

HASENJAGER H.

Rapport CEA n° 1425

Dispositif d'évaporation pour la mesure rationnelle de la radioactivité de l'eau.

Summary. - Un ensemble d'appareils permet d'évaporer l'eau directement dans la coupelle de mesure. Le chauffage de la coupelle combiné avec l'application d'un jet d'air chaud assure une évaporation rapide. L'alimentation de la coupelle et l'arrêt du chauffage à la fin de l'évaporation sont automatiques.

La vitesse d'évaporation et les pertes d'activité en fonction de l'intensité de chauffage ont été étudiées pour différents corps et différentes qualités d'eau (eau perméée, eau de ville, eau de pluie). On ajoute des complexons pour éviter des pertes d'activités.

1960

HASENJAGER H.

Report CEA n° 1425

Evaporation equipment for the rational measurement of the radioactivity of water.

Summary. - An apparatus is described whereby the water can be evaporated directly in the radioactive sample holder in which the sample is counted. Rapid evaporation is obtained by the heating of the dish combined with the application of a jet of hot air. Liquid is added to the dish and the heating stopped automatically at the end of evaporation.

The speed of evaporation and the losses in activity as a function of the degree of heating were studied for various substances and different qualities of water (permeated water, tap water rainwater). Complexones are added to avoid losses of activity.

1960

**DISPOSITIF D'ÉVAPORATION
POUR LA MESURE RATIONNELLE
DE LA RADIOACTIVITÉ DE L'EAU**

PAR

H. HASENJÄGER

Rapport CEA N° 1425

**PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE**

**DISPOSITIF D'ÉVAPORATION
POUR LA MESURE RATIONNELLE
DE LA RADIOACTIVITÉ DE L'EAU**

PAR

H. HASENJÄGER

Rapport CEA N° 1425

1960

**CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boîte postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)**

DISPOSITIF D'EVAPORATION POUR LA MESURE RATIONNELLE DE LA RADIOACTIVITE DE L'EAU

Sommaire :

Un ensemble d'appareils permet d'évaporer l'eau directement dans la coupelle de mesure. Le chauffage de la coupelle combiné avec l'application d'un jet d'air chaud assure une évaporation rapide. L'alimentation de la coupelle et l'arrêt du chauffage à la fin de l'évaporation sont automatiques.

La vitesse d'évaporation et les pertes d'activité en fonction de l'intensité de chauffage ont été étudiées pour différents corps et différentes qualités d'eau (eau permutée, eau de ville, eau de pluie). On ajoute des complexons pour éviter des pertes d'activités.

- I.1 Mesure de la radioactivité des eaux
- I.2 Technique classique d'évaporation de l'eau

- II.1 Nouvelle méthode d'évaporation de l'eau
- II.2 Evaporation automatique
- II.3 Arrêt automatique

- III.1 Réalisation et montage de l'appareil
- III.2 Mise en marche de l'appareil

- IV.1 Vitesse d'évaporation
- IV.2 Pertes d'activité par adsorption
- IV.3 Pertes d'activité par évaporation
- IV.4 Evaporation de l'eau de pluie

- V Conclusion

I.1 MESURE DE LA RADIOACTIVITE DES EAUX

Les méthodes usuelles de mesure de la radioactivité d'une solution aqueuse (avec compteur GM jupe, scintillateur à puits ...) sont d'une application d'autant plus difficile que l'activité du liquide s'abaisse vers 10^{-7} μ Curie/cm³ (10^{-7} μ C correspond à 0,22 désintégration par minute). Cela provient du fait que la self-absorption et les effets géométriques limitent à une dizaine de centimètres cubes le volume d'un échantillon.

Comme le mouvement propre des détecteurs est bien supérieur au taux de 0,22 impulsion/minute, la plus faible activité décelable par mesure directe est de l'ordre de 10^{-6} μ C/cm³ (cela pour des rayons gamma : pour le rayonnement alpha et bêta, cette valeur ne peut même pas être atteinte).

Pour mesurer les activités spécifiques inférieures à cette valeur, on est dès lors obligé de procéder à un enrichissement des corps actifs dans l'eau (voir figure 1). Les méthodes d'enrichissement d'usage courant sont celles de la concentration par échange d'ions, par dépôt électrolytique et par évaporation. Cependant, la concentration est plus ou moins sélective suivant la méthode choisie et certains corps peuvent même se perdre pendant cette opération. Les gaz occlus dans l'eau, par exemple, et les corps très volatils comme l'iode, disparaissent pendant la concentration par évaporation.

I.2 TECHNIQUE CLASSIQUE D'EVAPORATION DE L'EAU

La technique classique d'évaporation d'un prélèvement d'eau est la suivante : la quantité prélevée (1 l environ) est évaporée à température élevée dans un vase bécot de très grande surface jusqu'à ce que le volume du liquide se soit réduit à une vingtaine de centimètres cubes.

- La solution concentrée est ensuite transférée dans un petit bécber ; le récipient initial est alors rincé une ou plusieurs fois avec de l'eau distillée ou avec une solution d'acide nitrique et le liquide ajouté ou concentré.

