

# Société Française de Radioprotection

Journées SFRP sur les techniques de mesure

19-20 novembre 2013

## Traces d'émetteurs $\alpha$ dans les effluents : de la détection directe à l'identification

Jacques de SANOIT

CEA-LIST

Laboratoire Capteurs Diamant

Centre de Saclay

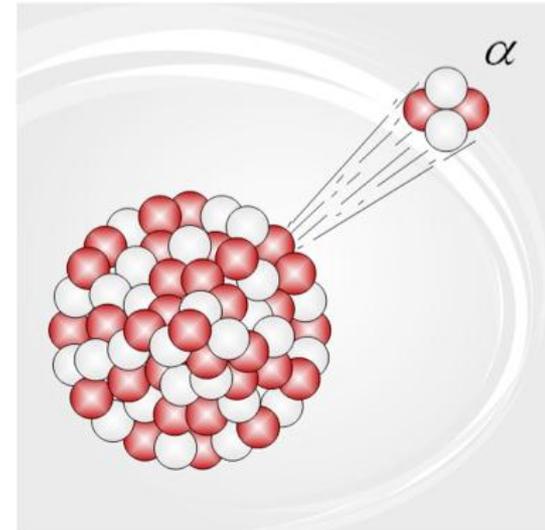
91191 Gif sur Yvette CEDEX France

**list**

**$\alpha$ ctiFind**

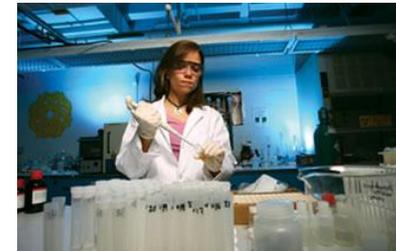
# Plan

1. Contexte
2. Art antérieur
3. Concept et principe
4. Fabrication du capteur
5. Mode opératoire
6. Performances
7. Conclusions et perspectives



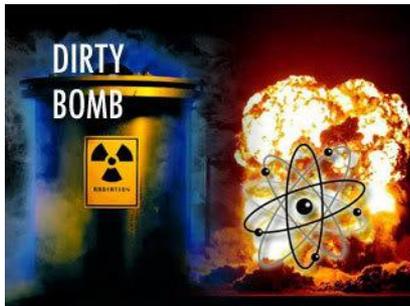
# Contexte

- ❑ Industrie nucléaire génère des sous-produits (solides, liquides, gaz)
- ❑ Effluents radioactifs liquides (faibles, moyennes et fortes activités)
- ❑ Analyse des actinides (émetteurs  $\alpha$ ) coûteux en temps
- ❑ Nécessité d'un nouveau système d'analyse industriel qualifié
- ❑ Système réutilisable à souhait et fonctionnant sur le long terme



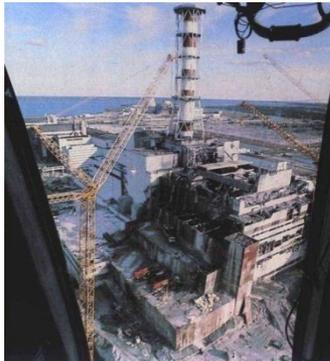
# Contexte

- ❑ Probabilité d'une attaque terroriste ne doit pas être négligée
- ❑ Attaque type « bombe sale » avec des produits radioactifs
- ❑ Radionucléides dispersés dans les réseaux d'eau potable
- ❑ Nécessité d'une détermination rapide du niveau de contamination
- ❑ Système de terrain pour identification et mesure des émetteurs alpha



# Contexte

- ❑ Accident nucléaire
- ❑ Détermination rapide du niveau de contamination des réseaux d'eau
- ❑ Analyse des eaux de lixiviation (Fukushima)
- ❑ Système de terrain pour l'identification et la mesure des émetteurs alpha

