



Journée Utilisateurs Triskem France 2014

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



*Commissariat
à l'Énergie Atomique et
aux énergies alternatives
CEA Saclay
DPC/SEARS/LASE
Laboratoire d'Analyse
en Soutien aux Exploitants*

DÉTERMINATION DU ZIRCONIUM ET
DE L'URANIUM À L'ÉTAT DE TRACE
DANS DES EAUX INTERSTITIELLES
PAR ICP-MS Q
APRÈS PRÉ-CONCENTRATION
SUR RÉSINES TRU[®] ET DGA[®]

Céline | Gautier

20 MAI 2014

- ✓ Contexte de l'étude
- ✓ Problématiques
 - ↳ Composition des lixiviats
 - ↳ Méthodologie d'analyse / Synoptique envisagé
- ✓ Résultats et discussion
 - ↳ Chimie en solution / Spéciation
 - ↳ Méthodes de pré-concentration
 - ↳ Validation de méthodes
- ✓ Conclusions et perspectives

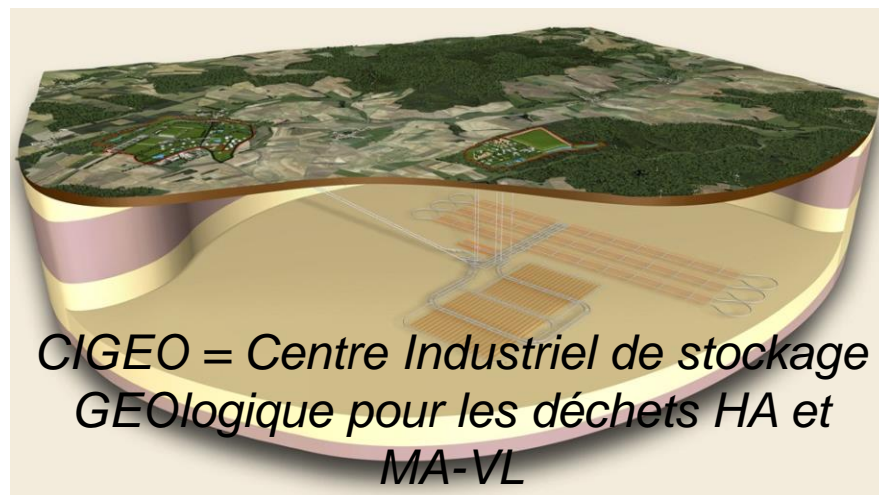
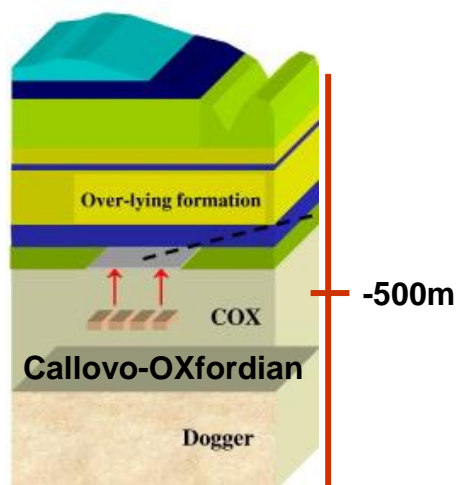
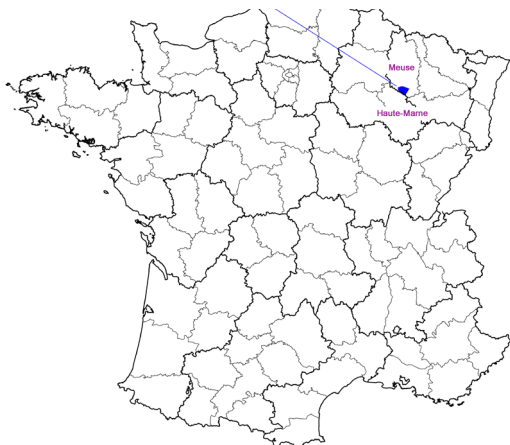
CONTEXTE DE L'ÉTUDE

