une faible activité répartie dans un grand volume d'eau de mer

400 picocuries de RuCl₃ ont été introduits dans 80 litres d'eau de mer (utilisation de 32 grammes de permanganate) et l'adsorption a été voisine de 100%. Dans une deuxième expérience 400 picocuries de ruthénium provenant de l'effluent industriel introduits également dans 80 litres d'eau de mer ont été adsorbés à 60%.

4) Reproductibilité des résultats

Cas du RuCl₃

En opérant selon les conditions précédemment définies, les rendements d'adsorption ont toujours été voisins de 100%.

Effluent industriel

Les 400 picocuries introduits dans un volume de 80 litres d'eau de mer ayant donné un rendement d'adsorption voisin de 60%, on constate ici une bonne concordance avec les valeurs indiquées dans les tableaux n°5, 6 et 8.

c) Détermination de l'activité d'une eau de mer faiblement contaminée

1) Technique utilisée

La précipitation du bioxyde de manganèse sur 80 litres d'eau de mer (*) peut donner des résultats impossibles à interpréter en raison des faibles activités existantes. La nécessité de traiter un plus grand volume d'eau (500, 1000 et 2000 litres) entraîne certaines modifications des conditions expérimentales :

- La préparation du bioxyde de manganèse est tout d'abord effectuée dans 80 litres d'eau de mer. On procède ensuite au brassage, à la décantation puis à l'élimination du maximum de surnageant. Le précipité est conservé au fond du bac utilisé.

- Introduction d'une nouvelle quantité d'eau de mer sur le précipité ayant déjà servi une fois.

80 litres d'eau de mer sont introduits dans le bac contenant le précipité, puis on procède comme ci-dessus au brassage, à la décantation etc... L'opération est répétée autant de fois qu'il est nécessaire pour traiter selon le cas 500, 1000 ou 2000 litres d'eau de mer, toujours avec le même précipité. On parvient ainsi avec 32 grammes de permanganate au départ, à traiter de grands volumes d'eau de mer et la masse relativement faible de précipité permet d'obtenir une bonne géométrie lors du comptage.

2) Discussion concernant cette technique

Pour que cette technique puisse être appliquée, il faut que les propriétés d'adsorption du précipité ne se trouvent pas modifiées au cours de l'opération : d'une part ces propriétés ne doivent pas varier avec l'âge du précipité (l'opération dans le cas de 2000 litres peut durer un mois si l'on traite 80 litres d'eau de mer par jour) et d'autre part un précipité ayant déjà servi n fois doit, lors de l'opération n+1, avoir conservé le même pouvoir d'adsorption que lors de la première opération, si toutes les solutions ont des activités identiques (il ne doit pas y avoir de phénomène de saturation). Il a été procédé à la vérification de ces hypothèses.

* Le choix d'un volume de 80 litres est déterminé par la capacité des bacs utilisés au laboratoire.

- INFLUENCE DE L'AGE D'UN PRECIPITE SUR LE POURCENTAGE D'ADSORPTION

7 essais différents ont été réalisés sur de faibles volumes d'eau de mer.

Premier essai: Le récipient contient une certaine activité x de radio-ruthénium (effluent industriel) introduite dans deux litres d'eau de mer. On procède à l'adsorption par le bioxyde de manganèse, à la décantation, à la filtration et au comptage.

Second essai : Le récipient contient 2 litres d'eau de mer non contaminée; le bioxyde est précipité sur ces 2 litres et l'activité x n'est introduite qu'après la précipitation; on procède ensuite au brassage, à la filtration et au comptage.

Troisième essai : Mêmes opérations que pour le 2ème essai mais l'activité x n'est introduite que 24 heures après la précipitation du bioxyde.

Quatrième à septième essais : Même cycle d'opérations mais l'activité x est introduite respectivement 3, 5, 10 et 20 jours après la précipitation du bioxyde.

Il apparaît, d'après les résultats exposés dans le tableau n°9, que l'âge du précipité ne semble pas devoir jouer un rôle important dans le pourcentage d'activité adsorbée.

Tableau n°9

Pourcentages d'adsorption en fonction de l'âge du précipité

Age du précipité en jours	% adsorbé effluent industriel
0 jour, activité introduite avant précipitation	58
0 jour, activité introduite après précipitation	54
1 jour	53
3 jours	53
5 jours	55
10 jours	52
20 jours	56

- ADSORPTION REPETÉES SUR UN MEME PRECIPITE

Première expérience : Le bioxyde de manganèse est précipité dans 3 litres d'eau de mer contenant une activité Y en ruthénium (effluent industriel); ensuite brassage, décantation, filtration et comptage.

Deuxième expérience : Mêmes opérations mais après la décantation du précipité conservé au fond du récipient, on introduit de nouveau 3 litres d'eau de mer ayant la même activité Y; ensuite brassage, décantation, filtration et comptage.

Le précipité de la deuxième expérience aura servi deux fois.

Troisième à cinquième expériences : Mêmes opérations.

Les précipités obtenus auront servi respectivement 3, 4, et 5 fois.

Les résultats figurent dans le tableau n°10 et l'on constate que l'activité adsorbée est proportionnelle au nombre d'utilisations d'un même précipité (voir également fig IV).

Tableau n°10

Adsorptions répétées d'un même précipité

	Nombre de coups comptage précipité
Le précipité a servi une fois	504
" " deux fois	1001
" " trois fois	1744
" " quatre fois	2114
" " cinq fois	2640

En conclusion les données figurant dans les tableaux 9 et 10 montrent que l'on pourra traiter de grandes quantités d'eau de mer selon la technique envisagée.

D - APPLICATION DES PROPRIETES D'ADSORPTION DU BIOXYDE DE MANGANESE SOUS FORME COLLOIDALE A LA DETERMINATION D'UNE FAIBLE RADIOACTIVITE DE L'EAU DE MER EN RUTHENIUM, CERIUM ET ZIRCONIUM

Selon plusieurs auteurs / 1 / et / 6 / opérant soit directement sur l'eau de mer soit sur des solutions à un pH voisin de celui de l'eau de mer, les rendements d'adsorption par le bioxyde de manganèse sont de 100% pour le cérium et le zirconium. De bons résultats sont également signalés en ce qui concerne l'yttrium, le zinc, le manganèse, le fer et le cobalt.

Au sujet du ruthénium par contre nous avons vu que les rendements d'adsorption pouvaient s'échelonner entre 50 et 100% suivant l'origine du ruthénium (formes complexes plus ou moins adsorbables par le bioxyde de manganèse).

