

Physique et chimie nucléaire

Mesure de contamination en ^{90}Sr du lait après un accident nucléaire

Rogliardo Quentin - 18 septembre 2024



Sommaire

1. Contexte et objectifs
2. État de l'art
3. Matériels et méthodes
4. Expériences et résultats
5. Conclusion et perspectives



Contexte

- Accident nucléaire :
 - Centrale nucléaire
 - Utilisation armes nucléaires
 - Gestion des déchets
 - Rejets d'isotopes radioactifs dans l'environnement
- Dangers :
 - Retrouver des traces de ^{90}Sr dans le lait
 - Consommation importante chez les enfants
 - Biocompatibilité du strontium : similaire au calcium
 - Chaîne de désintégration β^- énergétiques



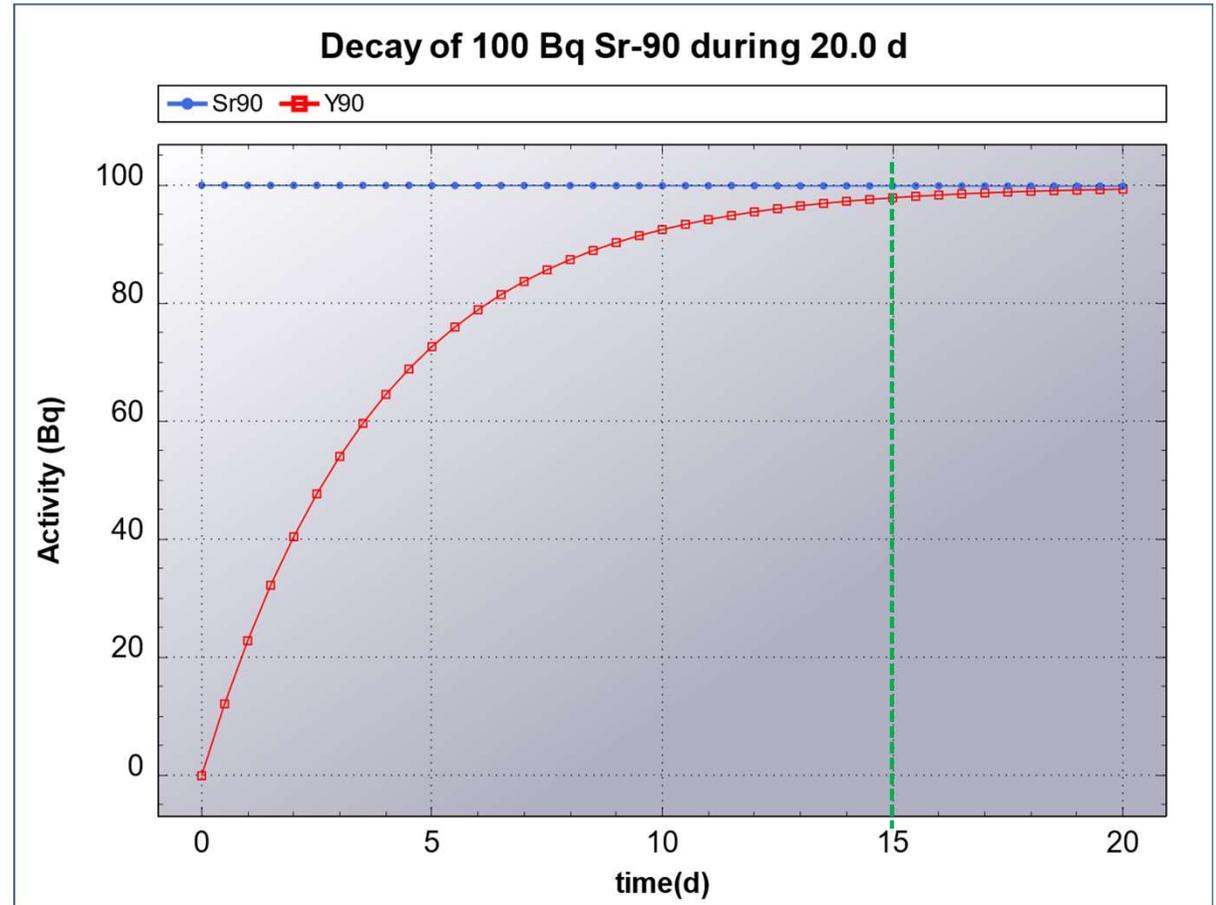
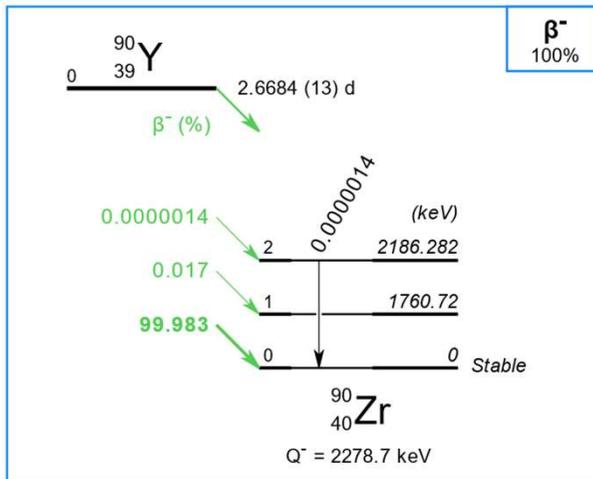
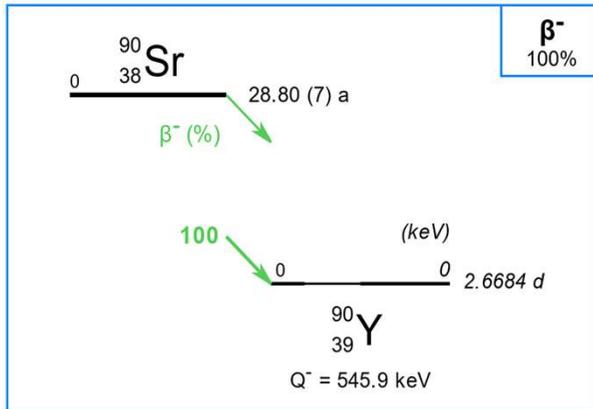
But principal

Réaliser un protocole permettant de déterminer l'activité du ^{90}Sr dans un échantillon de lait contaminé

Objectifs spécifiques de ce travail

1. État de l'art des techniques existantes
2. Sélection de différents types de protocole
3. Expérimentation et analyses