Devenir des combustibles métalliques UZr usés en France

■ Combustibles usés UZr

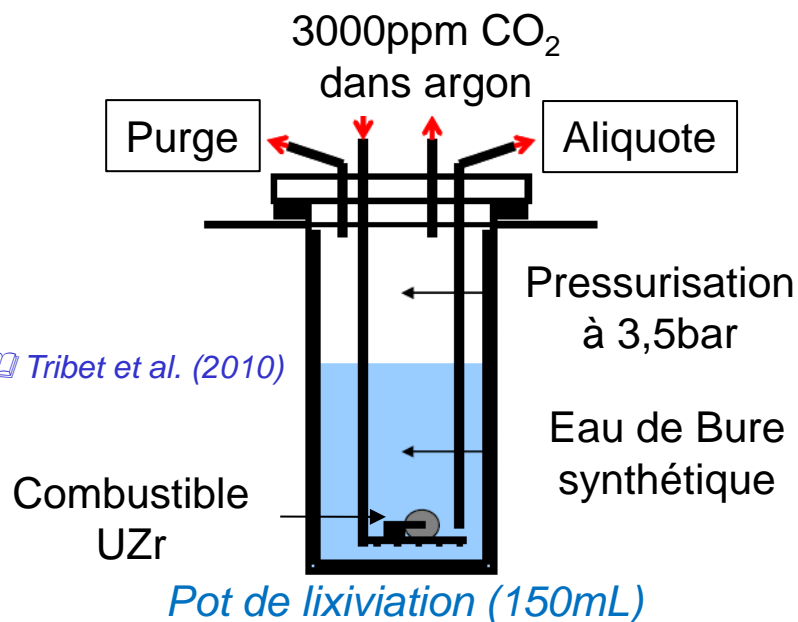
- Combustibles incompatibles avec le procédé de retraitement actuel mis en œuvre à l'usine AREVA NC de La Hague
- Une option envisagée entre 2009 et 2011 pour leur gestion à long terme en France ⇒ Stockage géologique profond en l'état dans le site CIGEO
 - ❖ Question posée vis-à-vis de la sûreté du stockage : que se passe-t-il en cas de contact entre l'eau interstitielle du site de Bure (Callovo-Oxfordien) et le combustible UZr ?

Site favorable
à l'implantation de CIGEO



Devenir des combustibles métalliques UZr en France

- Nécessité d'établir un modèle opérationnel (MOP) de relâchement des radionucléides (^{235}U , ^{93}Zr) par les combustibles usés UZr dans les conditions de stockage « milieu eau de Bure »
- Nécessité de valider le caractère enveloppe du modèle MOP par des expériences de lixiviation dans les conditions représentatives de l'eau interstitielle du site de stockage de Bure



Synoptique envisagé

1/ Expériences de lixiviation en cellule blindée au CEA : 9 prélèvements (1-2mL) pendant un an

2/ Transfert des échantillons (~2 semaines) et analyses des lixiviats au LASE



⇒ **Détermination du ^{93}Zr et de l' ^{235}U relâchés dans les lixiviats**

**PROBLEMATIQUES LIÉES
AUX CONDITIONS CHIMIQUES
DE L'EAU DE BURE**

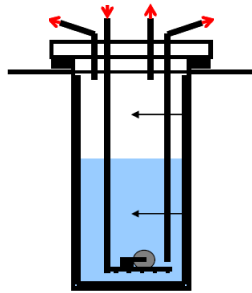
PROBLEMATIQUES LIÉES AUX CONDITIONS CHIMIQUES DE L'EAU DE BURE

Composition théorique des lixiviats basée sur les limites de solubilité du Zr et de l'U