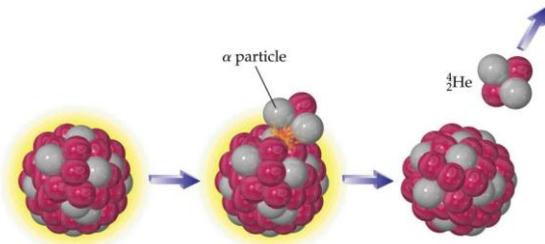


*Tchernobyl 1986*



*Fukushima 2011*

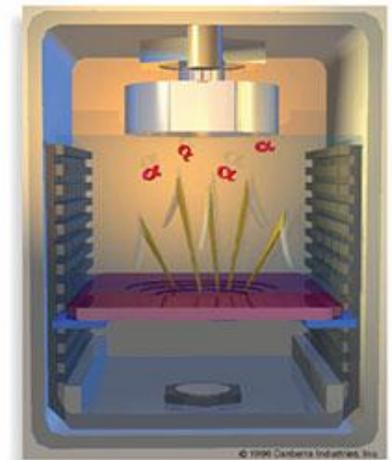
# Art antérieur



- Particules de haute énergie ~MeV
- Forte absorption par la matière
-  = STOP

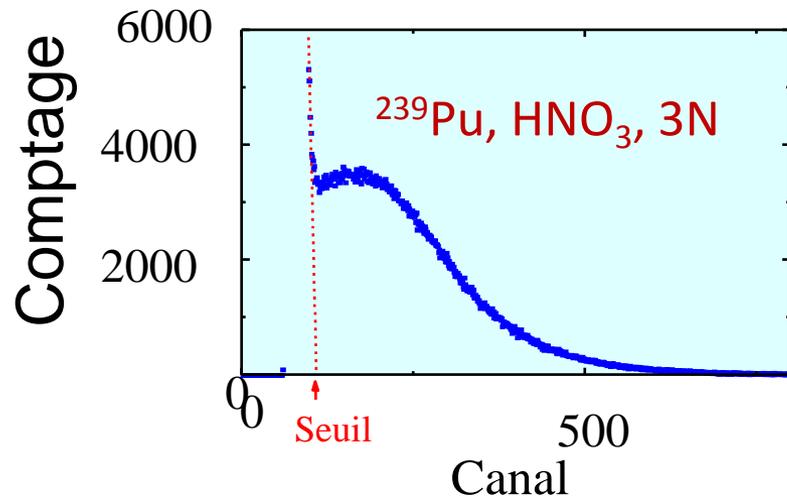
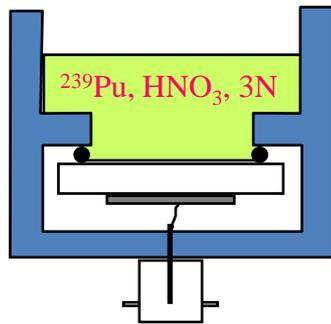
## Spectrométrie $\alpha$ à partir d'un milieu liquide

- Prélèvement « représentatif »
- Traitement radiochimique
- Préparation d'une source solide
- Mesure sous vide par un détecteur semi-conducteur

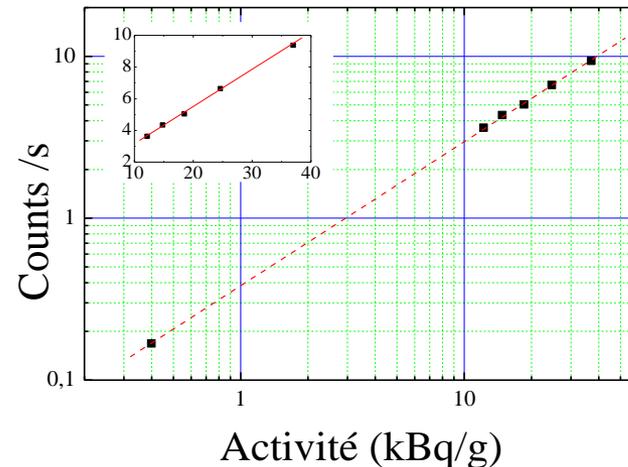


*Chambre de mesure  $\alpha$*

# Art antérieur

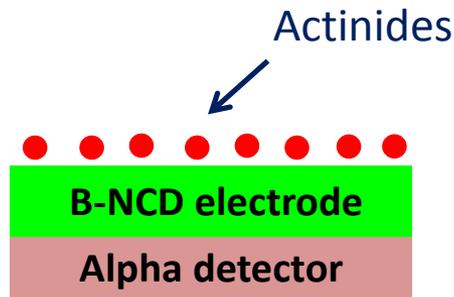


- ❑ Détecteur immergé
- ❑ Si recouvert de diamant de synthèse
- ❑ Contact direct avec la solution
- ❑ Pas de spectrométrie
- ❑ 10 c/s correspond à 37 kBq/g



# Concept et principe

- ❑ Garder l'idée du détecteur immergé
- ❑ Garder l'idée de la fenêtre du détecteur en diamant
- ❑ Déposer directement les actinides sur le diamant



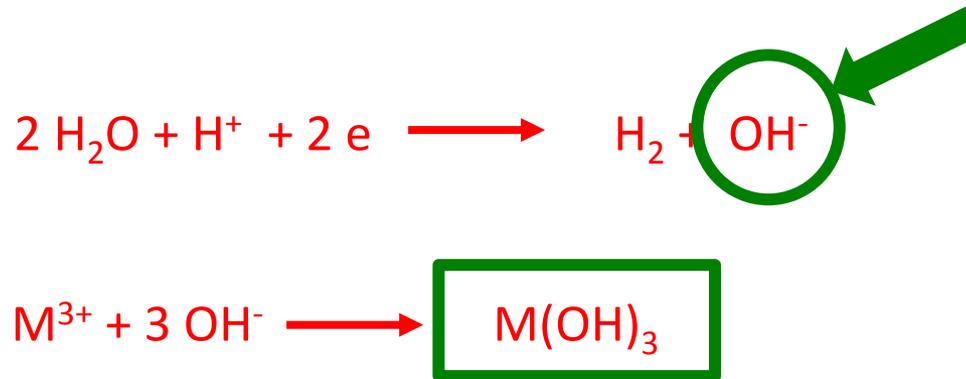
- ✓ Mesure d'activité
- ✓ Mesure spectrométrique
- ✓ Absence de vide
- ✓ Préconcentration
- ✓ Limite de détection