- Dans le petit bécber, on concentre le liquide jusqu'à un volume de quelques cm³ que l'on évapore ensuite à sec - avec l'eau du rinçage - dans la coupelle de mesure.

- Ces manipulations, bien que faciles, sont assez laborieuses et nécessitent beaucoup de temps pour ce qui est des transvasements des concentrés, des rinçages et des lavages des récipients utilisés. De plus, des pertes d'activité sont à craindre.

Cette méthode est peu satisfaisante en raison de ces nombreuses manipulations.

Nous avons donc essayé de rendre plus efficace et plus facile la préparation des échantillons d'eau évaporée ; ceci nous a amené à mettre au point un dispositif destiné à l'évaporation rapide et automatique des prélèvements d'eau.

II.1 NOUVELLE METHODE D'EVAPORATION DE L'EAU

La nouvelle méthode d'évaporation que nous avons étudiée permet de réduire à un minimum les opérations manuelles pendant la préparation des échantillons et permet même un fonctionnement automatique de l'évaporation.

Elle se distingue par les caractéristiques suivantes :

- L'évaporation du liquide se fait directement dans la coupelle de mesure ce qui évite de nombreux transvasements et rinçages de la méthode classique.
- L'application d'un jet d'air chaud augmente la vitesse d'évaporation. [1]
- La coupelle est alimentée d'une manière continue et le réglage du niveau du liquide est automatique.

- L'arrêt du chauffage est automatique quand le réservoir d'alimentation est vide. On peut évaporer pendant la nuit sans craindre une surchauffe des résidus secs.
- L'effet de décantation pendant l'évaporation permet de séparer les grosses particules en suspension des corps en solution.

La vitesse de l'évaporation dépend - pour des conditions de chauffage constantes - de la surface de la coupelle utilisée, et elle croît évidemment avec son diamètre. On a donc intérêt à le choisir aussi grand que le permettent les appareils destinés à mesurer l'activité des résidus secs. De plus, une coupelle de grand diamètre présente l'avantage d'un faible taux d'auto-absorption du fait que le résidu est réparti sur une plus grande surface.

Les compteurs Geiger Muller et ceux à circulation gazeuse actuellement sur le marché (Anton, Général Electric, Tracerlab, Friesseke & Hoepfner) permettent d'utiliser les diamètres de coupelles jusqu'à 55 mm environ.

Dans notre installation, nous avons ainsi pu nous permettre d'utiliser une coupelle de 54 mm de diamètre.

II.2 EVAPORATION AUTOMATIQUE

L'ensemble de l'appareil que nous avons mis au point est donné par la figure 2. La coupelle est située sur une plaque chauffante et alimentée par un tube en verre de faible diamètre. Ce tube est branché à une bouteille "réservoir" qui est conçue de telle manière que le niveau dans la coupelle est maintenu constant jusqu'à l'épuisement du réservoir. Cette régulation utilise simplement les lois classiques de l'hydrostatique : le niveau de la coupelle correspond à celui du tube régulateur qui, lui, reste constant (figure 3).

Les particules lourdes contenues éventuellement dans le liquide se déposent au fond du tube régulateur pendant l'évaporation. Il se produit donc un effet de décantation qui permet, si on le désire, de séparer les particules lourdes en suspension et les corps en solution.

L'expérience a montré que la précision de la régulation du niveau dans la coupelle est de $\pm 0,5$ mm près ; on pourrait même se servir d'une coupelle avec un bord de 3 mm seulement de hauteur. Cependant, pour des raisons de sécurité (débordement pendant l'amorçage dû à un jet d'air trop fort...), nous avons choisi une coupelle ayant un bord de 10 mm. L'évaporation peut se faire, soit à l'aide de la plaque chauffante seule, soit plus rapidement, en combinant le chauffage électrique avec un jet d'air chaud, à 200°C environ, réparti sur la surface du liquide à l'aide d'une pomme d'arrosoir. Ses dimensions ont été étudiées de façon à obtenir la meilleure répartition.

II.3 ARRET AUTOMATIQUE DE L'EVAPORATION

Sur les figures 2 et 4 on voit également l'ensemble ampoule cellule photoélectrique disposées symétriquement de part et d'autre du tube central en bas du réservoir. Ce tube, rempli d'eau, joue le rôle d'une lentille convergente et concentre les rayons lumineux de l'ampoule sur la cellule photoélectrique.

Lorsque le tube est vide, c'est-à-dire, lorsque tout le liquide contenu dans le réservoir s'est évaporé, cette concentration lumineuse disparaît. La variation de la conductibilité de la cellule qui en résulte est détectée par un dispositif électronique qui coupe les dispositifs de chauffage et le circuit d'air comprimé.

L'étude de ce détecteur de niveau a été réalisée par le Groupe Servo-Mécanismes de la Section d'Electronique du C.E.N.G., elle fait l'objet de la Note Technique N° 43 Electronique C.E.N.G.

III.1 REALISATION ET MONTAGE DE L'APPAREIL

Les différents appareils du dispositif d'évaporation sont montés sur un support universel utilisant les éléments de fixation connus (figure 2). L'ensemble des appareils est monté d'une manière compacte et rigide, tel qu'une fois mis au point, il ne nécessite plus aucun réglage de positionnement.