	Elément	Concentration (mol/L)	Concentration (mg/L)
Eau de Bure	Na	44×10^{-3}	1×10^3
	Ca	9×10^{-3}	4×10^2
	Mg	6×10^{-3}	1×10^2
	K	10^{-3}	4×10^1
	Cl	41×10^{-3}	2×10^3
	SO ₄ ²⁻	17×10^{-3}	2×10^3
	HCO ₃ ⁻	10^{-3}	9×10^1
Eléments d'intérêt	Zr	$3 \times 10^{-6} - 10^{-11}$	$3 \times 10^{-1} - 9 \times 10^{-7}$
	U	10^{-9}	3×10^{-4}

- Concentrations élevées en alcalins et alcalino-terreux dans l'eau de Bure
- Zr et U à l'état de trace ⇒ **mesures par ICP-MS Q**

Synoptique envisagé



Expériences de lixiviation en cellule blindée

9 prélèvements pendant un an



1 mL de lixiviat

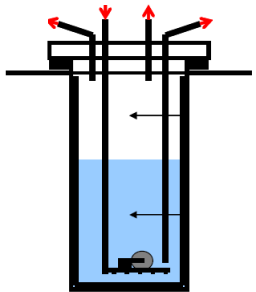
Transfert des échantillons

Dilution d'un facteur 100 pour limiter les effets de matrice (interférences spectrales et non-spectrales) \Rightarrow Augmentation de la LDD incompatible avec nos exigences en terme de sensibilité



Mesures ^{93}Zr et ^{235}U par ICP-MS Q

Synoptique envisagé



Expériences de lixiviation en cellule blindée

9 prélèvements pendant un an



1 mL de lixiviat

Transfert des échantillons



Traceurs
 $^{96}\text{Zr}+$
 ^{233}U

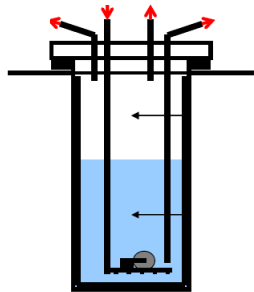
Méthode de pré-concentration basée sur la chromatographie d'extraction

Elimination des alcalins et des alcalino-terreux de la matrice "eau de Bure" et concentration simultanée du Zr et de l'U dans des fractions pures avant les analyses par ICP-MS Q \Rightarrow résines TRU[®] et DGA[®]



Mesures par Q ICP-MS :
 ^{93}Zr , ^{96}Zr , ^{233}U et ^{235}U

Synoptique envisagé



Expériences de lixiviation en cellule blindée

9 prélèvements pendant un an



1 mL de lixiviat

Stabilité du Zr et U ?

Transfert des échantillons



Traceurs
 $^{96}\text{Zr}+$
 ^{233}U

Méthode de pré-concentration basée sur la chromatographie d'extraction

Elimination des alcalins et des alcalino-terreux de la matrice "eau de Bure" et concentration simultanée du Zr et de l'U dans des fractions pures avant les analyses par ICP-MS Q \Rightarrow résines TRU[®] et DGA[®]