- ❑ Les ions des actinides sont très sensibles à l'hydrolyse
- ❑ Le dépôt d'actinide à l'état métallique est impossible en milieux aqueux
- ❑ Pas d'électrodéposition

Uranium :	$U^{3+}/U$	$E_0 = -1,64 \text{ V/ENH}$
Neptunium :	$Np^{3+}/Np$	$E_0 = -1,76 \text{ V/ENH}$
Plutonium :	$Pu^{3+}/Pu$	$E_0 = -2,00 \text{ V/ENH}$
Curium	$Cm^{3+}/Cm$	$E_0 = -2.04 \text{ V/ENH}$
Américium :	$Am^{3+}/Am$	$E_0 = -2.07 \text{ V/ENH}$

# Electroprécipitation

En milieu aqueux acide on forme par électrolyse une couche fortement basique ( $\text{OH}^-$ ) à la surface de la cathode



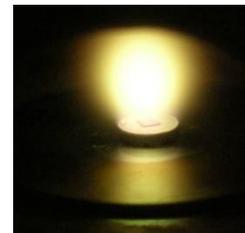
Sous courant les ions des actinides vont venir s'**hydrolyser** puis se **précipiter** à la surface de la cathode

Le diamant est un excellent isolant électrique



Sauf

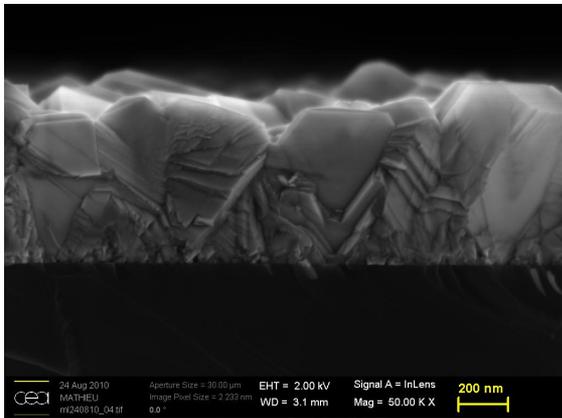
Quand il est dopé au bore



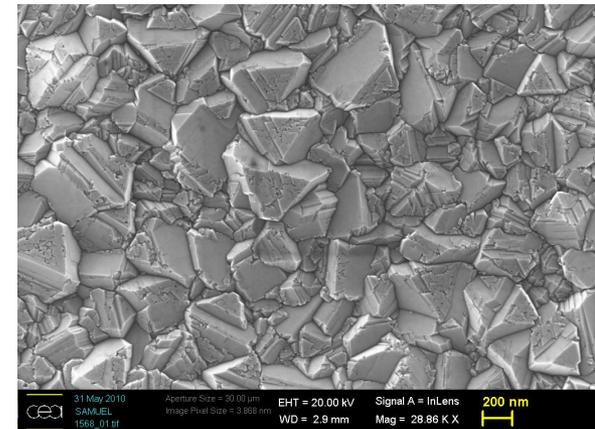
*Réacteur de synthèse de diamant  
avec dopage au bore*

# Le diamant dopé au bore: un fameux C.V.

- ❑ Inertie chimique (acides, bases, oxydants, réducteurs)
- ❑ Résistance à la température ( $T < 600^{\circ}\text{C}$  sous air)
- ❑ Résistance au rayonnement ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et neutronique)
- ❑ Forte réactivité électrochimique si fortement dopé ( $k_0 \sim 0.1 \text{ cm/s}$ )
- ❑ Large fenêtre de potentiel en solution aqueuse ( $> 3 \text{ V}$ )
- ❑ Faible courant de fond ( $\sim \mu\text{A/cm}^2$ )