Le liquide est contenu dans une ampoule à décan- tation (ampoule en pyrex à laquelle a été soudé le tube de régulation de niveau). Elle est supportée par deux anneaux de façon que la partie inférieure du tube (de diamètre 12 mm) se trouve bien centrée dans l'axe de l'ensemble ampoule-cellule photoélec- trique. A ce tube est branché, par un raccord souple en caoutchouc le tube de remplissage (de diamètre 5 mm) qui alimente la coupelle.

Le chalumeau à air chaud (électrique - 250 W) est du type utilisé pour la soudure de la manière plastique ; son bec supporte la pomme d'arrosoir à 28 trous de 0,75 mm de diamètre. L'électrovanne est fixée sur le support universel derrière la plaque chauffante (n'est pas montrée sur la figure 2).

La pression de l'air est stabilisée par un manodétendeur, un filtre rempli d'ouate retenant les poussières en suspension dans l'air (voir figure 4).

III.2 MISE EN MARCHÉ DE L'APPAREIL

La mise en marche de l'appareil ne pose pas de difficulté. Il suffit de fermer le raccord en caoutchouc avec une pince avant de remplir le réservoir et de l'ouvrir ensuite après avoir bouché l'orifice du réservoir.

Le chauffage se branche alors automatiquement par commande électronique.

Le réglage fin du niveau dans la coupelle se fait par l'intermédiaire d'une vis placée à l'avant du support (figure 2). Ceci permet de soulever l'avant du support de quelques millimètres, ce qui entraîne une variation de la hauteur du tube régulateur par rapport à celui de la coupelle et par suite une réduction du niveau du liquide dans la coupelle. Il a été nécessaire d'ajouter un agent mouillant au liquide à évaporer pour assurer un bon réglage du niveau dans la coupelle. Il suffit de mettre 0,5 cm³ (10 gouttes) de Teepol 1/10 dans un litre d'eau pure (eau de pluie, neige fondue, eau de pile) et de 1 à 1,5 cm³ dans l'eau chargée (eau de ville, de rivière).

A la fin de l'évaporation, après coupure du chauffage par commande électronique, quelques cm³ de liquide concentré restent dans la coupelle. Ils sont ensuite évaporés à sec avec une lampe infrarouge (épiradiateur).

IV.1 VITESSE D'ÉVAPORATION

La vitesse d'évaporation dépend non seulement du procédé et de l'intensité du chauffage mais aussi de la nature de l'eau que l'on évapore. Par exemple, nous avons constaté que - à chauffage constant - l'eau de l'Isère s'évapore plus rapidement que celle du Puy-de-Dôme.

Les valeurs que nous indiquons ne sont donc que des valeurs moyennes et, dans les cas extrêmes, les temps d'évaporation peuvent s'en écarter jusqu'à 50 %.

Les essais ont été effectués dans les conditions suivantes :

- température de la plaque chauffante : variable
- température de l'air chaud : $\sim 200^\circ$
- débit de l'air chaud : ~ 10 litres/minute

Le tableau suivant indique les temps d'évaporation pour un litre d'eau, chaque ligne correspondant à une même valeur du chauffage :

Plaque chauffante seule		Plaque chauffante + air chaud	
Temps d'évaporation	Température de l'eau	Temps d'évaporation	Température de l'eau
40 h	70°	17 h	60°
29 h	80°	15 h	64°
24 h	85°	13 h	67°
20 h	90°	9 h	71°
16 h	95°	7 h	75°
10 h	ébullition légère	4 h	90°

L'air chaud envoyé sur la surface de l'eau dans la coupelle fait baisser la température. Cela s'explique par le fait que la quantité de chaleur nécessaire à l'évaporation sous courant d'air chaud est plus grande que celle fournie par le courant d'air, la différence devant être fournie par le liquide lui-même (il en résulte une diminution de la température de l'eau jusqu'à l'équilibre thermique).

IV.2 PERTES D'ACTIVITES PAR ADSORPTION

Les pertes des ions actifs par adsorption sur les parois des récipients ne sont à craindre que dans le cas d'une eau très pure (eau de pluie, neige fondue, eau de refroidissement d'une pile). Dans des eaux où la proportion de corps non actifs par rapport aux corps actifs est grande (eau de rivière, eaux de ville...), l'importance de ces pertes devient négligeable.

Il semble cependant, qu'une fois les parois des récipients saturées en ions, il ne se produise plus d'autre perte par adsorption. On a donc intérêt à rincer les containers "neufs" avant leur utilisation par une solution non active des corps qui seront contenus sous forme active dans le liquide [2] .

La durée du séjour du liquide dans le container, son pH et le matériau du container influent également sur l'importance des pertes. Pour les réduire au minimum, il est préférable de rendre le liquide plutôt légèrement acide que basique [2] et de ne pas utiliser de récipients métalliques. Un temps de stockage de deux jours du liquide dans le container ne semble pas encore entraîner de pertes notables.

Avec notre appareillage d'évaporation, nous n'avons pas pu constater de perte d'activité par adsorption sur les parois de la bouteille-réservoir pendant l'évaporation* .