Dans le but de vérifier l'efficacité de la méthode basée sur l'adsorption de ces différents radionucléides par le bioxyde de manganèse, nous avons effectué des mesures sur une eau de mer provenant d'une région non soumise à l'influence de rejets : il convenait d'essayer de mettre en évidence les radionucléides en question, ayant pour origine les retombées ou faisant partie des radionucléides naturels. A cet effet, nous avons traité un volume de 2000 litres et avons complété ce travail par un certain nombre d'expériences sur des volumes variables d'eau de mer afin de vérifier si l'adsorption est bien proportionnelle à la quantité d'eau traitée (ceci en utilisant, dans chaque expérience, un précipité de bioxyde de manganèse obtenu à partir de 32 grammes de permanganate).

a) Techniques expérimentales

Les volumes d'eau traités ont été les suivants : 80, 160, 300, 400, 500, 1000 et 2000 litres. Dans un premier stade la précipitation du bioxyde de manganèse intervient sur 80 litres d'eau de mer; on procède ensuite

au brassage toute la journée, à la décantation pendant la nuit; le surnageant est éliminé le lendemain, 80 autres litres d'eau de mer sont de nouveau introduits dans le bac; on procède aux opérations nécessaires sur ces 80 litres et ainsi de suite jusqu'à atteindre le volume désiré.

Les comptages sont effectués sur 10 heures; le bruit de fond du bioxyde de manganèse obtenu à partir de 32 grammes de permanganate précipité sur de l'eau inactive est déduit de ces mesures.

b) résultats

Les figures V à XI se rapportent aux mesures d'échantillons prélevés sur le littoral ou au large :

- fig V	80 litres d'eau de mer)	
- fig VI	420 litres " ")	
- fig VII	1000 " " ")	
- fig VIII	2000 " " ")	Prélèvements sur
	(comptage effectué le 2.6.66))	le littoral
- fig IX	2000 litres d'eau de mer)	
	(même précipité, comptage effectué le 4.7.67))	
- fig X	450 litres d'eau de mer)	Prélèvements au
- fig XI	1000 " " ")	large

Le spectre des mesures fait apparaître 10 pics nets numérotés de 1 à 10 (fig VIII).

Nous avons procédé pour la détermination des pics à 4 étalonnages différents (sur des installations de comptage et des précipités différents) dont les résultats sont reproduits dans le tableau 11.

Tableau 11
 Etalonnage, en MeV, de mesures gamma
 échantillons d'eau de mer de faible radioactivité
 avant rejets en mer

pic	1er étalonnage précipité A sur 1000 l	2ème étalonnage précipité B sur 2000 l	3ème étalonnage précipité C sur 400 l	4ème étalonnage précipité D sur 1000 l	Identification proposée
1	0,136	0,134	0,130	0,134	$^{144}\text{Ce}(0,134 \text{ MeV})$
2	0,175	0,185	0,170	0,175	$^{125}\text{Sb}(0,175 \text{ MeV})$
3	0,242	0,235	0,230	non visible	?
4	0,347	0,350	0,340	0,330	?
5	0,427	0,440	0,430	0,427	$^{125}\text{Sb}(0,427 \text{ MeV})$
6	0,500	0,500	0,500	0,500	$^{106}\text{Ru}(0,513 \text{ MeV})$
7	0,609	0,610	0,610	0,605	$^{125}\text{Sb}(0,595 \text{ MeV})$
8	difficile à évaluer	0,940	0,930	0,920	?
9	x	1,18	x	non visible	$^{60}\text{Co}(1,17 \text{ MeV})$
10	x	1,35	x	non visible	$^{60}\text{Co}(1,33 \text{ MeV})$

c) Interprétation

L'identification proposée - d'après la valeur d'étalonnage en MeV - d'un certain nombre de pics figure dans le tableau 11. On notera entre autres, la présence d'un pic attribué au cobalt 60, visible seulement - ce qui appelle des réserves - sur le précipité de 2000 litres. Les échantillons prélevés ne contenaient pas de zirconium. Rappelons que le césium 137 qui n'apparaît pas dans ce tableau, n'est pas adsorbé par le bioxyde de manganèse.

Nous avons surtout eu pour objet, dans ce travail, d'indiquer une méthode d'obtention de spectres de radioactivité à partir d'une eau faiblement contaminée. On notera, du point de vue qualitatif, la présence en plus grande importance du ruthénium 106 dans les prélèvements faits au large, par rapport à ceux effectués à la côte (comparaison des figures VI et VII aux figures X et XI). La mesure quantitative précise suppose un étalonnage rigoureux d'activité par rapport à des sources étalonnées des différents radioéléments - ce qui, pour le moment, demeure quelque peu en dehors des possibilités du laboratoire. Il faut d'autre part tenir compte, pour cette mesure, du rendement d'adsorption qui, pour le ruthénium, peut être compris, selon le cas, entre 50 et 100%(1).

Dans un premier temps, nous pouvons tout au plus avancer, toujours au sujet du ruthénium, une valeur proche de 1 picocurie par litre dans la région de la Manche où nous avons été amenés à faire nos prélèvements. C'est une donnée provisoire permettant de situer un ordre de grandeur à partir duquel il serait possible, en employant la méthode que nous avons décrite, de déceler une pollution.

(1): Des études sont actuellement en cours au laboratoire concernant les formes physicochimiques du ruthénium dans l'eau de mer et leur influence sur les rendements d'adsorption (rôle important des traitements auxquels a été soumis le ruthénium et du temps de contact dans l'eau de mer).

L'aboutissement de ces recherches permettrait de préciser les rendements d'adsorption.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - YAMAGATA N. et IWASHIMA K.
Monitoring of sea water for important radioisotopes released by nuclear reactors.
Nature, 1963, 200, 4901, 52
- 2 - BAGRETSOV V. F. , PUSHKAREV V. V.
(Interaction de la dolomie et de traces de différents éléments en solution aqueuse)
Radiokhimiya, 1960, 2, 4, pp. 446-450.
- 3 - BAGRETSOV V. F.
(Interaction de la dolomie avec les ions strontium en solution aqueuse)
Zh. Neorganicheskoi Khimii, 1956, 1, 1, pp. 179-187.
- 4 - PASCAL P. , Ed.
Nouveau traité de chimie minérale, tome XVI. - Paris, Masson, 1960. -p. 790.
- 5 - NESMEYANOV A. N. , KOROLEV B. M. , SAZONOV L. A.
(Extraction d'isotopes radioactifs par l'utilisation du bioxyde de manganèse colloidal).
Radiokhimiya, 1959, 1, 6, pp. 694-699.
- 6 - PUSHKAREV V. V. , TRACHENKO E. V. , EGOROV Vu.V. ; LYUBIMOV A. S.
Sorption of some radioactive isotopes from aqueous solutions by active manganese dioxide.
Radiokhimiya, 1962, 4, 1, pp. 49-54
Soviet Radiochem. , 1962, 4, 1, pp41-46

Manuscrit reçu le 13 juin 1967

TABLE DES MATIERES

A - PRINCIPE ET BUT DE L'ETUDE	P. 1
B - METHODES POUVANT ETRE UTILISEES	2
C - APPLICATION DES TECHNIQUES D'ADSORPTION AU CAS DU RUTHENIUM	5
D - APPLICATION DES PROPRIETES D'ADSORPTION DU BIOXYDE DE MANGANESE SOUS FORME COLLOIDALE A LA DETERMINATION D'UNE FAIBLE RADIOACTIVITE DE L'EAU DE MER EN RUTHENIUM, CERIUM ET ZIRCONIUM	18
E - BIBLIOGRAPHIE	22