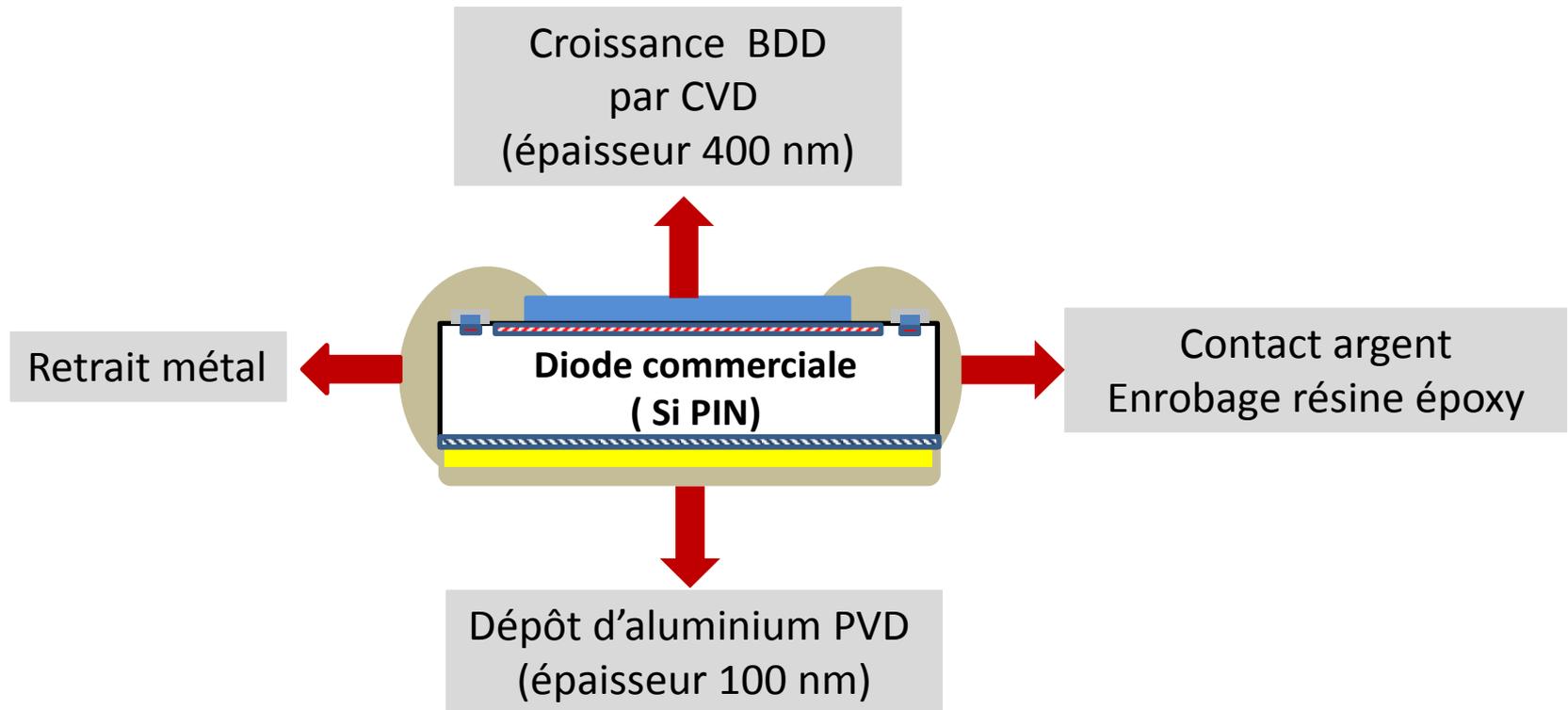


*Coupe vue au MEB*

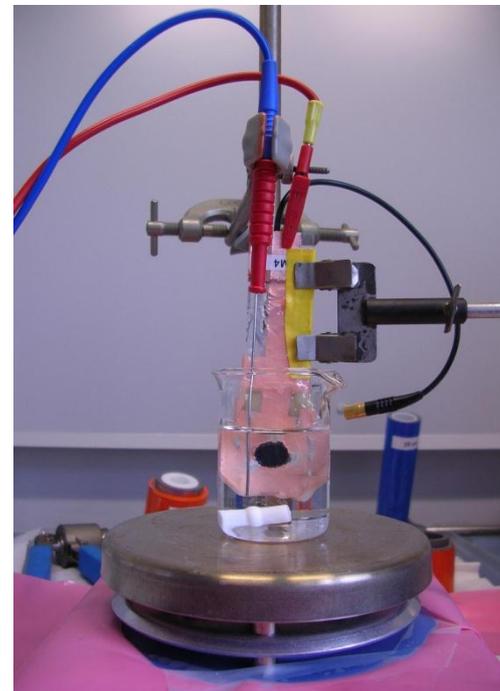
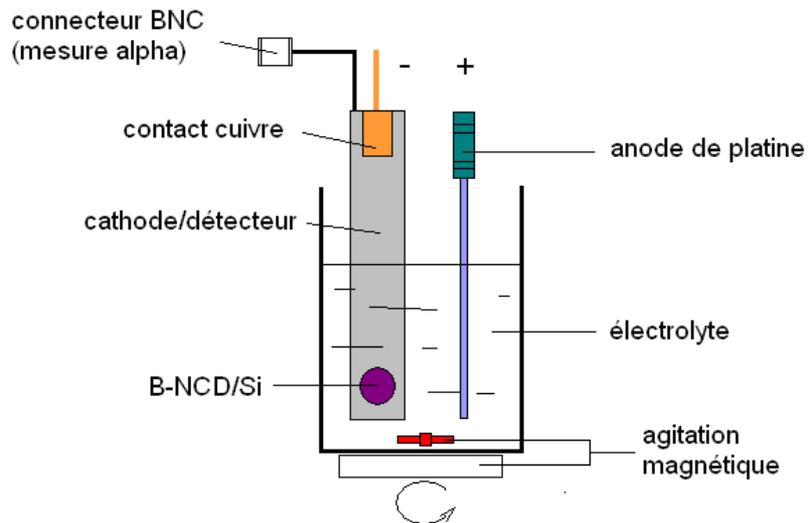