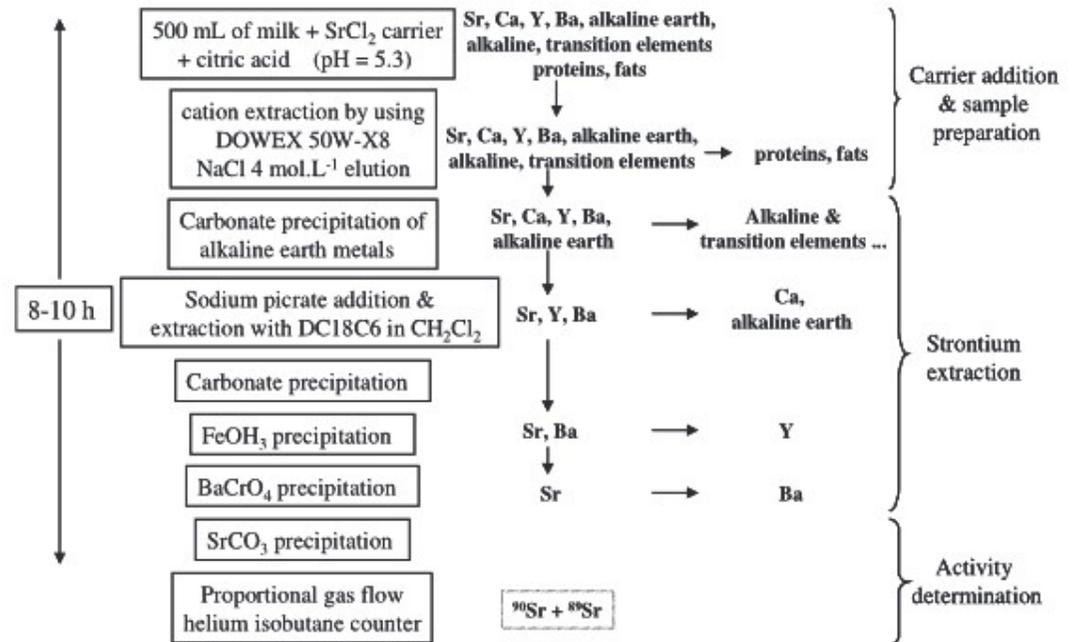
État de l'art – Le ^{90}Sr



CONGRÈS ATSR 2024

État de l'art – Méthodes existantes

- 3 étapes clés :
 1. Séparation des matières organiques
 2. Extraction du Strontium
 3. Mesure d'activité



Rapid determination of radiostrontium 90 and 89 in milk ¹

[1] Vaneý B., Friedli C., Geering J.J., Lerch P, Rapid trace determination of radiostrontium in milk and drinking water, J. Radioanal. Nucl. Chem. 134 (1989) 87–95.

Radioprotection – Dosimétrie du personnel

- Port de dosimètres lors des manipulations du Sr^{90} :
 - **Corps entier** : équivalent de dose individuel en profondeur $H_p(10)$
 - **Bague** : équivalent de dose aux extrémités H_{extr}
- Rapport mensuel des deux doses mesurées
- Mesure de tri mensuel



Radioprotection – Geiger Müller

- Surveillance de contamination des machines :

- Lyophilisateur
- Four
- Centrifugeuse

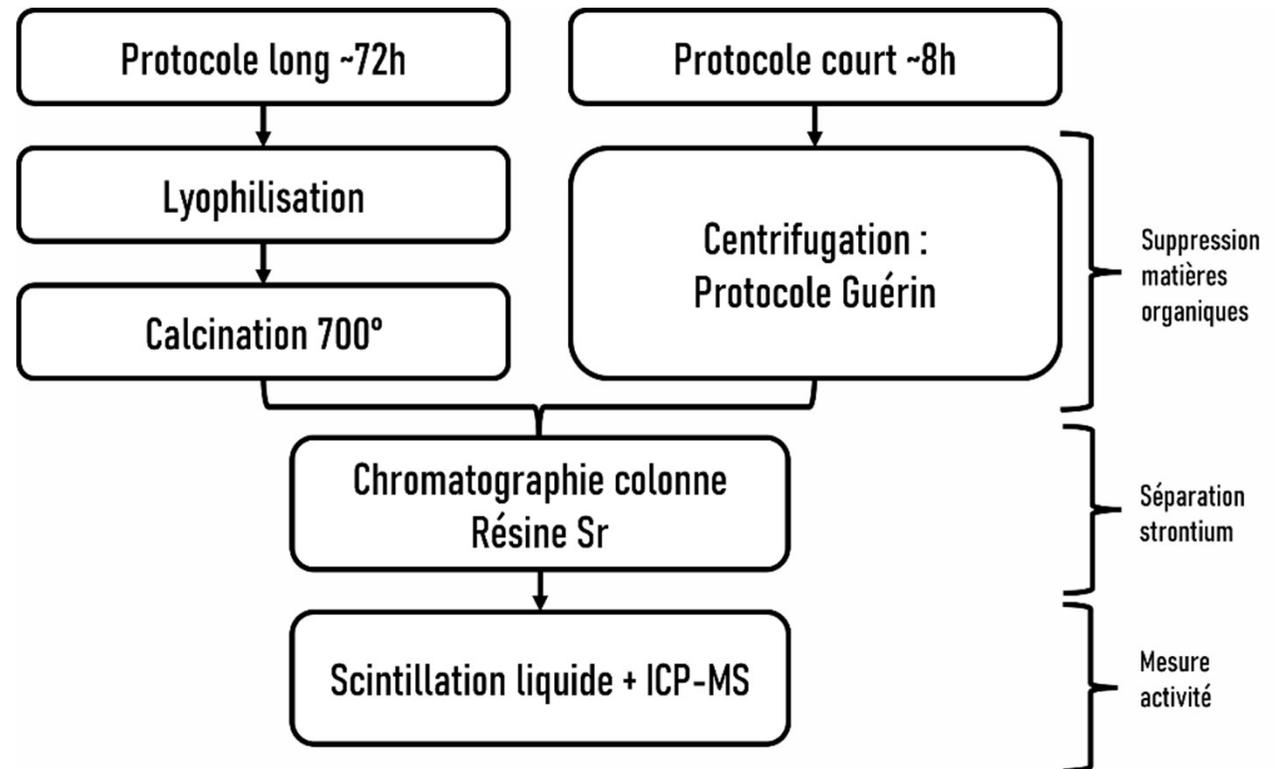
- En cas de doutes lors d'une mesure :

- Frottis
- Prélèvement de déchets liquide pour scintillation liquide



Matériels et méthodes – Types de protocole

- 2 différents protocoles :
 - 1 protocole long ≈ 72 h
 - 1 protocoles court ≈ 8 h
- Méthodes de séparation des matières organique différentes
- Méthodes de séparation du strontium et de mesure d'activité similaires



Matériels et méthodes – Protocole long : Lyophilisation

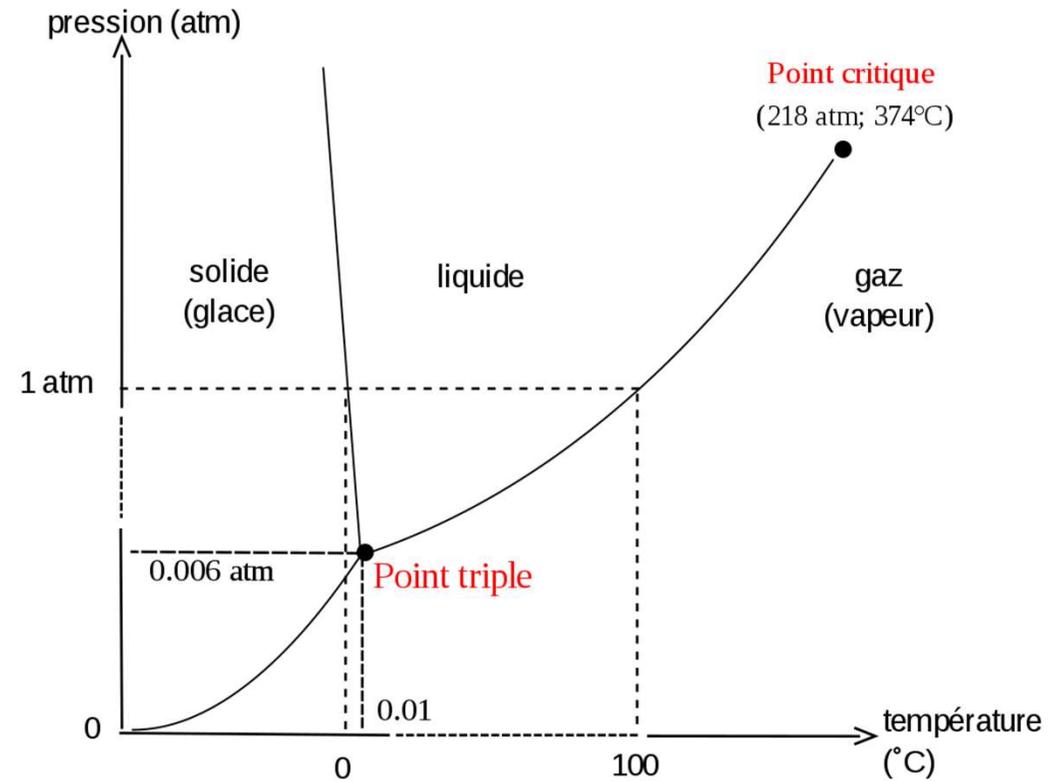
- 2 étapes clés :
 - Précongélation de l'échantillon
 - Séchage primaire
- Matériels
 - Pompe à vide
 - Support à 3 niveaux + cristallisoirs
 - Cloche en verre
 - Condenseur