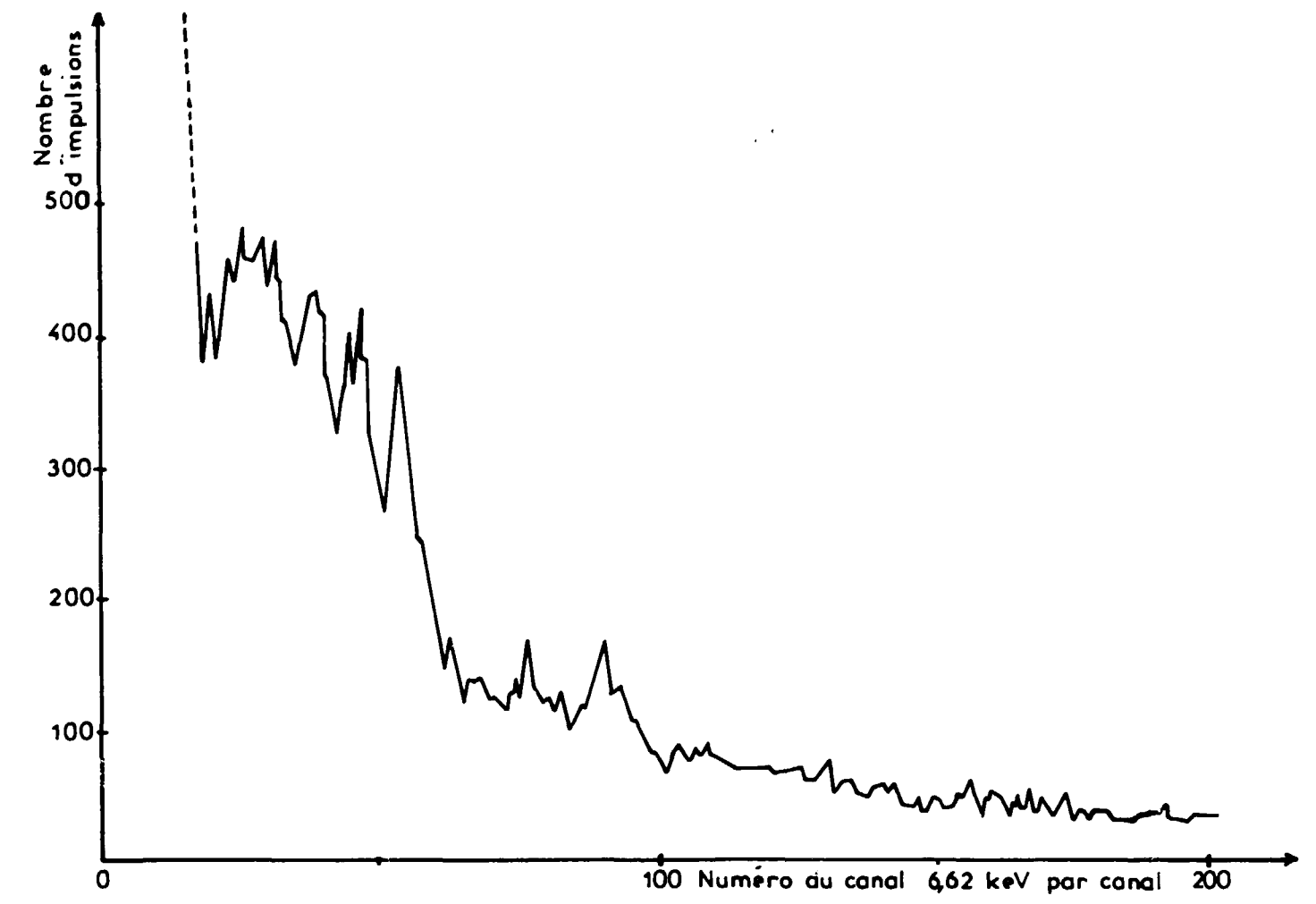


Figure I Spectre gamma de 200gr de bioxyde de manganèse 83.85%
 Temps de comptage: 1heure, mouvement propre non déduit