*Surface vue au MEB*

# Fabrication du capteur



# Mode opératoire



**pH:** 3 - 4

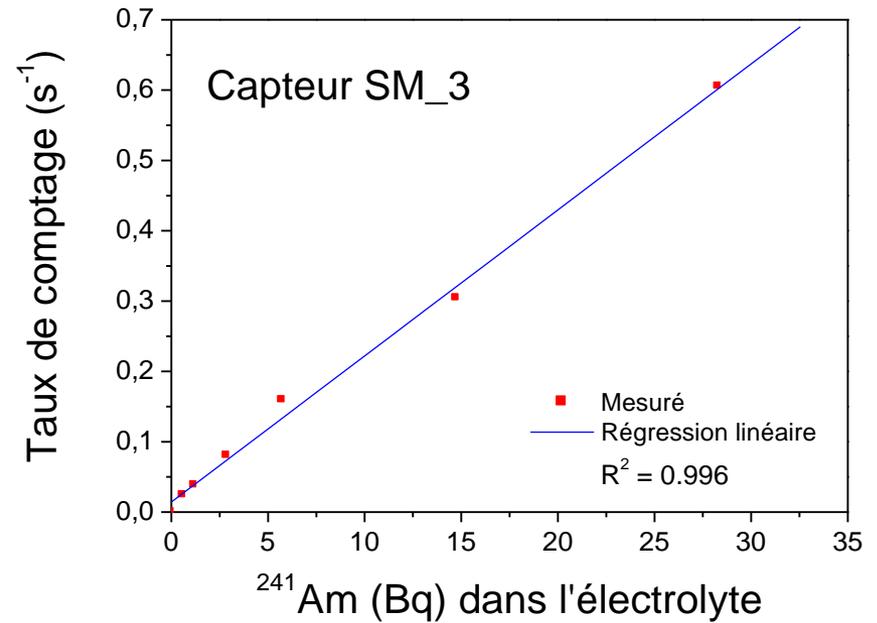
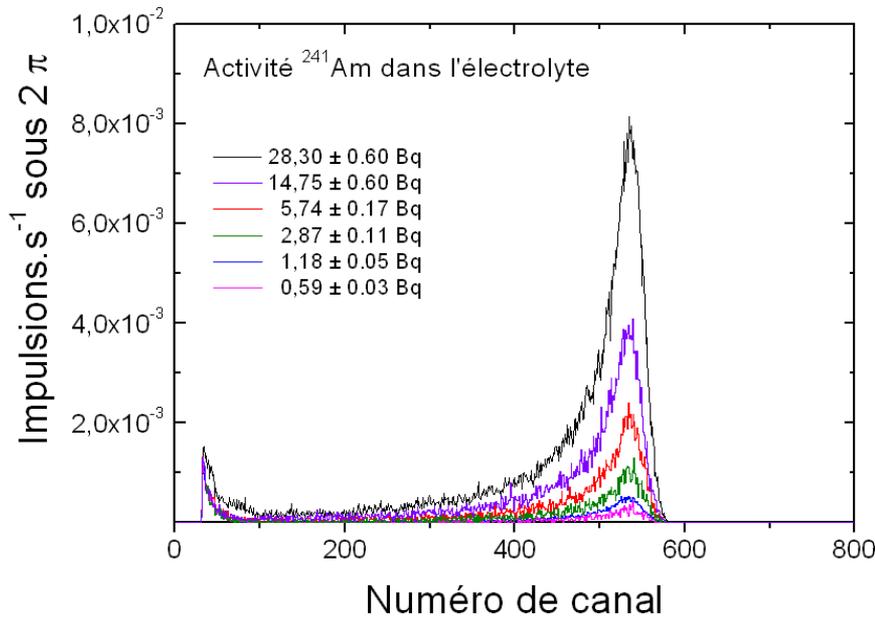
**J:** -1 à -10 mA/cm<sup>2</sup>