Matériels et méthodes – Lyophilisation

- Principe de la sublimation :

- Température négative
- Pression < 6 mbar



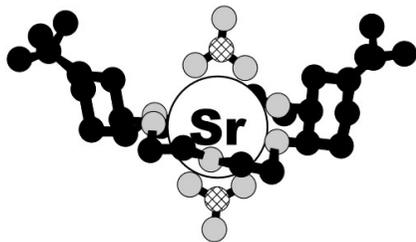
Matériels et méthodes – Protocole long : Calcination

- Problèmes liés à la calcination du lait liquide :
 - Formation de mousse et d'éclaboussures pendant l'évaporation
 - Présence de flammes et de fumées noires
 - Cendres collées aux parois du récipient
 - Pertes importantes lors du transfert
 - Odeur désagréable lors des premières heures
- La calcination du lait en poudre évite tous les problèmes liés à la radioprotection



Matériels et méthodes – Chromatographie

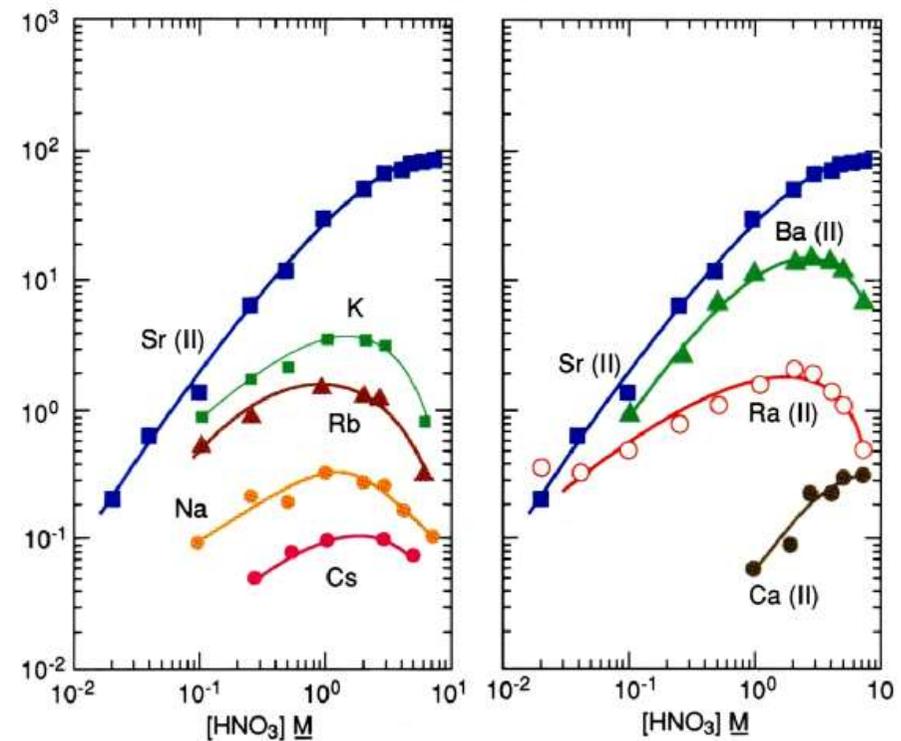
- Résine Sr :
 - Complexe éther couronne
 - Capture l'ion Sr^{2+}



- Facteur de rétention k' :
 - Capacité de l'élément à rester dans la résine
 - Influence de la concentration en HNO_3

→ Isolation du Sr des autres éléments

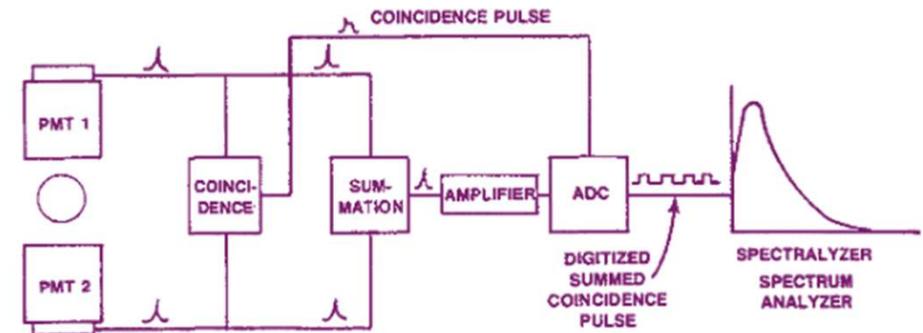
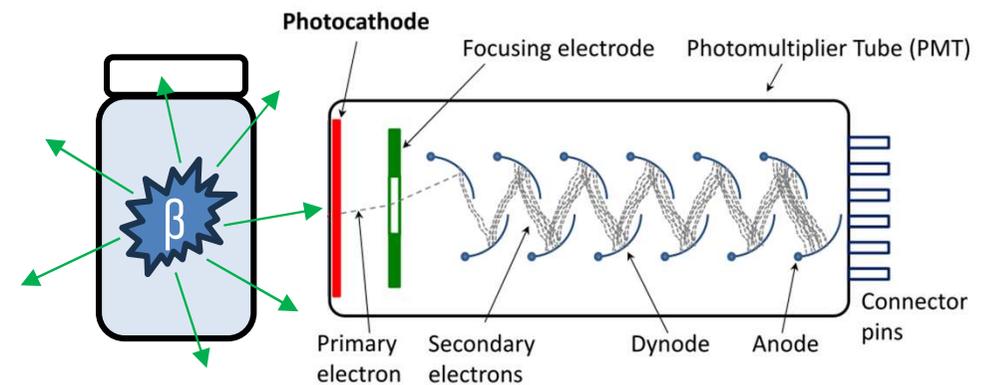
Acid dependency of k' for various ions at 23-25°C.
Sr Resin