Mesures par Q ICP-MS :
 ^{93}Zr , ^{96}Zr , ^{233}U et ^{235}U

RÉSULTATS ET DISCUSSION

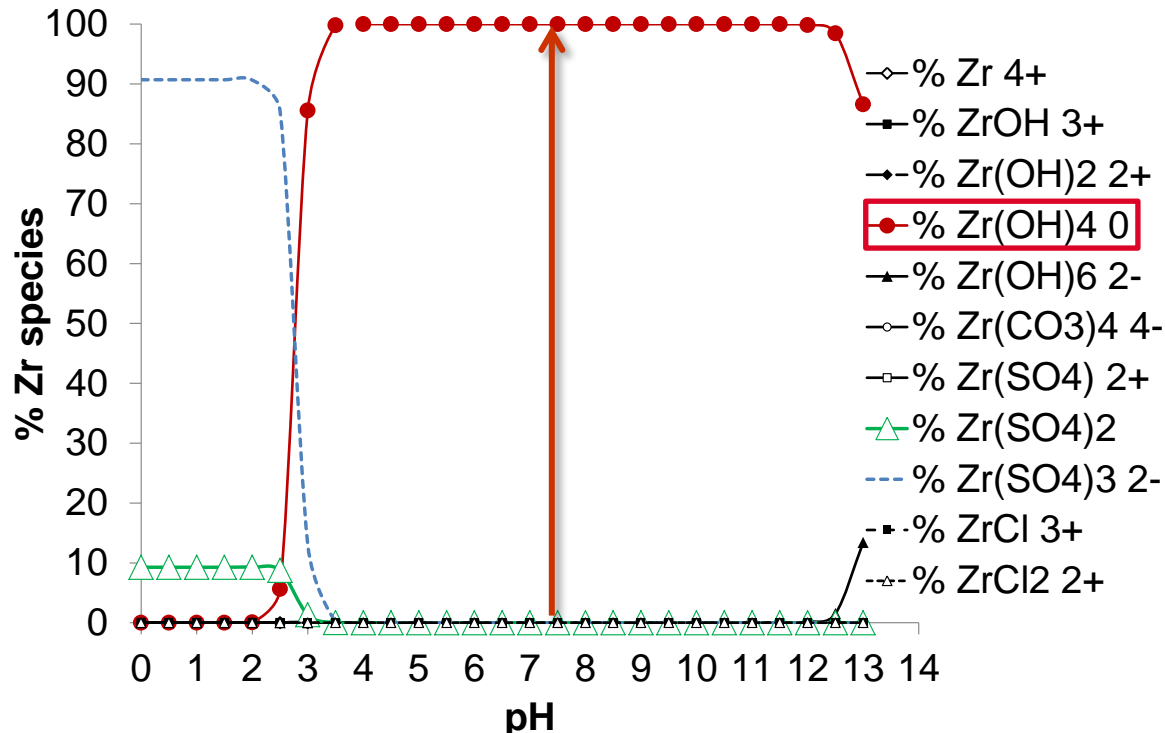
1. ÉTUDES DE SPÉCIATION

2. MÉTHODES DE PRÉ- CONCENTRATION

3. VALIDATION DE MÉTHODES

1. Spéciation du Zr et de l'U dans l'eau de Bure : calculs théoriques à partir de la base de données de l'OECD

- L'U(VI) est stabilisé sous forme $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (📖 Robit (2005))
- La chimie du Zr(IV) est complexe \Rightarrow le Zr a tendance à s'hydrolyser, à former des colloïdes voire à polymériser (📖 Davydov et al. (2006))



\Rightarrow **Prédominance** du complexe $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{aq})$ en milieu « eau de Bure » (pH=7.4)

\Rightarrow **Potentielle instabilité** du Zr(IV) en solution \Rightarrow diminution de la concentration [Zr] entre le prélèvement et l'analyse au LASE \Rightarrow biais sur les mesures

Diagramme de spéciation théorique du Zr(IV) dans le milieu « eau de Bure » ([Zr]=15µg/L, I=0M et T=25°C)

1. Spéciation du Zr et de l'U dans l'eau de Bure : études théoriques

- Stabilisation du Zr(IV) en solution par ajout d'un agent complexant
 - Ajout d' $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ compatible avec le milieu « eau de Bure » : pas de précipitation de CaF_2