**Sel de fond:** [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0.3 M ou [NaNO<sub>3</sub>] = 0.3 M

**t:** 60-120 min

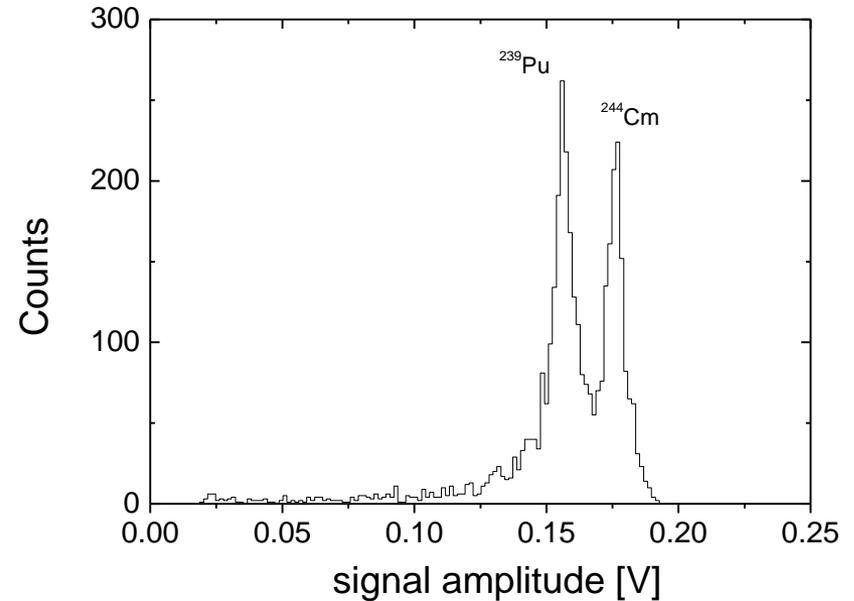
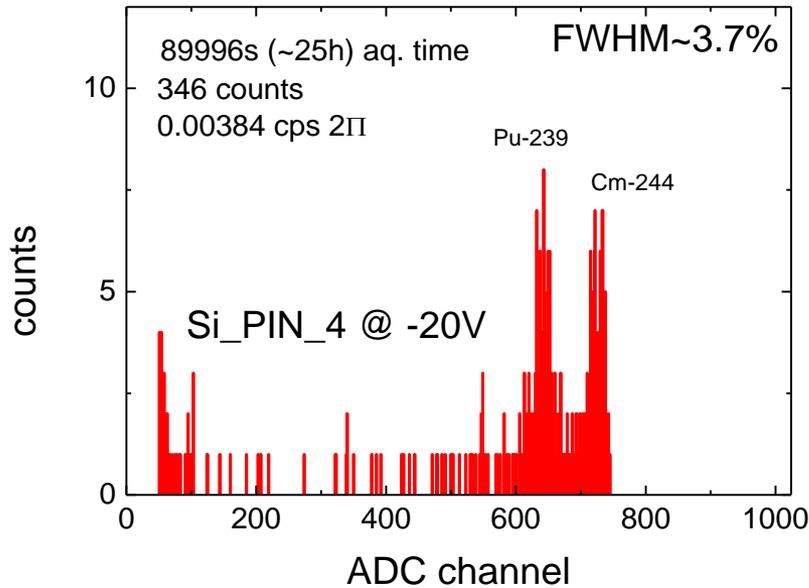
**Agitation:** 1000 – 1500 rpm

# Linéarité du système



**Etude de la linéarité du système avec une gamme étalon d' $^{241}\text{Am}$  (0.6 – 30 Bq)**  
Conditions: 80 ml de  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.3 \text{ M}$  à pH 4.5.  $J = -6 \text{ mA/cm}^2$ . Durée d'électrolyse 2 h

# Mélange $^{239}\text{Pu}$ et $^{244}\text{Cm}$



**Spectre obtenu avec un effluent de basse activité**

*Conditions: 80 ml  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.3 \text{ M}$  à pH 4.*

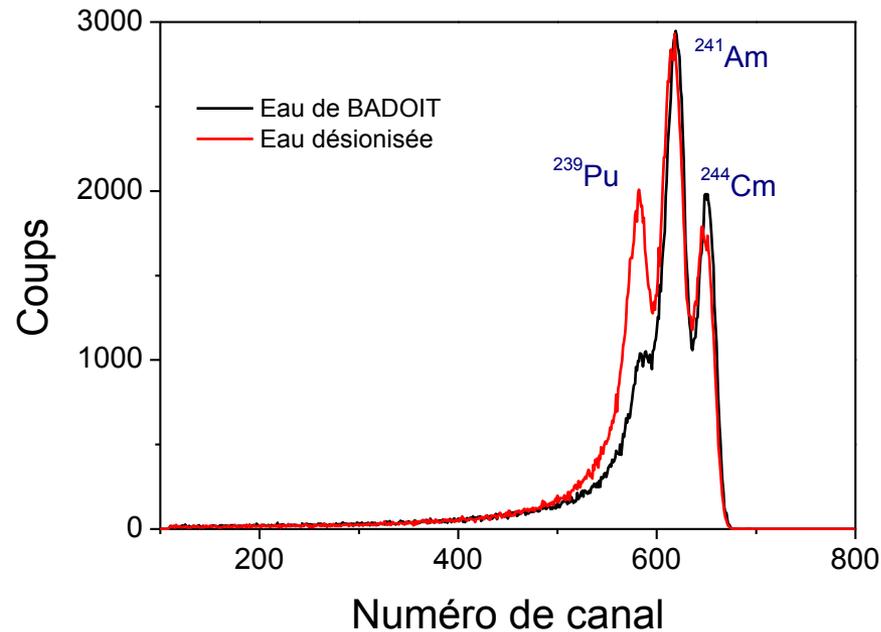
*$J = -6 \text{ mA/cm}^2$ . Durée d'électrolyse: 90 min,*