Matériels et méthodes – Spectrométrie par scintillation liquide

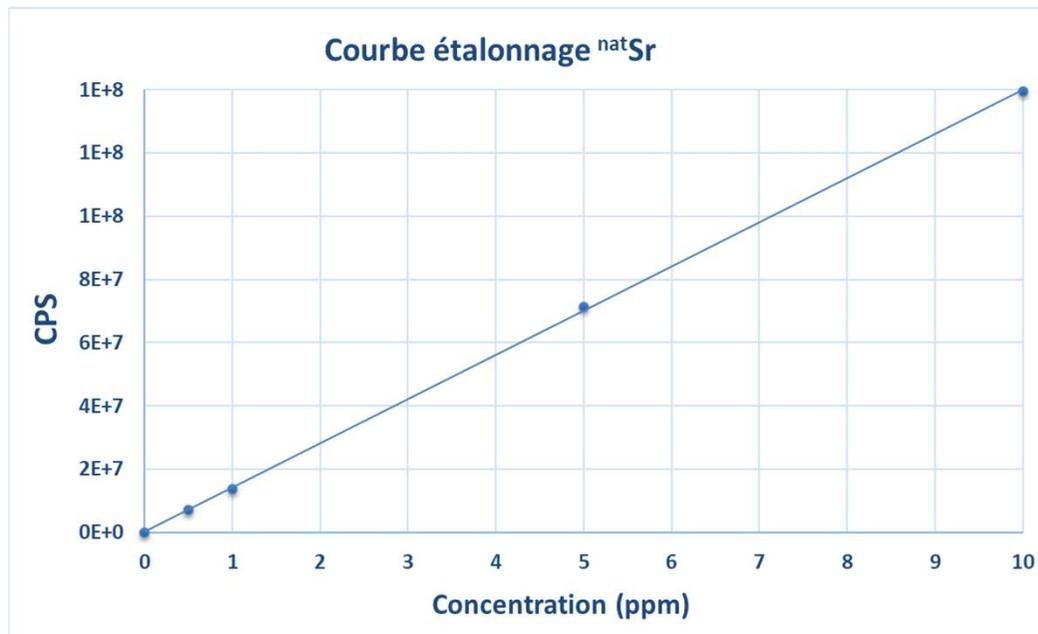
- Principe physique :
 1. Mélange échantillon / liquide scintillant
 2. Émission de photons lumineux
 3. Photomultiplicateur
 4. Électronique de comptage

→ Génération d'un spectre du nombre de coups en fonction de l'énergie



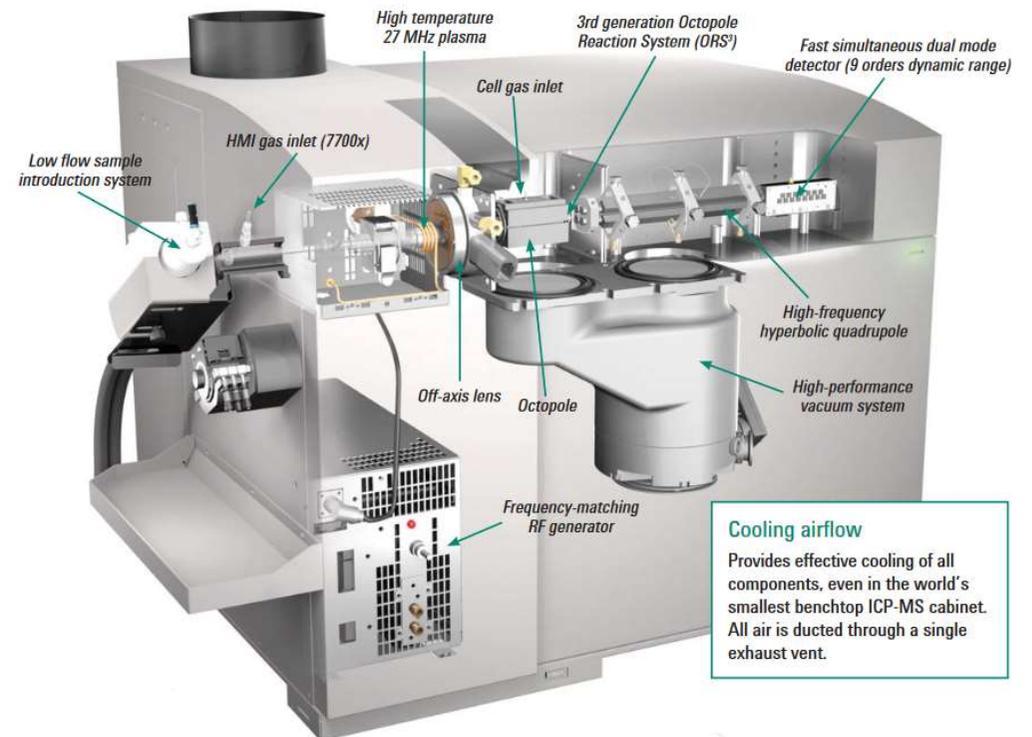
Matériels et méthodes – Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif

- Solutions étalons en Sr stable pour mesure ICP-MS :
 - 0, 0.5, 1, 5, 10 ppm (mg/L)
 - Calculer la concentration pour un nombre de coups mesuré

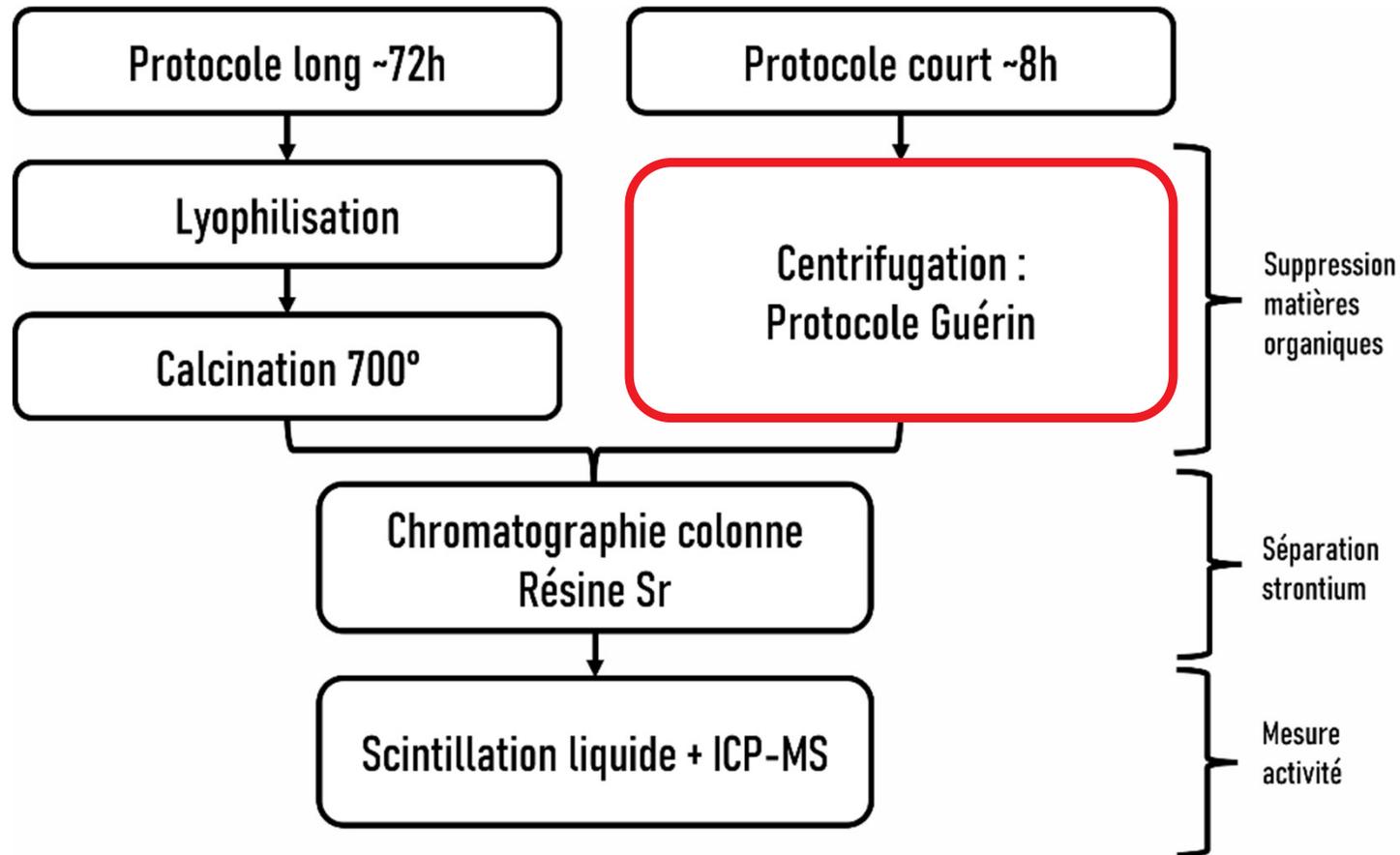


Matériels et méthodes – Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif

- Principe physique :
 1. Prélèvement de l'échantillon liquide
 2. Transformation sous forme d'aérosol
 3. Ionisation par le plasma
 4. Filtration des ions par une lentille
 5. Octopôle : séparation ions polyatomiques
 6. Quadripôle : tri en fonction de la masse
 7. Multiplicateur + électronique détection