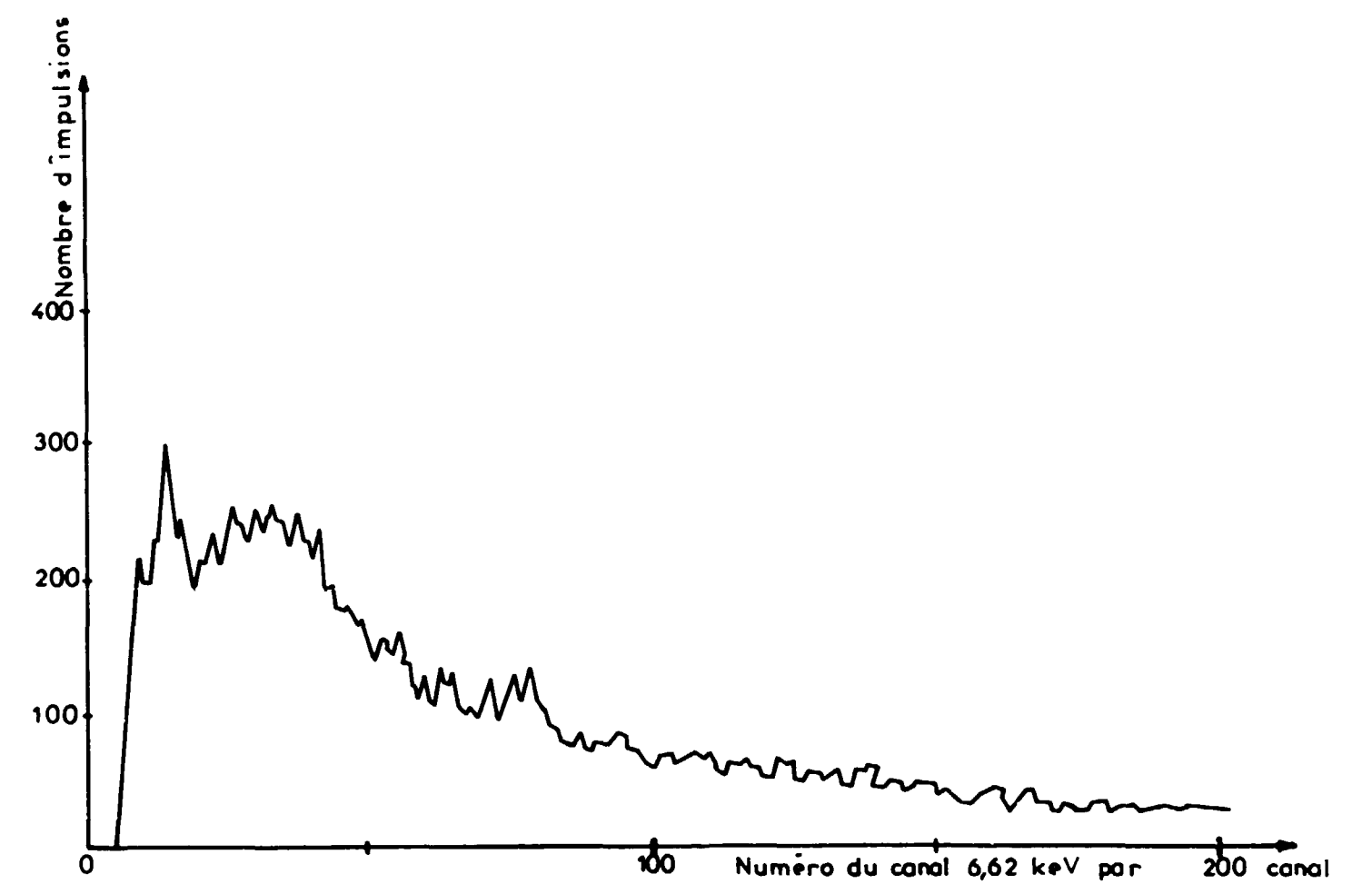
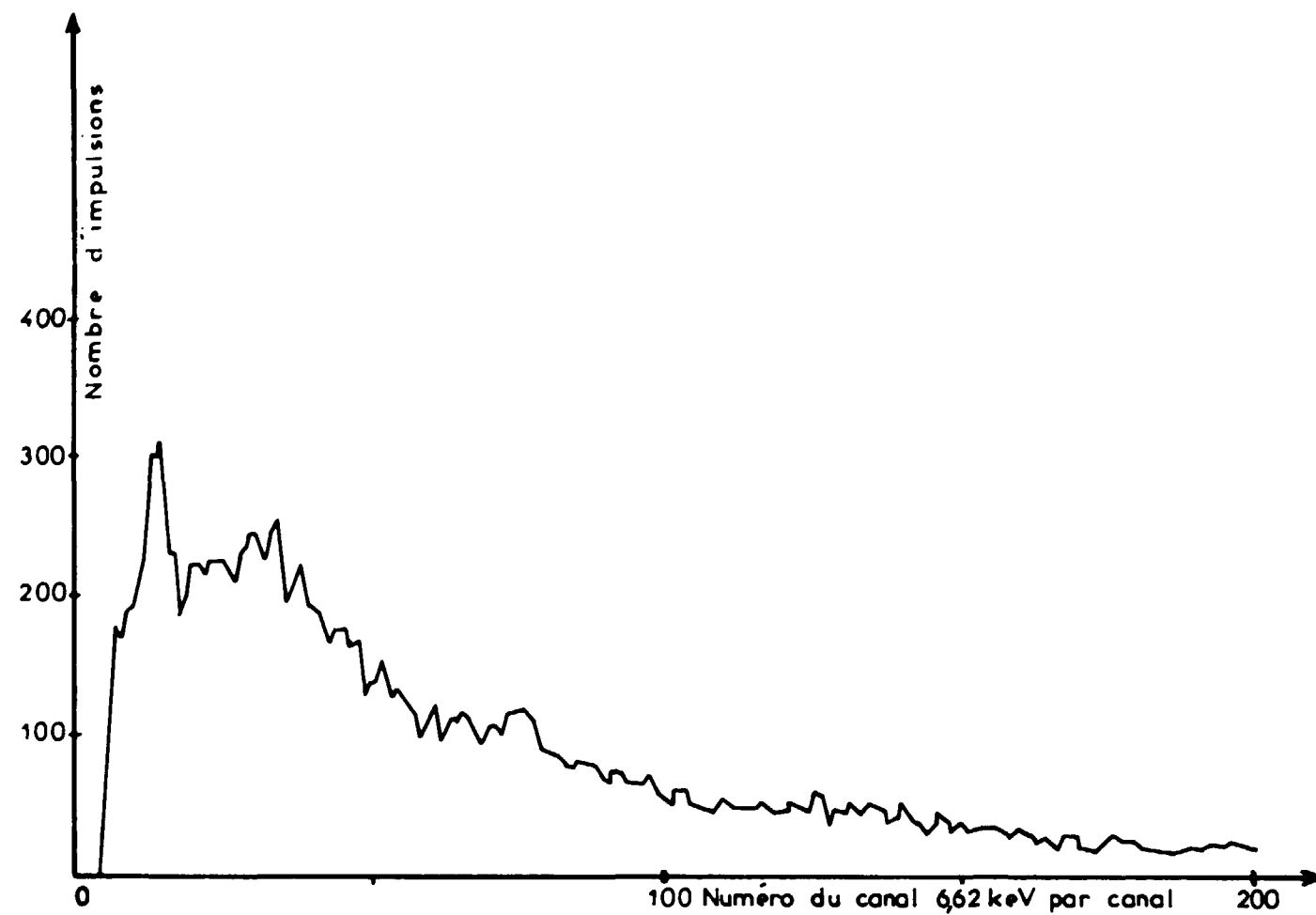
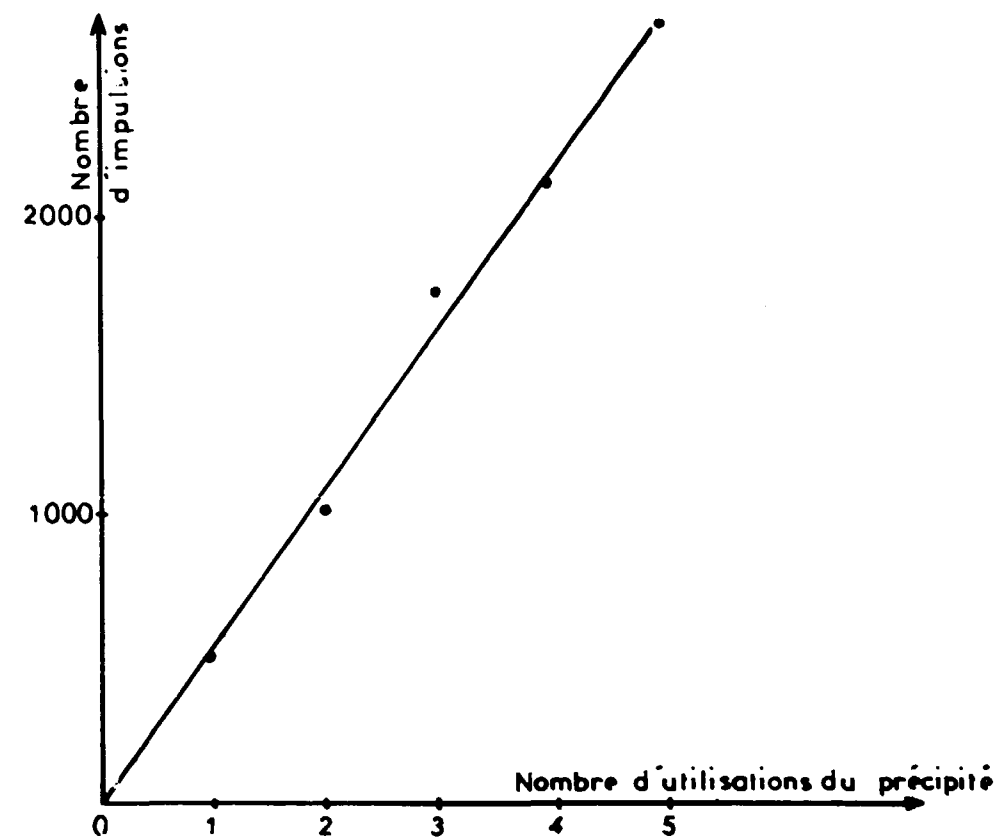