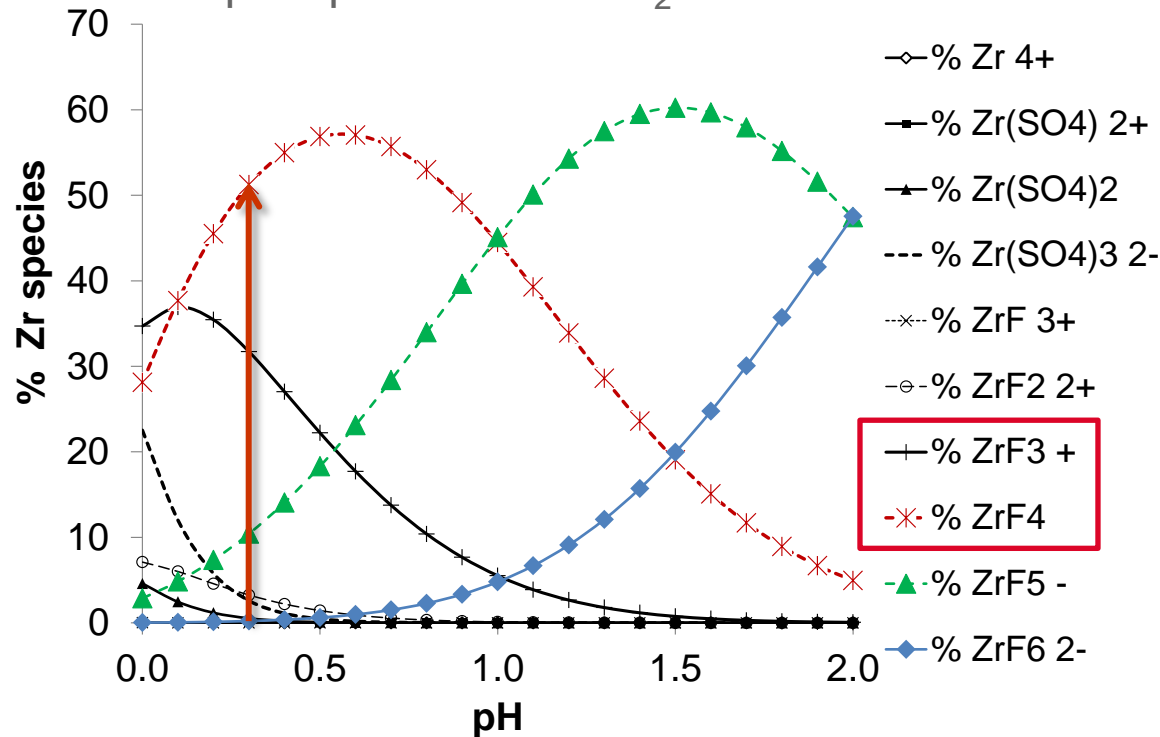


Diagramme de spéciation théorique de Zr(IV) dans le milieu « eau de Bure » ajusté à HNO_3 0,5M + HF 0,005M ($[\text{Zr}] = 15 \mu\text{g/L}$, $I = 0\text{M}$ et $T = 25^\circ\text{C}$)