Expériences et résultats – Protocole Court



Expériences et résultats – Méthode Maxwell 2008²

1. Mélanger lait, eau et Sr stable
2. Ajouter $1.25\text{M Ca}(\text{NO}_3)_2 + 3.2\text{M} (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
3. Ajouter NH_4OH + phénolphtaléine : $\text{pH} = 10$
4. Centrifuger 10 min à 3500 rpm
5. Dissolution précipitée dans 3M HNO_3
6. Centrifuger 10 min à 3500 rpm

→ Conservation du surnageant difficile car + dense que le précipité

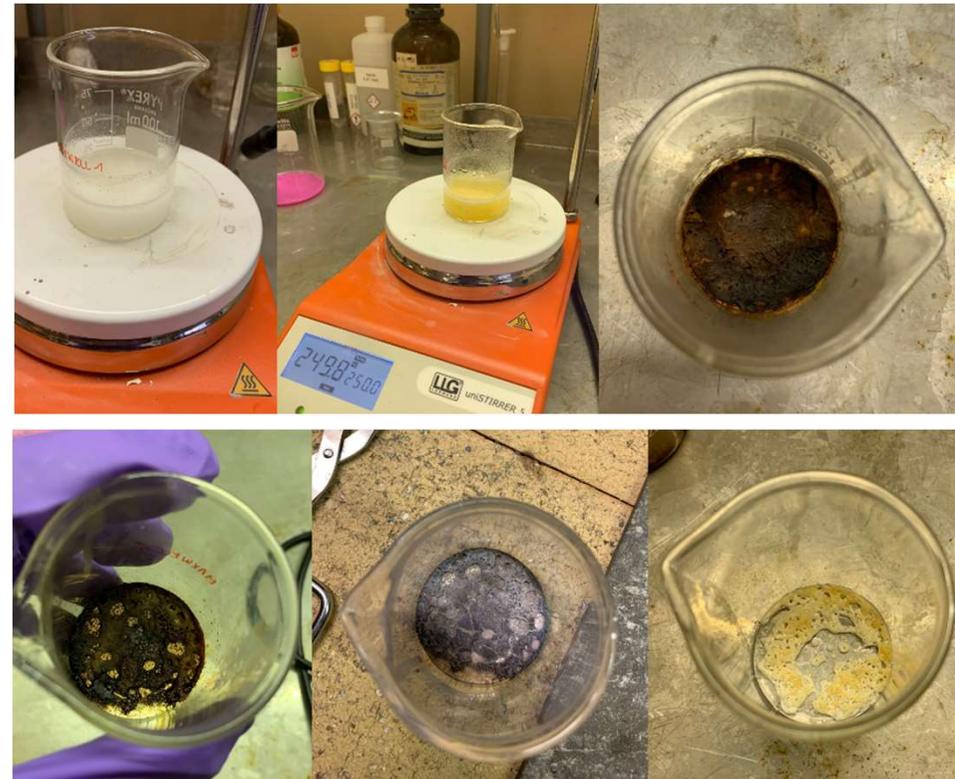


[2] S. L. Maxwell III,* B. K. Culligan, Rapid method for determination of radiostrontium in emergency milk samples, J. Radioanal. Nucl. Chem. ol. 279, No.3 (2009) 757–760.

Expériences et résultats – Méthode Maxwell 2008

1. Évaporation du surnageant
2. Calcination humide : 70% HNO_3 + 30% H_2O_2
3. Calcination au four à 550°C
4. Calcination humide : 70% HNO_3 + 30% H_2O_2

→ Calcination peu efficace et problèmes de radioprotection



Expériences et résultats – Protocole court : Guérin 2017³

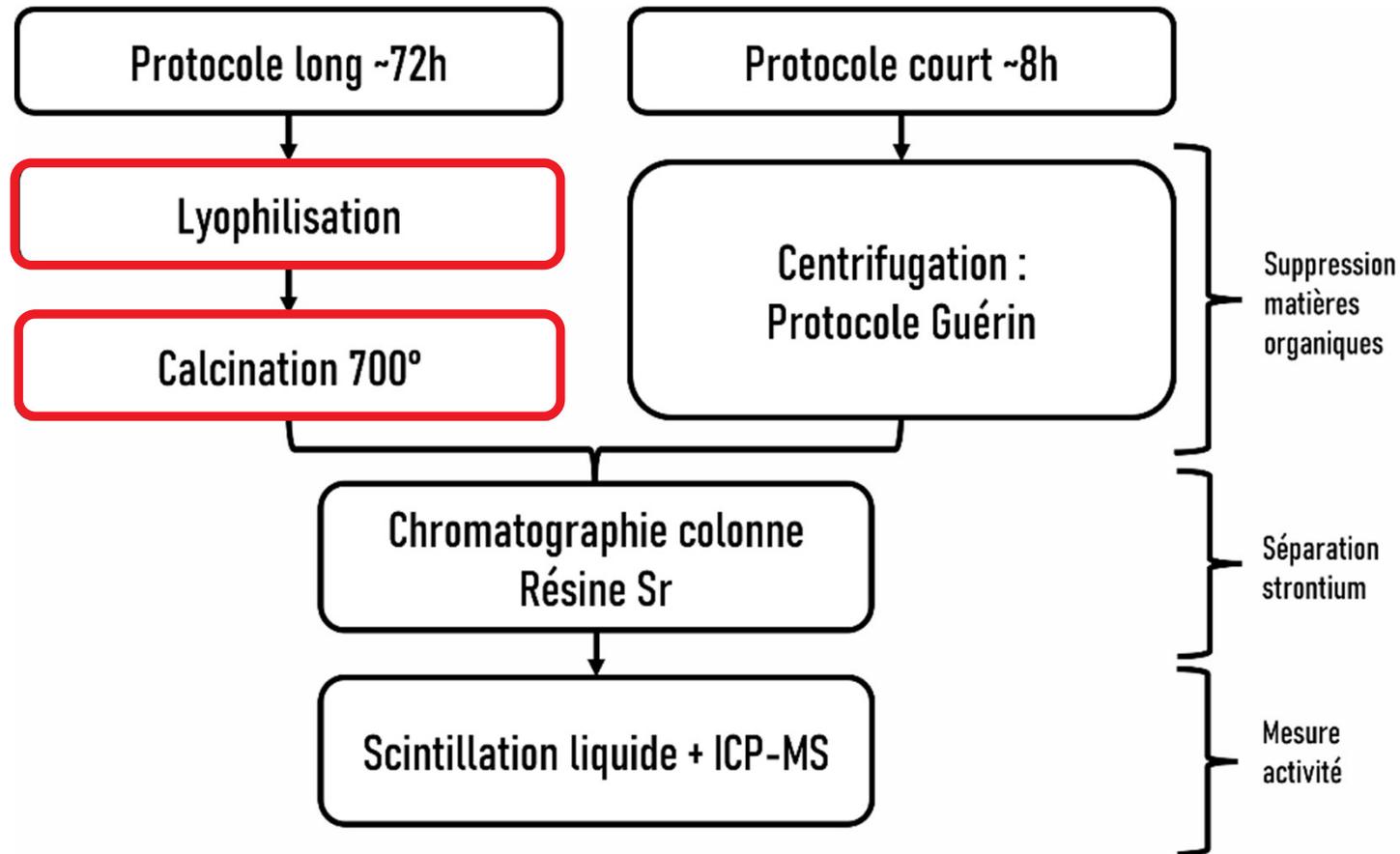
1. Mélanger lait et Sr stable
2. Ajouter 12M HCl + 50% m/v TCA
3. Centrifuger 10 min à 4000 rpm
4. Centrifuger 5 min à 4000 rpm
5. Ajouter 40% m/v NaOH +15% m/v Na₂CO₃ : pH = 12
6. Centrifuger 5 min à 4000 rpm