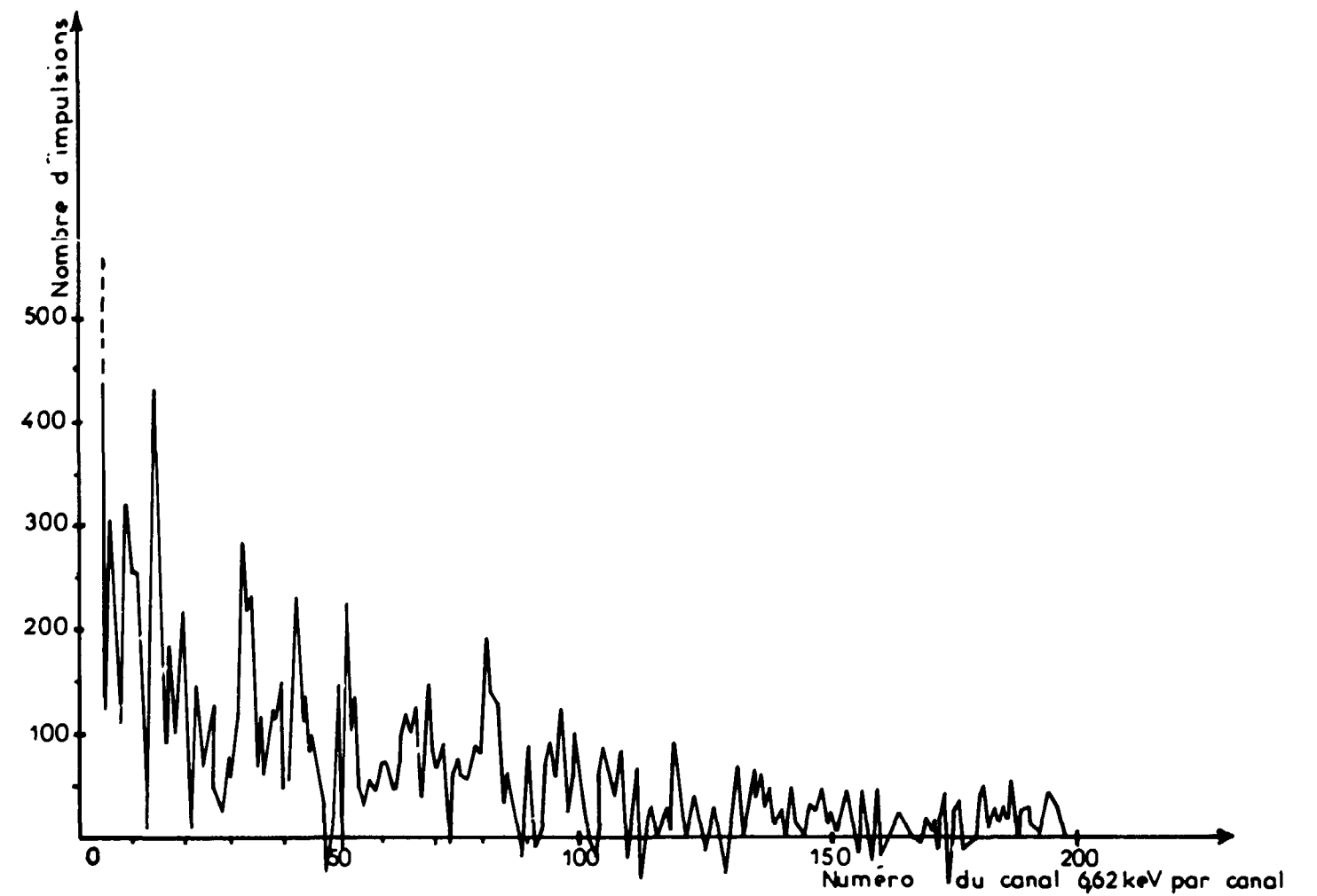
Figure II Mouvement propre du compteur
 1 heure de comptage



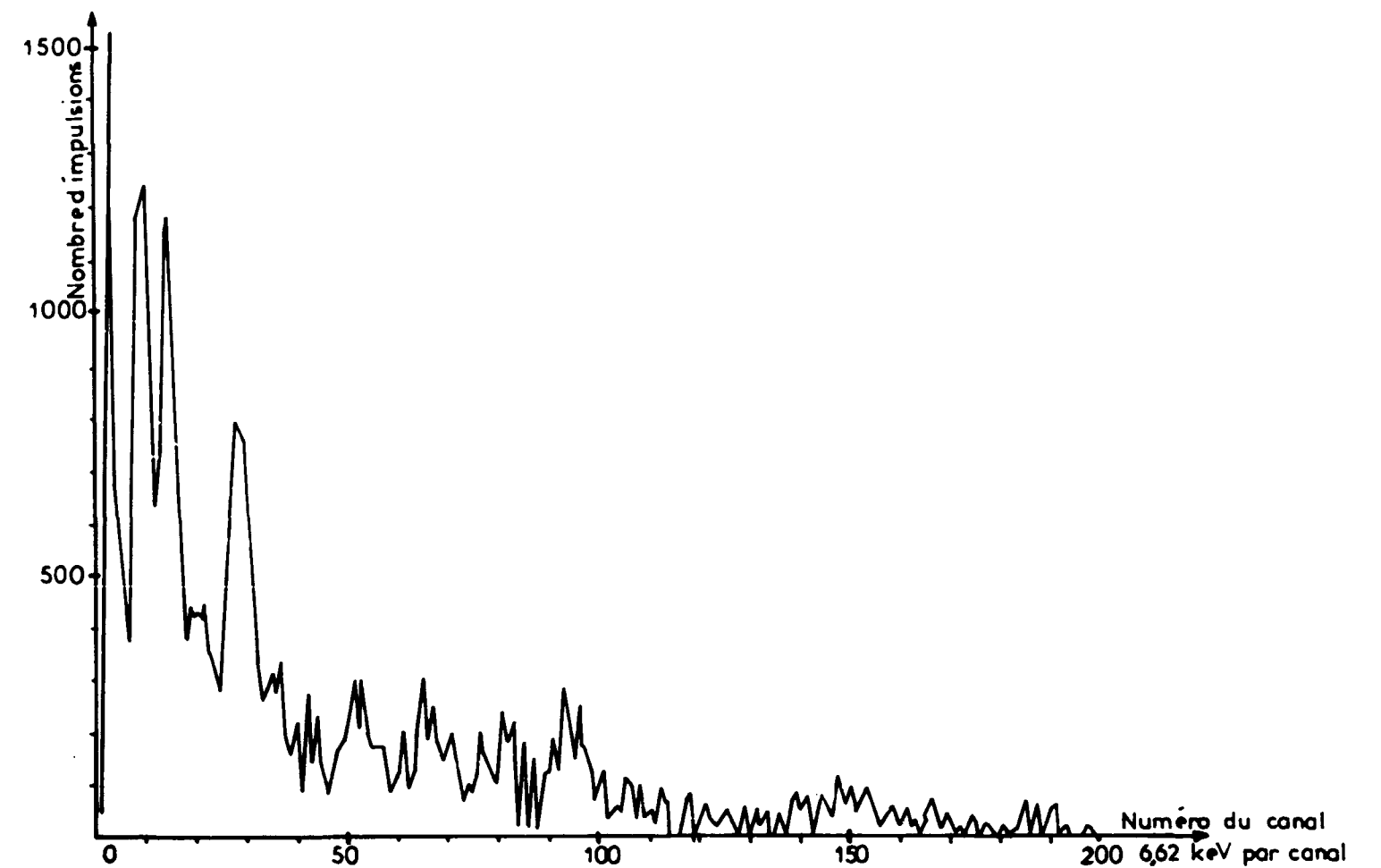
-Figure III-Spectre gamma de 200 gr de bioxyde de manganèse-
Temps de comptage: 1 heure, mouvement propre non déduit