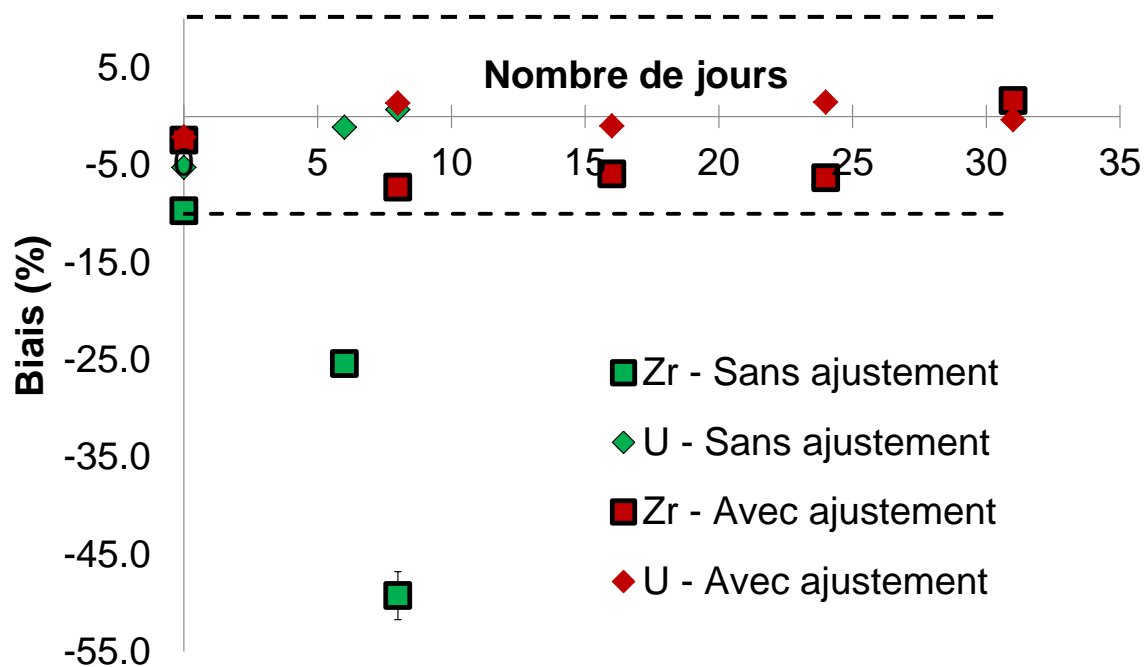
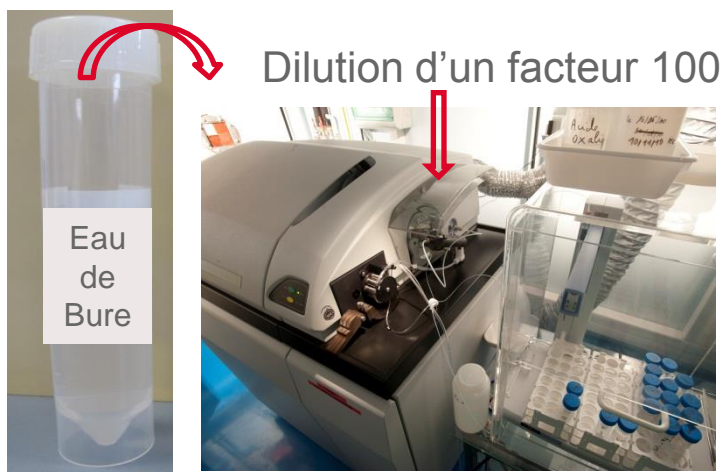
⇒ **Prédominance des espèces ZrF_4 et ZrF_3^+ dans le milieu « eau de Bure » ajusté à HNO_3 0,5M + HF 0,005M (pH=0,3)**

⇒ **Stabilisation du Zr(IV) en solution**

⇒ **Nécessité de compléter les études théoriques par des études expérimentales**

1. Spéciation du Zr et de l'U dans l'eau de Bure : études expérimentales

- Evolution de la concentration dans le temps dans les conditions chimiques des eaux interstitielles du site de Bure avec ou sans ajustement à HNO_3 0,5M + HF 0,005M (Concentration de 15 $\mu\text{g/L}$ en Zr et U)



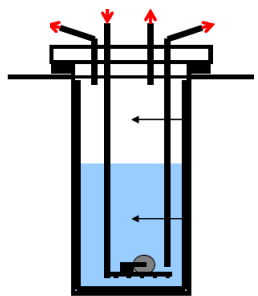
Eau de Bure
dopée
+ Zr 15 $\mu\text{g/L}$
+ U 15 $\mu\text{g/L}$

ICP-MS Q
(Elan DRCE
Perkin-Elmer)

⇒ Adéquation des études de spéciation théoriques et expérimentales

⇒ Stabilisation du Zr en milieu « eau de Bure » ajusté à HNO_3 0,5M + HF 0,005M pendant un laps de temps d'un mois