...

* Cependant, nous avons constaté des pertes importantes (par adhésion et entraînement dans la phase vapeur) en évaporant de l'eau permutée à laquelle nous avons ajouté 3 cm³/litre d'une solution alcoolique de chlorure de radium (on a ajouté 0,1 cm³ de HNO₃ et 10 mg de complexon). Il semble que ces pertes sont plutôt à attribuer à l'influence du solvant qu'à la nature du radium lui-même.

En effet, le liquide ne reste dans le réservoir que pendant un temps relativement court, et le fait que la concentration du liquide se fasse uniquement dans la coupelle de mesure évite les pertes qui, dans le cas de la méthode classique, se produisent pendant l'évaporation dans des récipients successifs [2] [3] .

Des complexons que nous avons ajoutés pour éviter les pertes par entraînement dans la phase vapeur (paragraphe IV.3) sont susceptibles également d'empêcher les pertes par adsorption.

IV.3 PERTES D'ACTIVITE PENDANT L'EVAPORATION

Pendant l'évaporation d'une solution de très faible activité, les ions actifs peuvent être entraînés dans la phase vapeur, provoquant ainsi une perte d'activité. Ce phénomène a été démontré expérimentalement [3] . De nombreux paramètres affectent ces pertes : nature de la solution, nature du radioélément considéré et conditions dans lesquelles on conduit l'évaporation.

Les gaz occlus dans l'eau disparaissent presque entièrement de même que les corps très volatils comme l'iode.

Il semble bien que les pertes en ions actifs soient d'autant moins importantes que l'eau est plus chargée en corps non actifs. On trouve en effet des pertes considérables en évaporant de l'eau permutée contenant des traces d'impuretés actives en solution (eau de refroidissement d'une pile) ; tandis que l'eau de ville contenant environ 500 mg par litre de matière non active, garde son activité à quelques pour cent près.

En ajoutant des corps non actifs en solution au liquide à évaporer, on peut donc réduire sensiblement les pertes d'activité par entraînement dans la phase vapeur. Cette méthode est souvent pratiquée [2] .

Selon nos expériences, on obtient des résultats semblables, sinon meilleurs, en mettant en solution des corps qui agissent non seulement du fait de leur simple présence mais aussi en complexant les ions actifs. On a utilisé les complexons, I, II et III* qui retiennent les ions métalliques, y compris les alcalino terreux et les alcalins. Il suffit d'en ajouter une très faible quantité (~ 10 mg/l) pour réduire les pertes à quelques pour cent. On constate même une réduction des pertes d'ions anioniques comme dans le cas de l'acide phosphorique du phosphore 32 (tableau 1).

L'entraînement des ions est d'autant plus important que la vitesse d'évaporation est grande. Nous avons fait des essais sur les pertes en fonction du mode de chauffage : l'élément utilisé a été le strontium 90 (+ yttrium 90) pour lequel on a trouvé les plus grandes pertes dans les expériences précédentes.

Le tableau 2 montre que les pertes deviennent importantes si dans le cas de l'eau pure, la température du liquide dépasse 80° (sans jet d'air chaud) [3] . Pour l'eau de ville contenant environ 300 mg de matière soluble, les pertes ne deviennent notables qu'à partir du moment où le liquide entre en ébullition.

...

* I : nitrilotriacétique acide
II : éthylène diamine tétracétique acide
III : sel disodique de II

Nous avons remarqué qu'un échantillon qui avait perdu environ 40 % de son activité pendant l'évaporation, montrait une activité croissante de 10 à 15 % dans les jours qui suivaient la première mesure après l'évaporation. Ceci prouve que l'yttrium 90, descendant du strontium 90, est plus affecté par l'entraînement dans la phase vapeur que le strontium 90 lui-même.

IV.4 EVAPORATION DE L'EAU DE PLUIE

Plus de la moitié des produits de fission contenus dans l'eau de pluie s'y trouvent en solution [4], [5], [6]. Dans le but de connaître l'importance des pertes pendant l'évaporation de l'eau de pluie, nous avons fait au mois d'août et septembre 1959 des mesures d'activité d'une série d'échantillons provenant du même prélèvement. L'eau a été filtrée et fractionnée en quantités d'un litre. A chaque fraction nous avons ajouté 10 gouttes de Teepol 1/10 et 10 mg de complexon I, II, III (15 gouttes d'une solution saturée).

Le comptage sous compteur GM donne les résultats suivants :

Pluies du 15 au 25 août 1959 8 échantillons		
T (eau) = 75°	Evaporation lente sans air chaud	Evaporation rapide avec air chaud
Nombre de coups en 1000 s.	458 512	536 512
Mouvement propre du compteur déduit	574 543	514 513
<u>SONKE</u>	<u>2.097</u>	<u>2.075</u>

Pluie du 2 septembre 1959 6 échantillons		
T (eau) = 75°C	Evaporation lente sans air chaud	Evaporation rapide avec air chaud
Nombre de coups en 1000 s.	362	389
Mouvement propre du compteur déduit	384 420	367 421
<u>SOMME</u>	<u>1.166</u>	<u>1.177</u>

On ne constate pas de différence des taux de comptage alors que les conditions d'évaporation sont très différentes.