→ Dissolution du précipité dans 8M HNO₃



[3] Nicolas Guerin*, Remi Riopel, Ray Rao, Sheila Kramer-Tremblay, Xiongxin Dai . An improved method for the rapid determination of 90 Sr in cow's milk, Journal of environmental radioactivity, 175, 115-119.

Expériences et résultats – Protocole Long

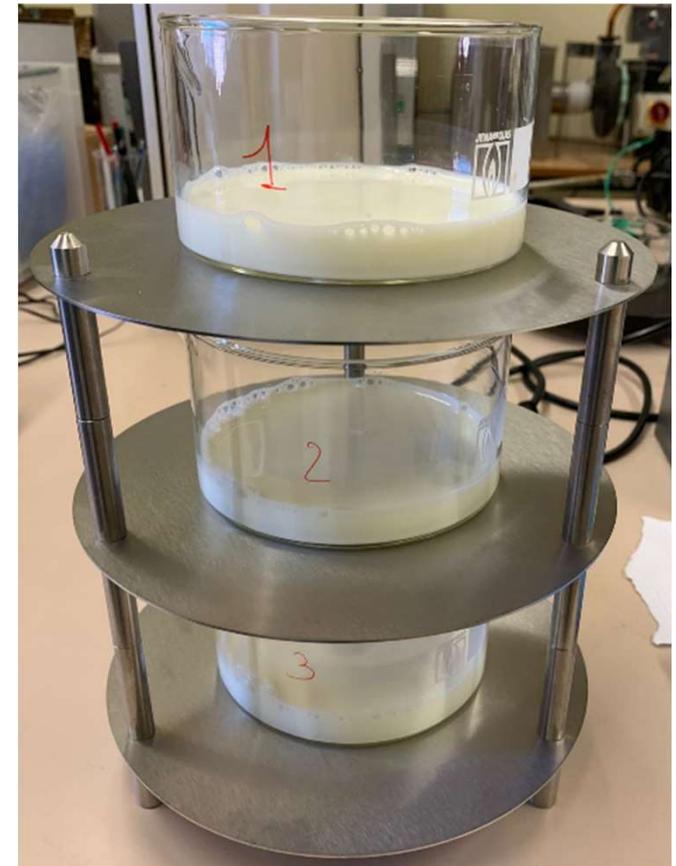
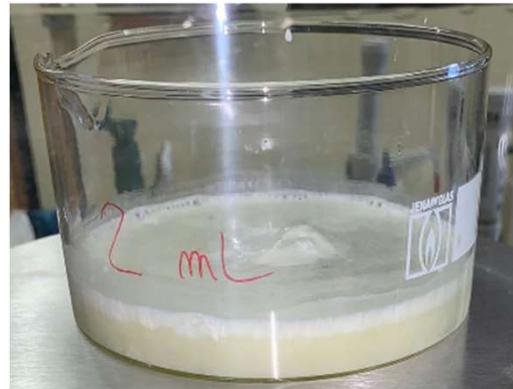
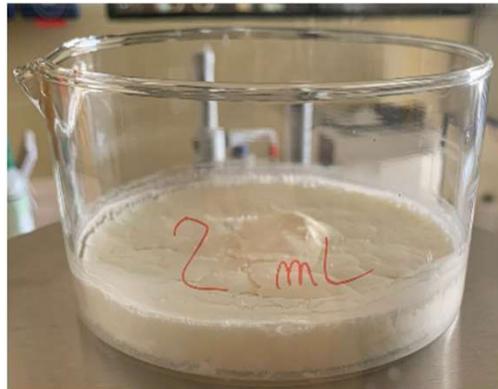


Expériences et résultats – Protocole Long

T=24h	Matière évaporée (%)				
	-40°C/-40°C	-40°C/-50°C	-40°C/-30°C	-20°C/-40°C	-20°C/-30°C
Échantillon 1	87.29%	86.85%	87.06%	87.33%	87.27%
Échantillon 2	86.58%	84.76%	86.53%	87.10%	87.17%
Échantillon 3	83.98%	81.63%	81.82%	86.29%	83.64%

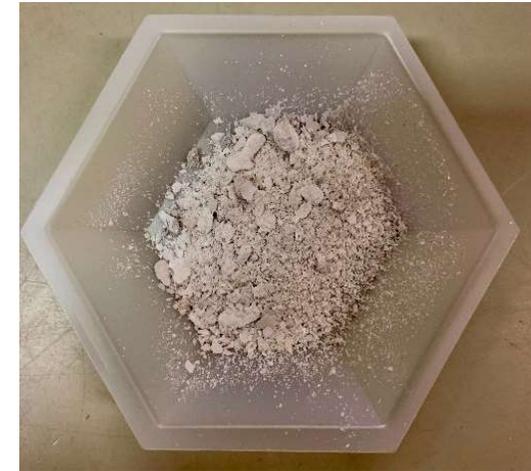
- Environ 12g de poudre pour 100 mL de lait