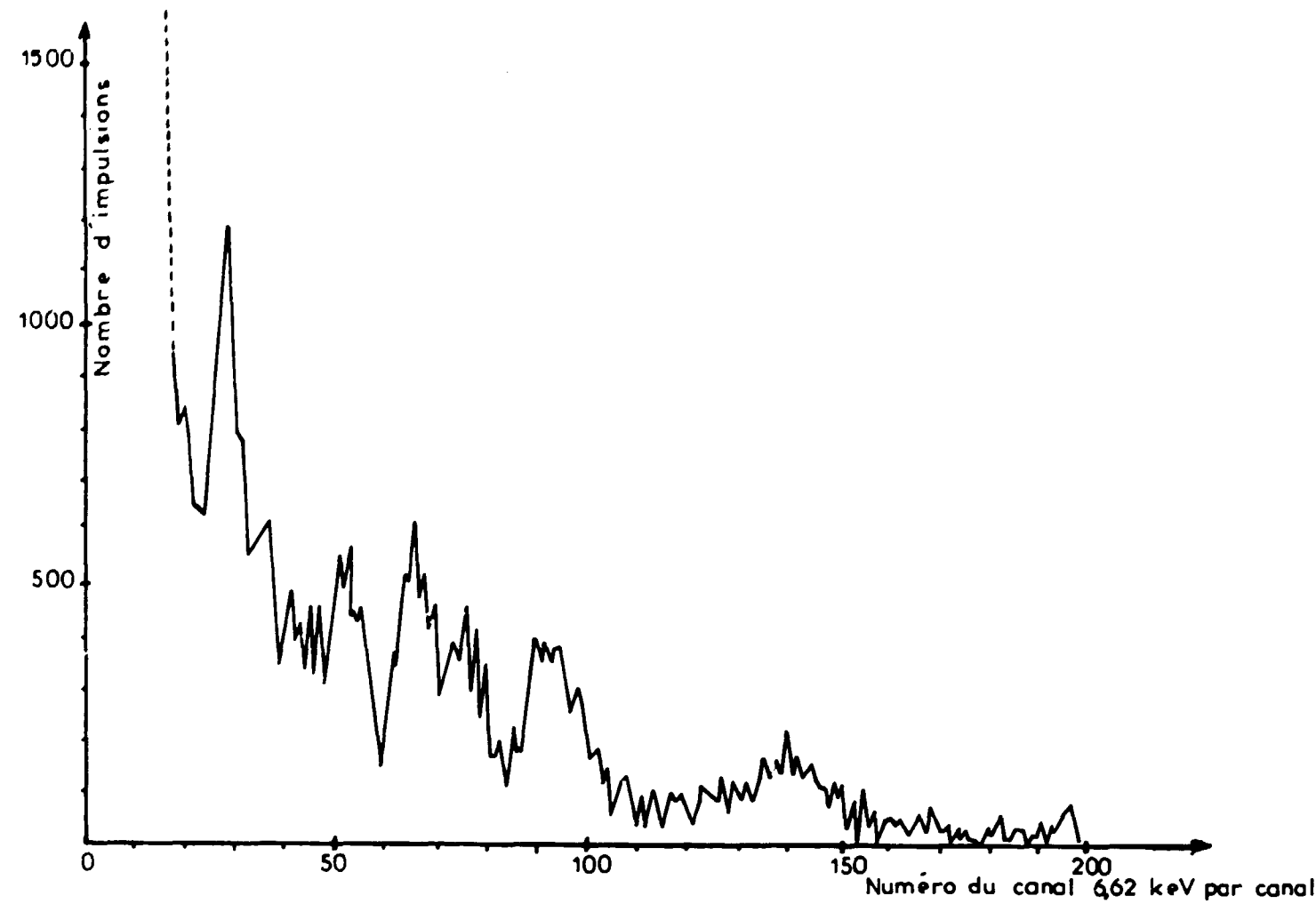
-Figure IV-Adsorptions répétées d'un même précipité-



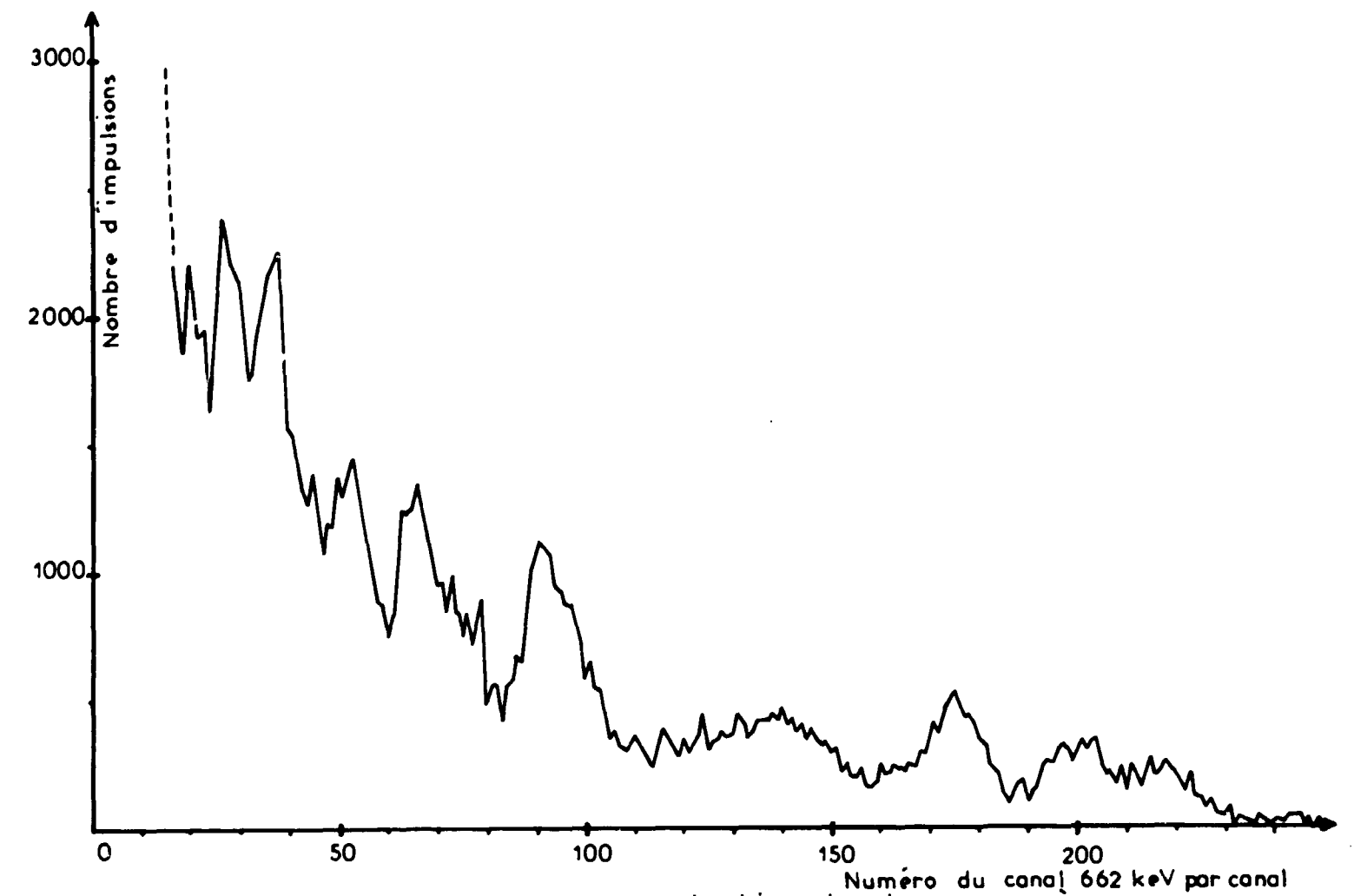
-Figure V-Spectre gamma du bioxyde de manganèse-
correspondant à un traitement de 80 litres d'eau de mer prélevés sur la côte. Temps de comptage: 10 heures, mouvement propre déduit