S'il s'était produit des pertes notables par évaporation, ces pertes auraient été sensiblement différentes comme le montrent les expériences du chapitre précédent. Nous pouvons donc dire que les pertes pendant l'évaporation rapide de l'eau de pluie sont inférieures à 3 %.

V CONCLUSION

Nous avons mis au point une installation d'évaporation qui permet la préparation rapide des échantillons des corps contenus dans l'eau pour la mesure de leurs activités globales ou pour une analyse radiochimique. Plusieurs de ces appareils sont en service depuis une année ; leur fonctionnement, soit pendant la journée, soit dans la nuit, est absolument sûr et ne nécessite pas de surveillance.

Si on utilise les réglages suivants : température de l'eau dans la coupelle = 75°C, température du jet d'air = 200°C, débit d'air = 10 litres/minute, 1 litre d'eau s'évapore en sept heures environ. Cette quantité

d'eau est bien suffisante pour la mesure d'activités spécifiques aussi faibles que $10^{-8} \mu\text{C/cm}^3$. (Avec un compteur à circulation gazeuse qui possède un rendement d'environ 50 %, on obtient, pour un temps de comptage de 20 minutes, une mesure à 35 % près, la probabilité étant de 90 %).

Tableau 1

Pertes pendant évaporation pour différents radioéléments

PERTES		
	Eau permutée	Avec C
p32	8 %	< 3 %
Uranium	16 %	< 3 %
Sr ⁹⁰ (+ Y ⁹⁰)	34 %	< 3 %
Cs ¹³⁷	7 %	< 3 %

C = solution saturée de complexon I, II, III, correspondant à 10 mg de matière sèche.

Air chaud, T ~ 200°C, débit ~ 10 litres/minute,

Température de l'eau dans la coupelle ~ 75°C

Temps d'évaporation : 7 heures

Quantité d'eau évaporée : 1 litre

Agent mouillant : 5 gouttes de Teepol 1/10

Concentration en radioéléments : $10^{-5} \mu\text{C/cm}^3$

³²P sous forme de H₃ PO₄

⁹⁰Sr (+ ⁹⁰Y) " " Sr(NO₃)₂

Uranium " " UO₂(NO₃)₂

¹³⁷Cs " " CsNO₃

Tableau 2

Influence du mode de chauffage sur les pertes pendant l'évaporation

Volume évaporé : 1 litre

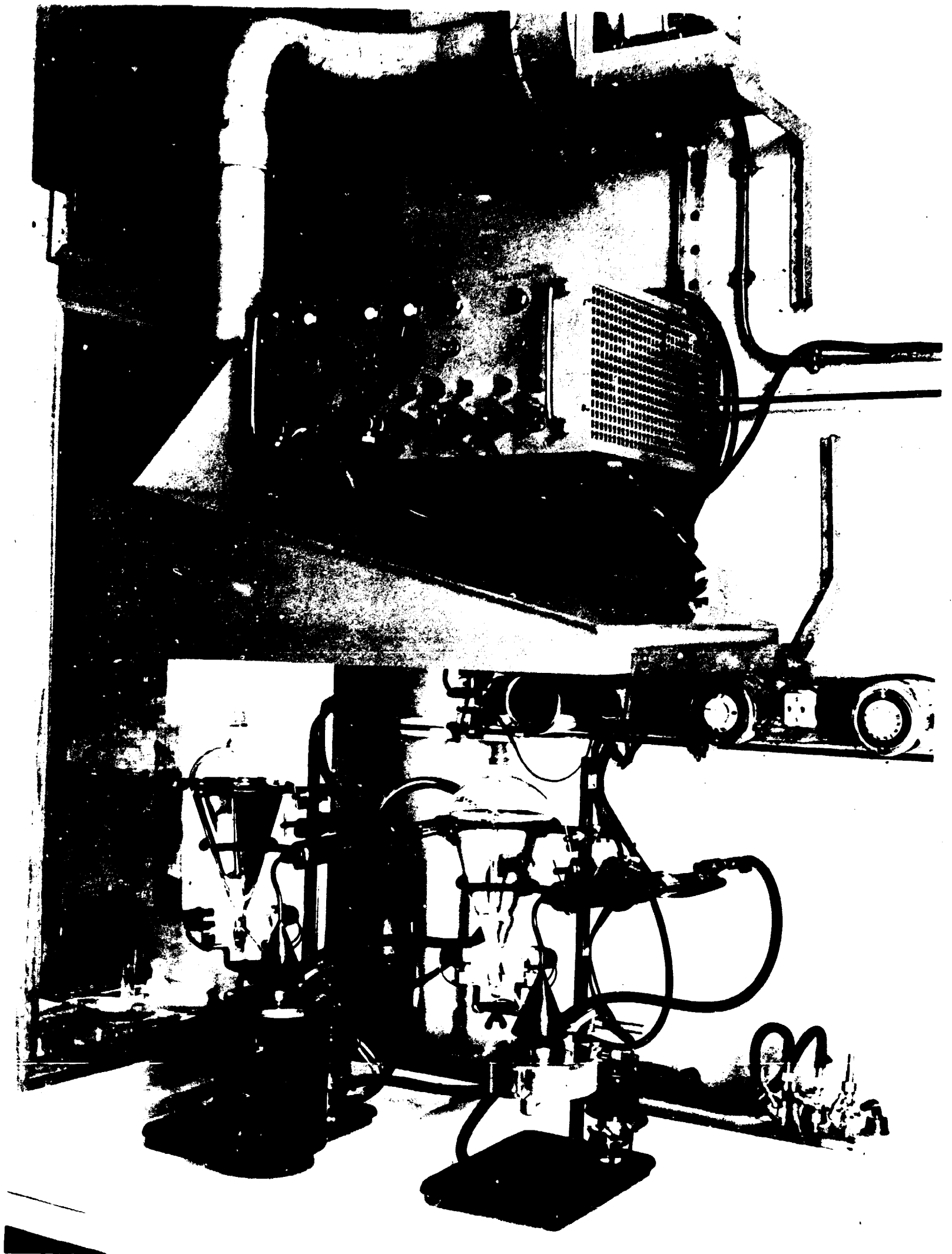
Radioéléments ajoutés : ^{90}Sr (+ ^{90}Y) sous forme de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ à $10^{-5} \mu\text{C}/\text{cm}^3$