→ Configuration optimale : précongélation à -20°C et séchage à -40°C

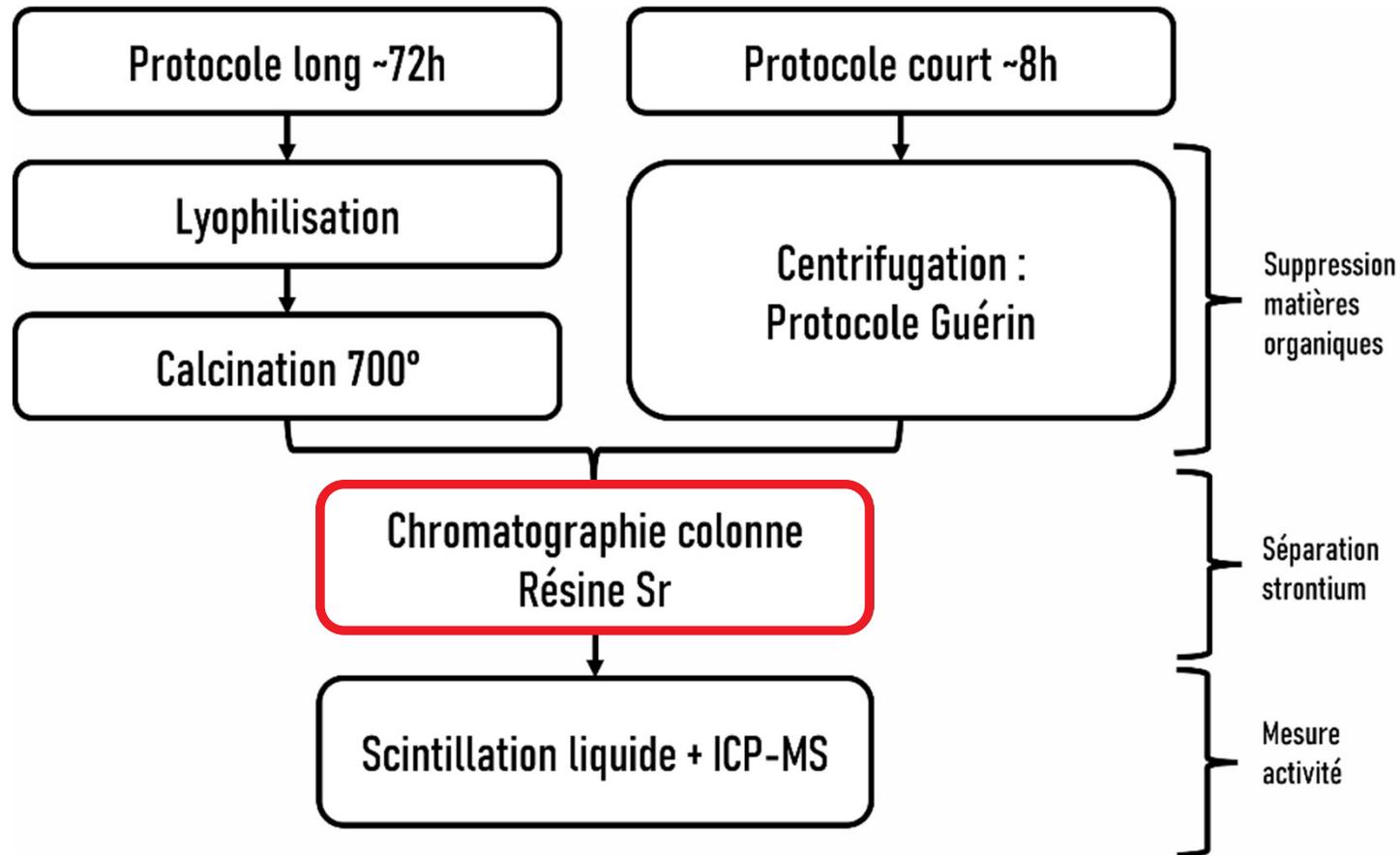


Expériences et résultats – Protocole Long

- Calcination à 550°C : cendres grisâtres
 - Bouche partiellement ou complètement la colonne
 - Calcination à 700°C : cendres blanches
 - Débit de la colonne inchangée
 - Calcination pendant la nuit : ≈ 16 h
 - Environ 0,6 g de cendres pour 12 g de poudre
- Dissolution des cendres dans 8M HNO_3



Expériences et résultats – Protocoles Long et Court

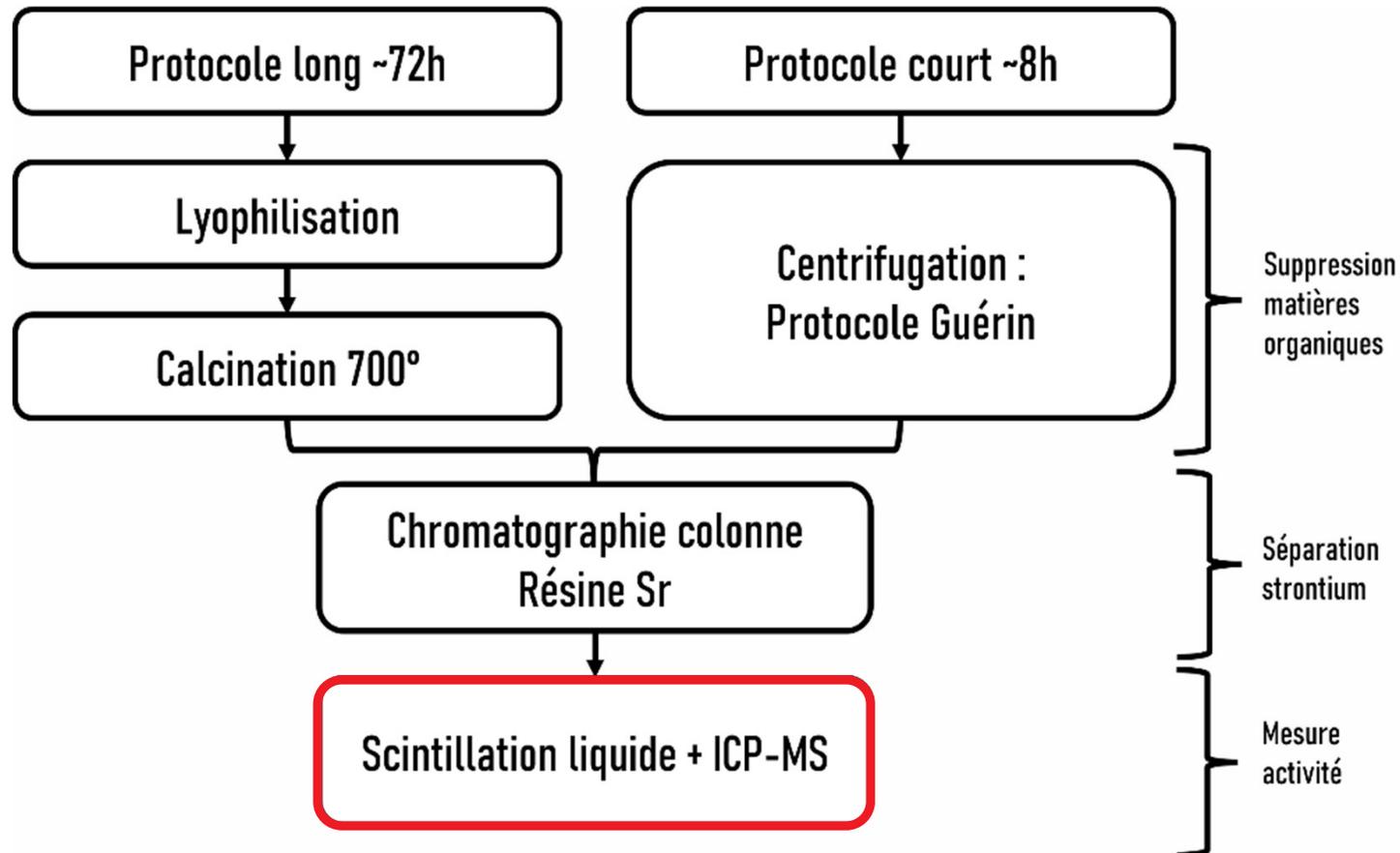


Expériences et résultats – Protocoles Long et Court

- Préconditionner la colonne avec 5 mL 8M HNO₃
 - Ajouter l'échantillon de Sr dissous
 - Rincer successivement avec :
 1. 15 mL 8M HNO₃
 2. 5 mL 3M HNO₃ - 0.05M acide oxalique
 3. 7 mL 8M HNO₃
 - Éluer le Sr avec 10 mL 0.05M HNO₃
- Noter l'heure exacte d'élution pour la croissance de l'⁹⁰Y



Expériences et résultats – Protocoles Long et Court



Expériences et résultats – Scintillation liquide et ICP-MS

Mesures d'activités par LSC :

- Créations d'échantillons références avec une activité de 0,9 Bq/ml
- Activité doublée après 20 j : croissance de l'⁹⁰Y

Mesures des rendements par ICP-MS :

- Protocole court (Guérin 2017) : 68 ± 2%
- Protocole long : 100 ± 2%

Échantillons	Activité totale moyenne (Bq/ml)		
	t=0	t=20j	t=30j
Références	0.44 ± 0.02	0.89 ± 0.03	0.88 ± 0.02

TABLE – Résultats obtenus en appliquant le protocole long

➔ Protocole long validé avec ⁹⁰Sr / Protocole court validé avec du Sr stable

Expériences et résultats – Protocole Long

- Calcul de l'activité prend en compte :
 - Le volume V de lait liquide dans le cristalliseur utilisé pour la lyophilisation.
 - L'efficacité η_p de transfert de la poudre du cristalliseur au bécher.
 - Le volume totale de l'éluent E à la fin de la chromatographie.
 - L'activité du flacon d'éluent A_E mesuré par la scintillation liquide.
 - Le pourcentage de volume prélevé P avant la chromatographie pour la mesure ICP-MS.
 - Le pourcentage de Sr S récupéré lors du passage dans la colonne de résine.