-Figure VI-Spectre gamma du bioxyde de manganèse-
correspondant à un traitement de 420 litres d'eau de mer prélevés sur la côte. Temps de comptage: 10 heures, mouvement propre déduit



-Figure VII-Spectre gamma du bioxyde de manganèse—
correspondant à un traitement de 1000 litres d'eau de mer prélevés
sur la côte. Temps de comptage 10 heures, mouvement propre déduit



-Figure IX-Spectre gamma du bioxyde de manganèse—
correspondant à un traitement de 2000 litres d'eau de mer prélevés
sur la côte. Temps de comptage: 10 heures, mouvement propre déduit

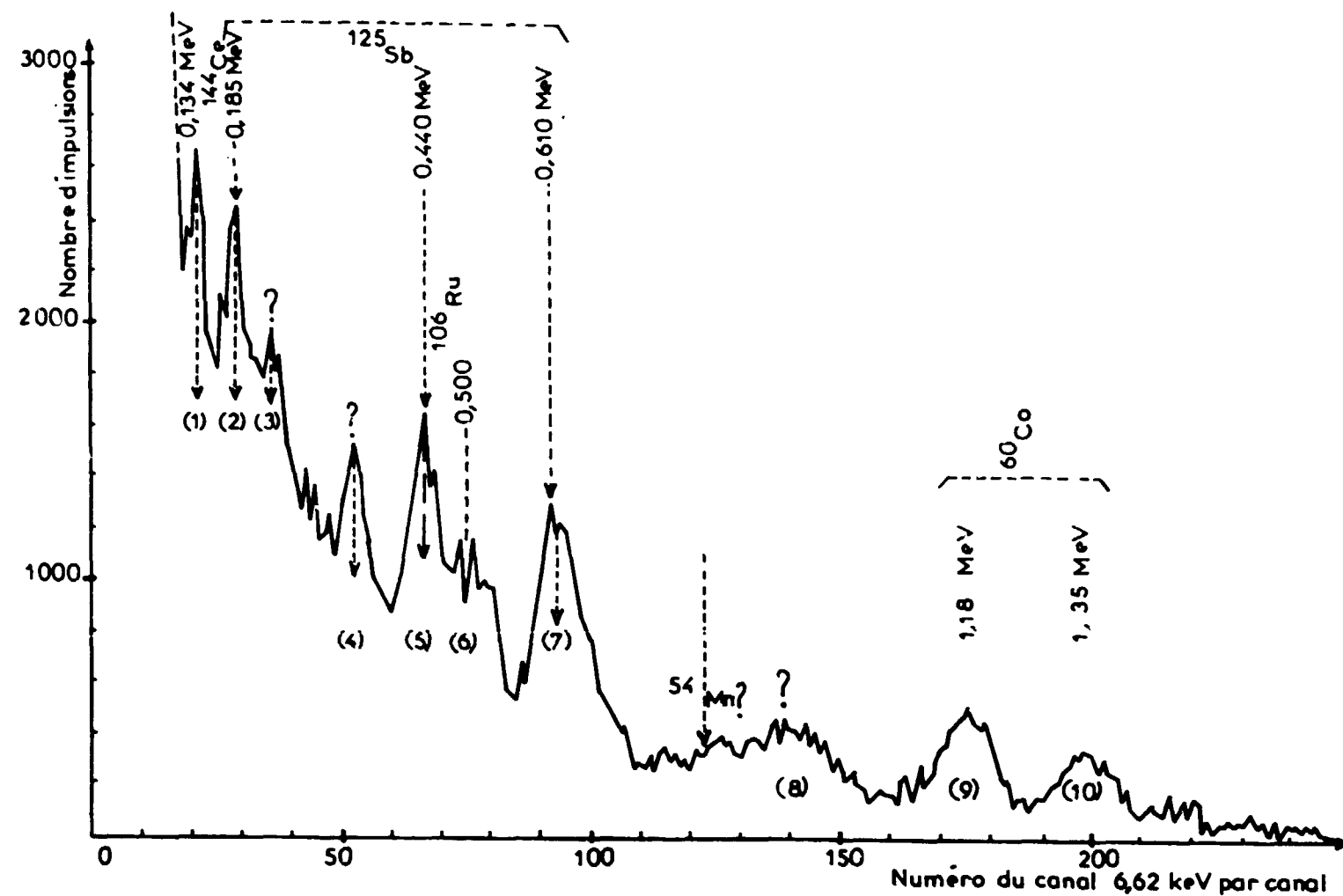


Figure VIII Spectre gamma du bioxyde de manganèse
correspondant à un traitement de 2000 litres d'eau de mer prélevés
sur la côte. Temps de comptage: 10 heures, mouvement propre déduit