5 gouttes de Teepol 1/10 ajoutées à l'eau permutée
15 gouttes de Teepol 1/10 ajoutées à de l'eau de ville

Eau permutée			Eau de ville		
	Température du liquide	Pertes		Température du liquide	Pertes
	65°	< 3 %		70°	< 3 %
	80°	20 %		80°	< 3 %
	90°	36 %		90°	< 3 %
				Ebullition légère	10 %
Avec air chaud	75°	34 %	Avec air chaud	75°	~ 3 %
	90°	65 %		90°	7 %

B I B L I O G R A P H I E

1. Sensibilité et Rapidité de la Méthode d'Evaporation pour la Mesure de la Radioactivité d'une Eau Résiduaire.
Cohen, Reiffsteck, Wormser
Energie Nucléaire ; Vol. 1, 1, 1957, p. 20-23
2. Kolloquium über Messmethoden, Strahlenschutz
Heft 6 - p. 72, 102 et 142
3. Etude de la Mesure de la Radioactivité Globale de solutions très diluées de Nitrate de Strontium 90 par la Méthode d'Evaporation François, Moser, Vettier, Rapport S.C.R.G.R. ; 1959
4. Environment contamination from nuclear weapon test, HASL-42, p. 156
5. HASL-42, Welford, Harley, p. 359
6. Weathering of fallout, Graham, Science ; 1959, 129, 3358, 1276-77