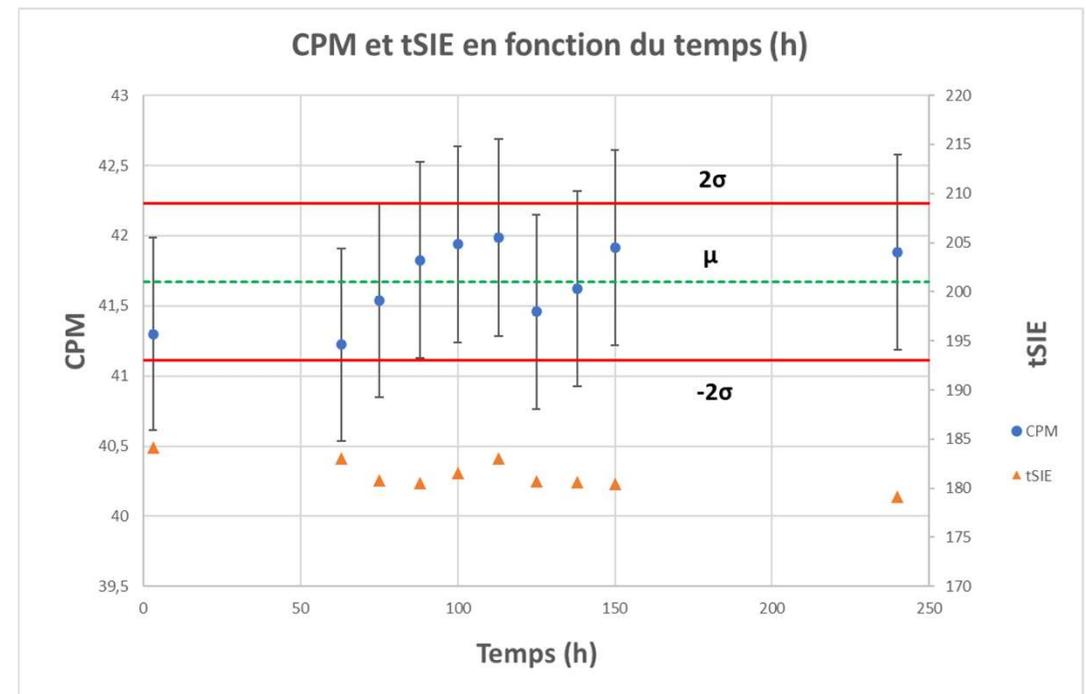
- Ajustement de l'activité A_E :
 - Selon la demi-vie de l' Y^{90}

$$A_E = \frac{A_{LCS}}{2 - e^{-\lambda t}}$$

$$A_{\text{lait}} = \frac{A_E \cdot E}{\eta_p \cdot V \cdot (1 - P) \cdot S}$$

Expériences et résultats – Mesure IC 2019

- Application du protocole long
- Activité similaire au bruit de fond
- Vérification croissance de l'activité
- Plusieurs hypothèses :
 - Activité inférieure limite détection
 - Concentration du Sr^{90} dans des résidus
 - Absorption du Sr^{90} par le plastique



Expériences et résultats - Protocoles Long et Court

- Rendement des protocoles :
 - Méthode Guérin 2017 : $68 \pm 2\%$
 - Colonne résine : $100 \pm 2\%$
- Mesure des facteurs de décontamination
 - Cohérent avec la théorie
 - Élimination du K^{40} et Pb^{210}

Élément	Facteur de décontamination
Na	617 ± 99
Mg	2721 ± 668
K	1369 ± 232
Ca	16 ± 4
Ba	46 ± 2
Pb	159 ± 59
Th	25 ± 8
Cl	46 ± 5
Zr	10 ± 1
Mo	106 ± 20

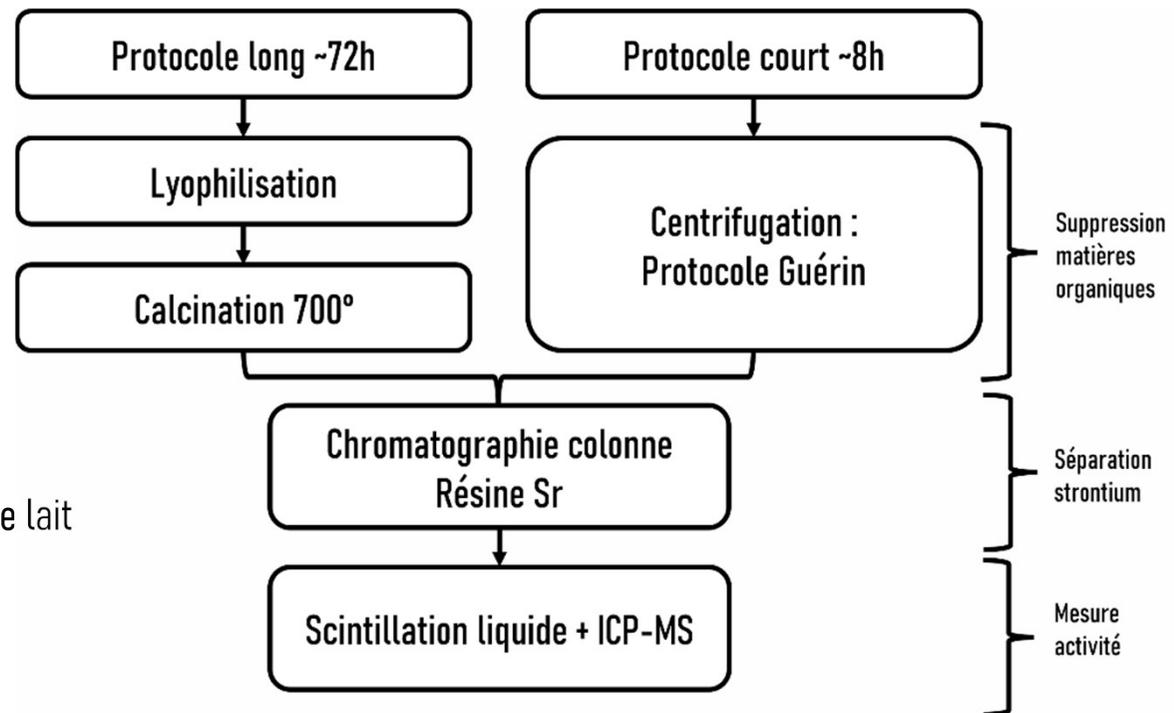
Conclusion et perspectives

- Expérimentation de 2 protocoles :

- Méthode Guérin 2017 ✓
- Protocole long ✓

- Améliorations possibles :

- Réduire la durée des protocoles
- Diminuer la limite de détection dans le lait



Merci pour votre attention !