**Spectre obtenu avec un électrolyte marqué avec  $^{239}\text{Pu}$  (10 Bq) et  $^{244}\text{Cm}$  (10 Bq)**

*Conditions: 60 ml  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.3 \text{ M}$  à pH 3.9.*

*$J = -2.5 \text{ mA/cm}^2$ , durée d'électrolyse: 90 min,*

# Mélange $^{239}\text{Pu}$ $^{241}\text{Am}$ et $^{244}\text{Cm}$

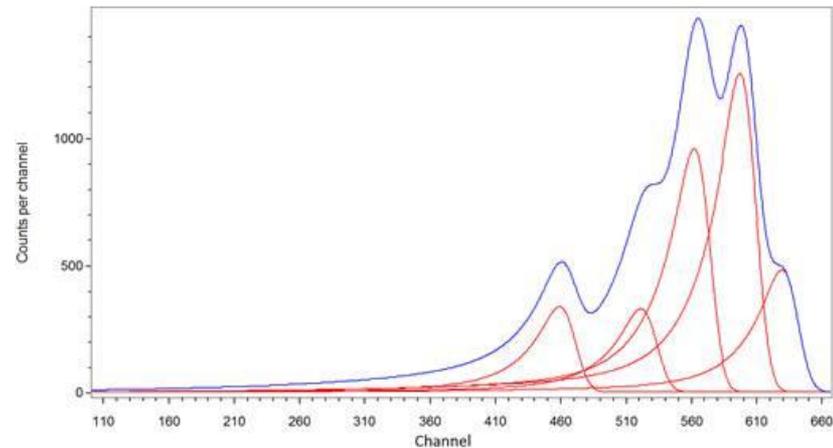
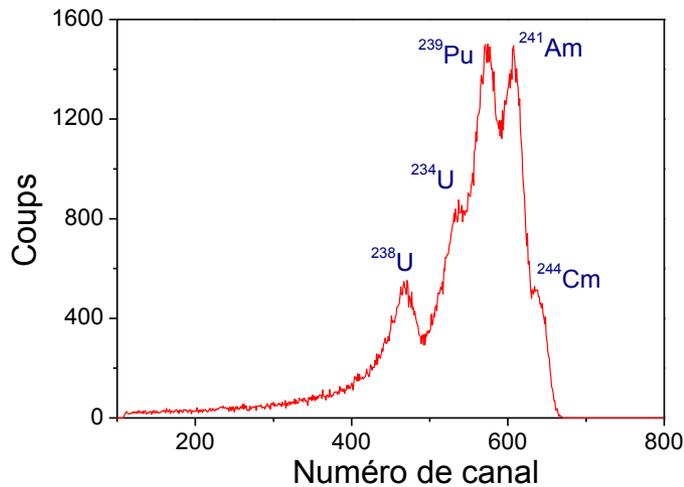


**Spectres d'un mélange  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$  déposé soit à partir d'un électrolyte constitué d'eau minérale naturelle BADOIT soit d'eau désionisée.**

Conditions: milieu  $[\text{NaNO}_3] = 0.3 \text{ M}$  ajusté à pH 3,  $J = -2 \text{ mA/cm}^2$ , durée d'électrolyse : 1 h 30

Activité initiale dans l'électrolyte:  $^{239}\text{Pu}$ : 5.13 Bq,  $^{241}\text{Am}$ : 5.96 Bq,  $^{244}\text{Cm}$ : 4.40 Bq,

# Mélange $^{239}\text{Pu}$ $^{241}\text{Am}$ $^{244}\text{Cm}$ et ( $^{238}\text{U}$ + $^{234}\text{U}$ )



**Spectre d'un mélange:  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$   
déposé à partir d'un électrolyte constitué d'eau désionisée.**

*Conditions :  $[\text{NaNO}_3] = 0.3 \text{ M}$  à pH 3,  $J = -2 \text{ mA/cm}^2$ , durée d'électrolyse : 1 h 30*

*Activité initiale dans l'électrolyte:  $^{239}\text{Pu}$ : 5.13 Bq,  $^{241}\text{Am}$ : 5.96 Bq,  $^{244}\text{Cm}$ : 4.40 Bq, ( $^{234}\text{U}$  +  $^{238}\text{U}$ ): 5.80 Bq*