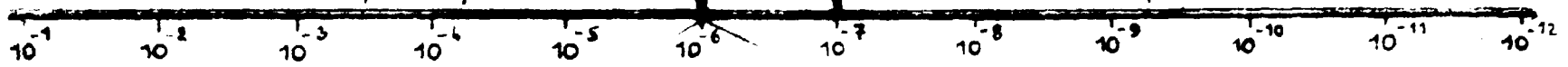
RADIOACTIVITÉ DES EAUX

concentration maximum
de la radioactivité naturelle
dans l'eau

concentration maximum
admissible des
éléments inconnus

activité spécifique

$\mu\text{C}/\text{cm}^3$



grande activité
spécifique

faible activité
spécifique

Mesure directe
dans l'eau

Mesure après
concentration

enregistrement ou
comptage

Figure 1

Vue d'ensemble de l'appareil à évaporation

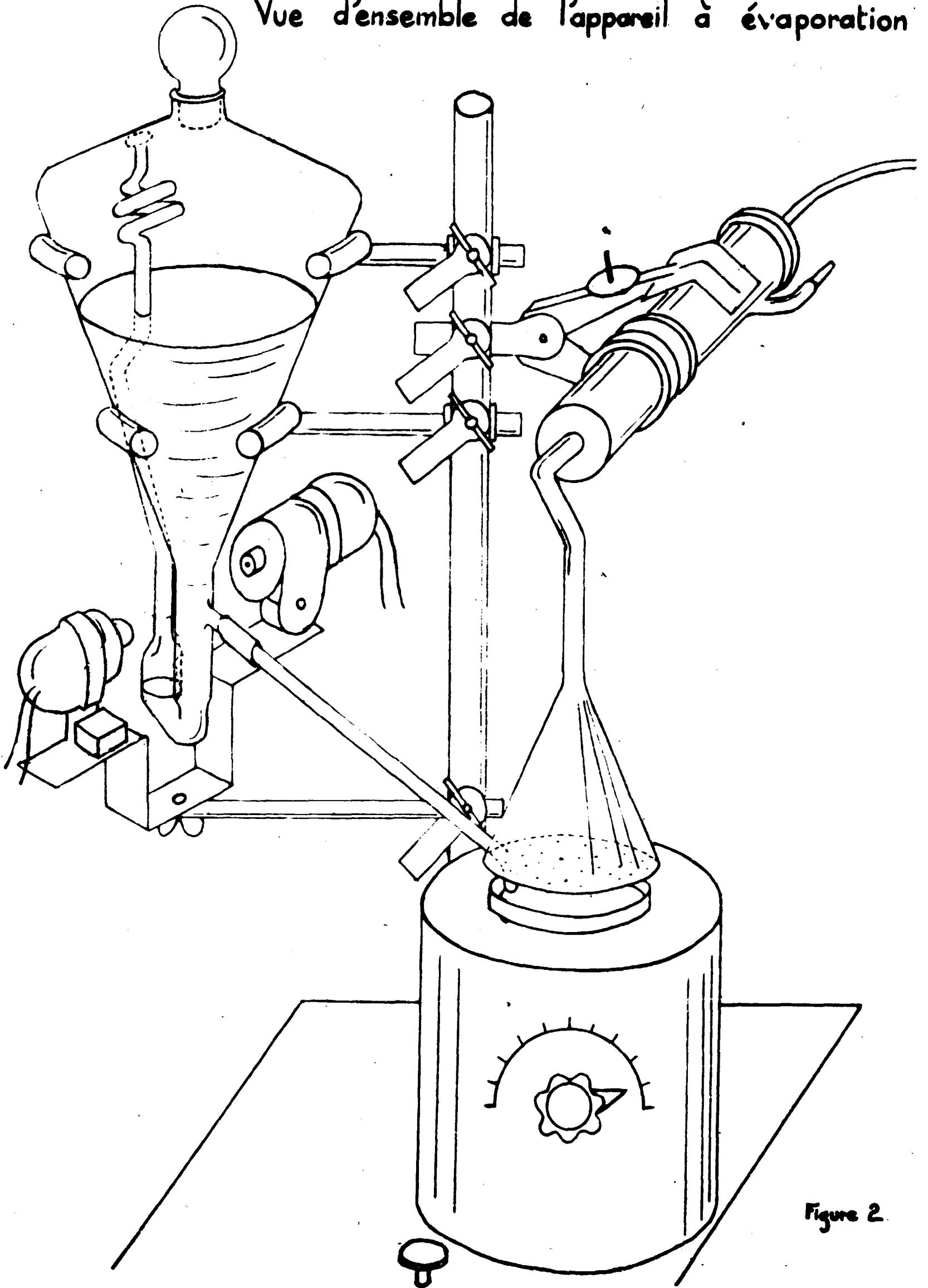


Figure 2

Schéma d'appareil à évaporation

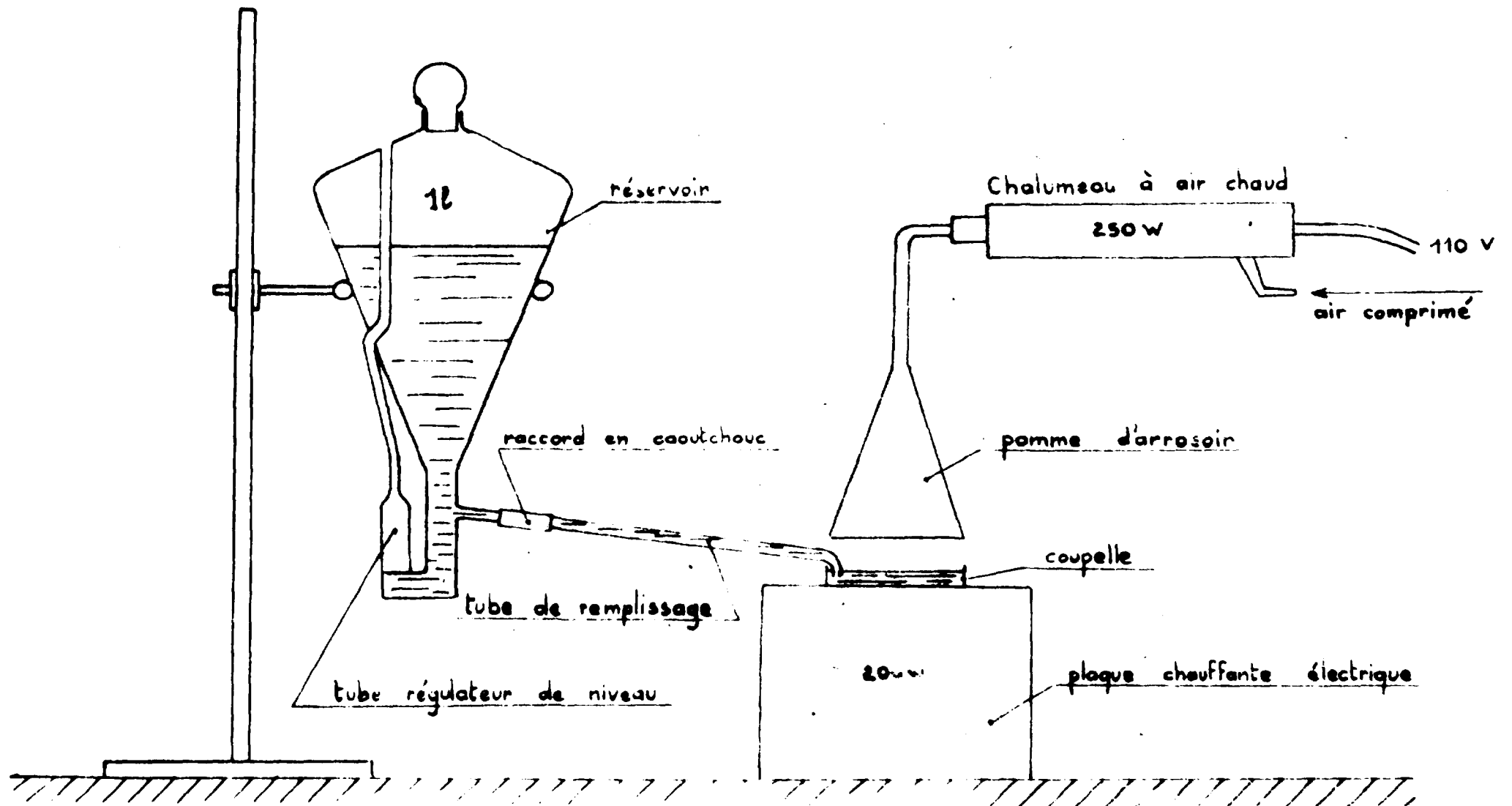


Figure 3

Schéma d'arrêt automatique

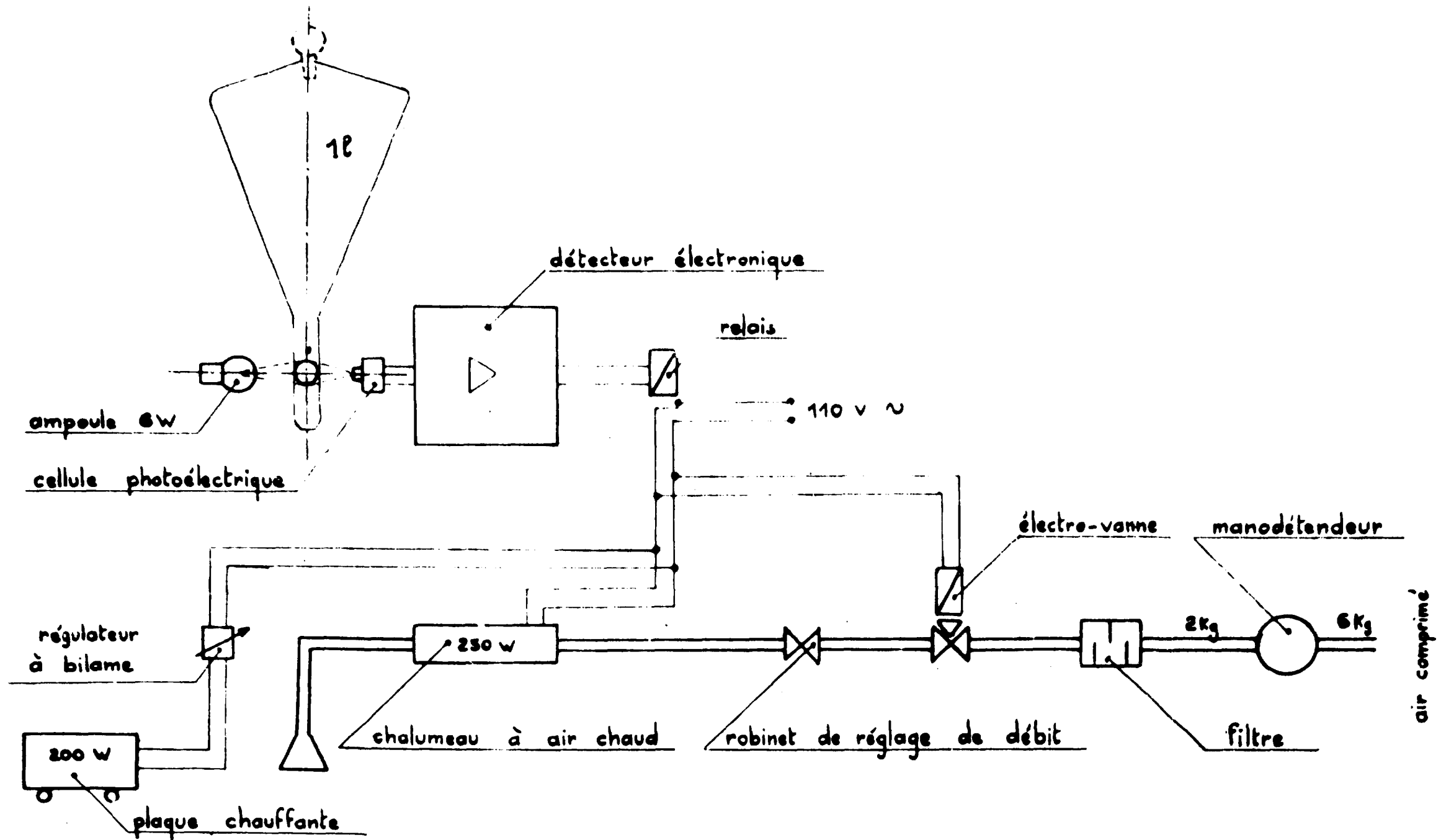


Figure 4

FIN