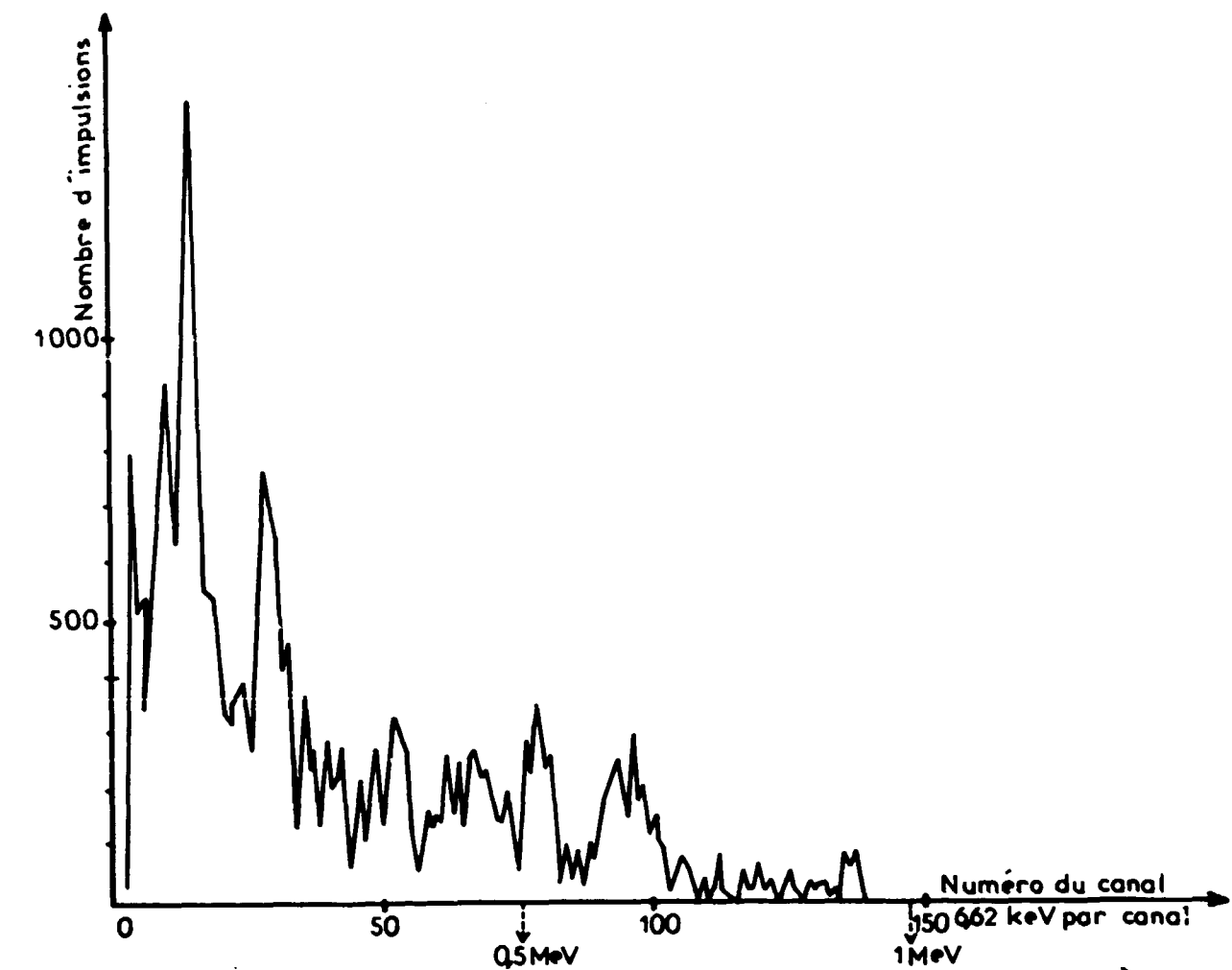


Figure X Spectre gamma du bioxyde de manganèse
correspondant à un traitement de 450 litres d'eau de mer prélevés
au large. Temps de comptage 10 heures, mouvement propre déduit

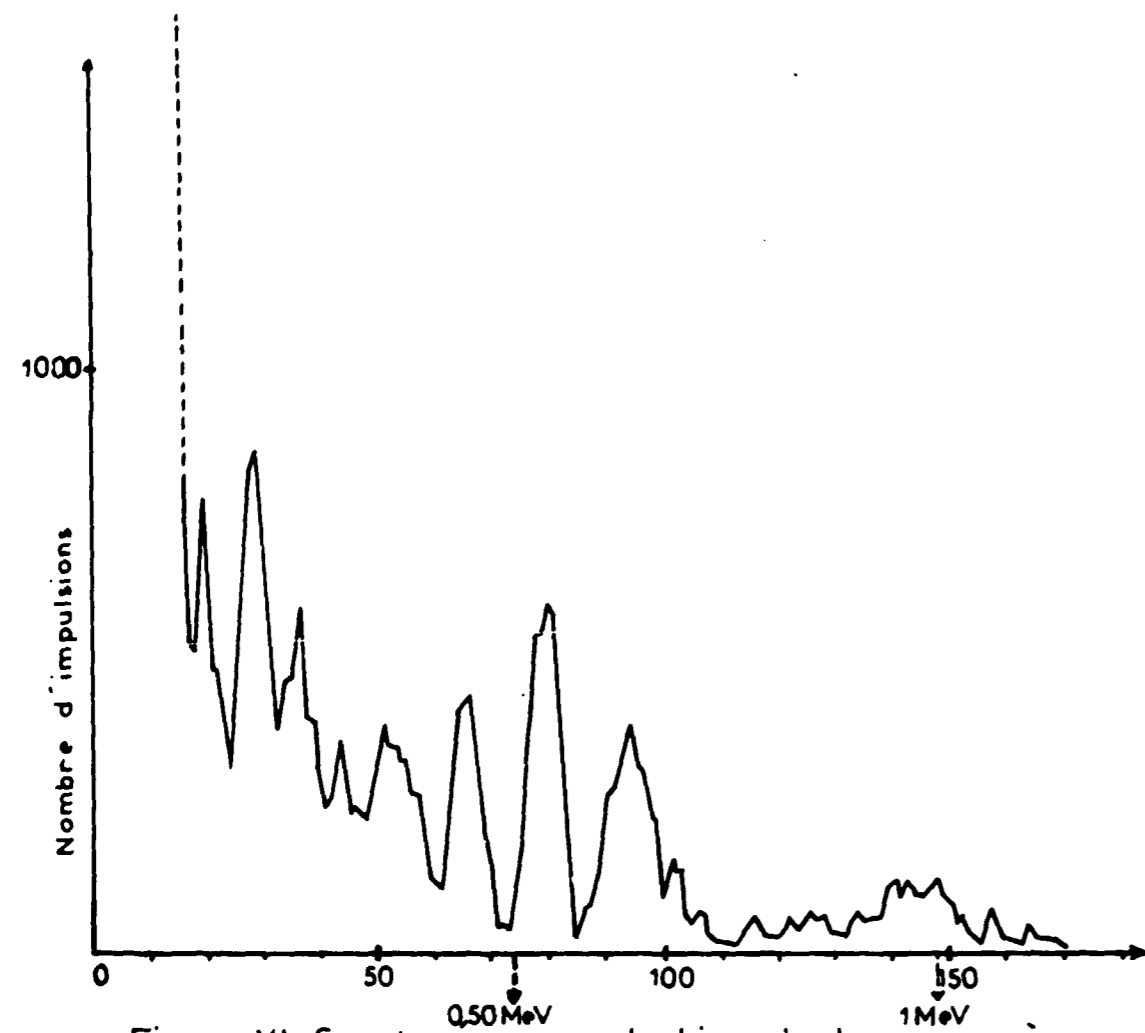


Figure XI Spectre gamma du bioxyde de manganèse
correspondant à un traitement de 1000 litres d'eau de mer
prélevés au large. Temps de comptage 10 heures, mouvement propre déduit

FIN