# Activité minimum détectable (MDA)

La limite de détection (LOD) est définie comme étant la plus petite quantité d'actinides donnant un signal net se détachant du bruit de fond

Risque  $\alpha$  : pic détecté en l'absence de radionucléide

Risque  $\beta$  : pic non détecté en présence d'un radionucléide

Pour  $\alpha = \beta = 5\%$  la limite de détection (LOD) s'exprime par:

$$\text{LOD} = 2.71 + 3.29 (2B_n)^{1/2} \quad (\text{avec } B_n \text{ valeur moyenne du BDF})$$

L'activité volumique minimale détectable est donnée par l'expression :

$$\text{MDA}(\text{Bq/L}) = k \text{ LOD}/tRV$$

**k** : facteur géométrique (= 2)

**t** : durée de comptage du BDF (s)

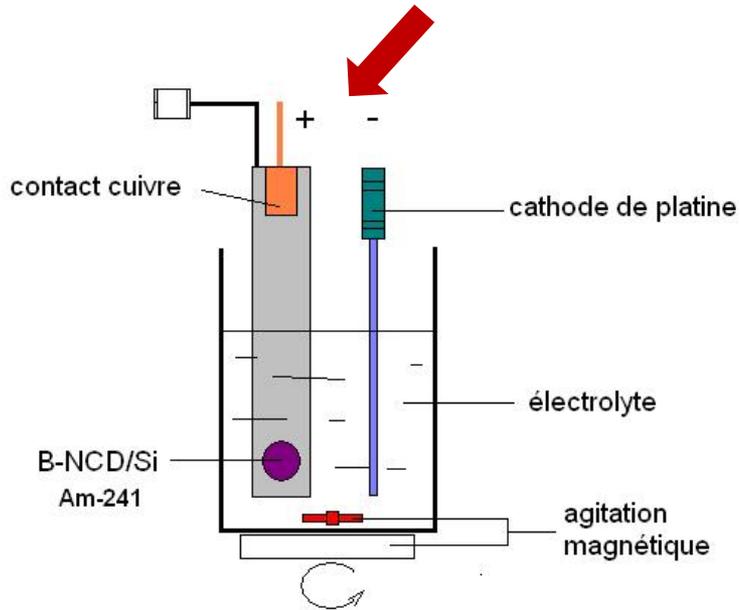
**R** : rendement d'électroprécipitation (%)

**V** : volume de l'électrolyte (L)



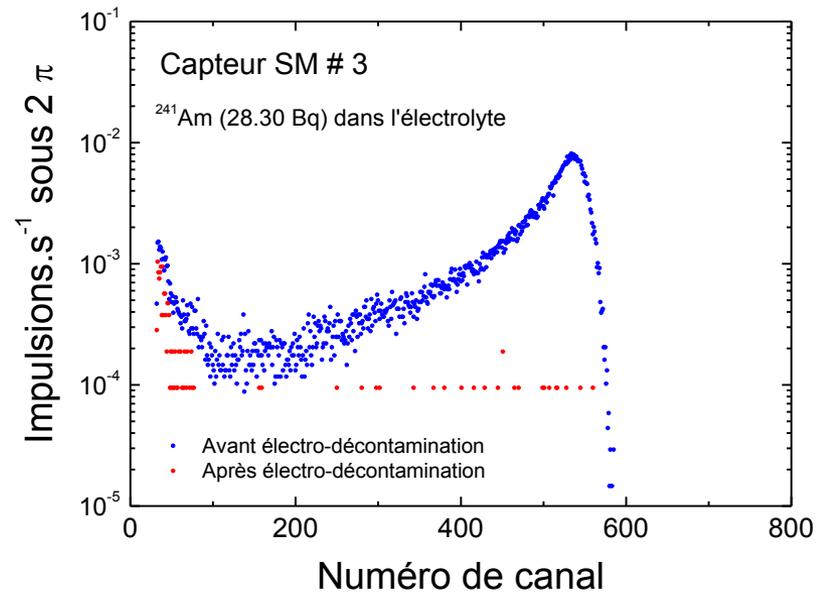
**0.5 Bq/L**

# Décontamination



## Conditions d'électrodécontamination

$J = +1$  à  $+6$  mA/cm<sup>2</sup> pendant 10 min dans  
[Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0.3 M ou [NaNO<sub>3</sub>] = 0.3 M à pH 3



## Spectre <sup>241</sup>Am avant et après électrodécontamination

Rendement de décontamination 99.9 %

# Conclusions

- Spectrométrie directe des actinides en solution
- Intégration possible du capteur à un dispositif portable de terrain
- Réutilisable après décontamination
- Faible limite de détection (0.5 Bq/L)
- Système utilisable en détecteur immergé classique

# Perspectives

- Adaptation aux détecteurs PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon)
- Identification et traitement des éléments interférents (Fe...)
- Mise au point d'un démonstrateur
- Extension du système à la décontamination des effluents