Synoptique envisagé



9 prélèvements
pendant un an



Transfert des
échantillons



Traceurs
 $^{96}\text{Zr}+$
 ^{233}U

Expériences de lixiviation
en cellule blindée

1 mL HNO_3 0,1M + HF 0,01M
+ 1 mL de lixiviat

Méthode de pré-concentration
basée sur la chromatographie
d'extraction

Elimination des alcalins et des alcalino-terreux de la matrice "eau de Bure" et concentration simultanée du Zr et de l'U dans des fractions pures avant les analyses par ICP-MS Q \Rightarrow résines TRU[®] et DGA[®]



Mesures par Q ICP-MS :
 ^{93}Zr , ^{96}Zr , ^{233}U et ^{235}U

RÉSULTATS ET DISCUSSION

1. ÉTUDES DE SPÉCIATION

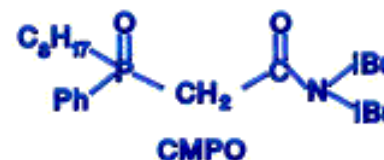
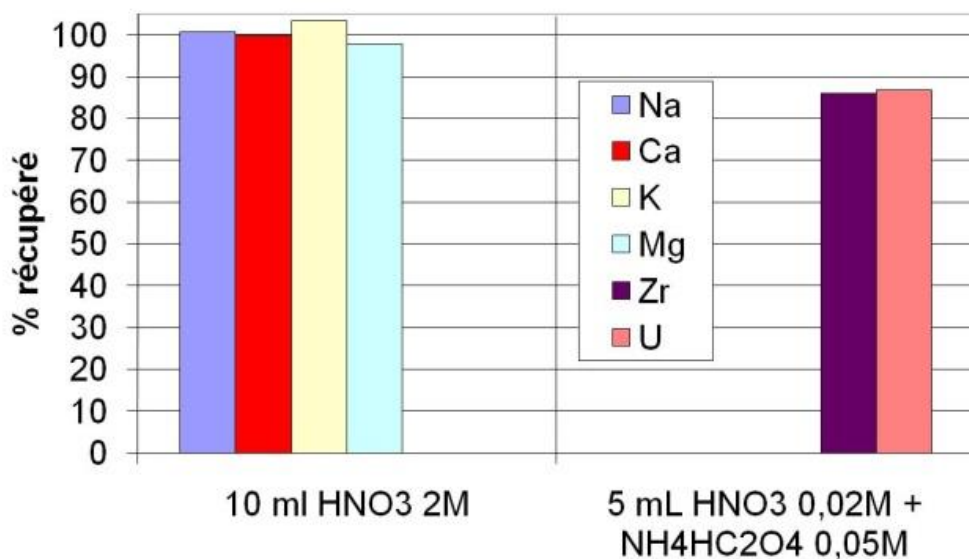
2. MÉTHODES DE PRÉ-
CONCENTRATION : TRU ET DGA

3. VALIDATION DE MÉTHODES

2. Méthodes de pré-concentration

Méthode basée sur la **résine TRU[®]** : adaptation des travaux de Quidelleur et al. dédiés à la pré-concentration des lanthanides, du Pu et de l'U dans des combustibles nucléaires contenus dans des boîtiers inox

- Développement sur des solutions non radioactives et détermination des rendements de récupération par ICP-AES
- Utilisation de colonnes pré-conditionnées de 2mL (100-150µm)



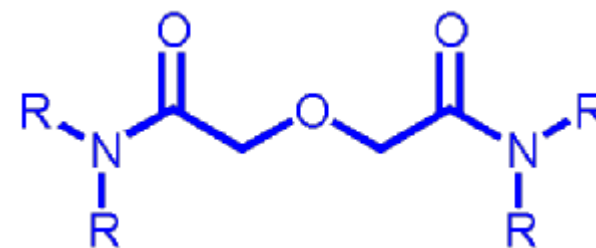
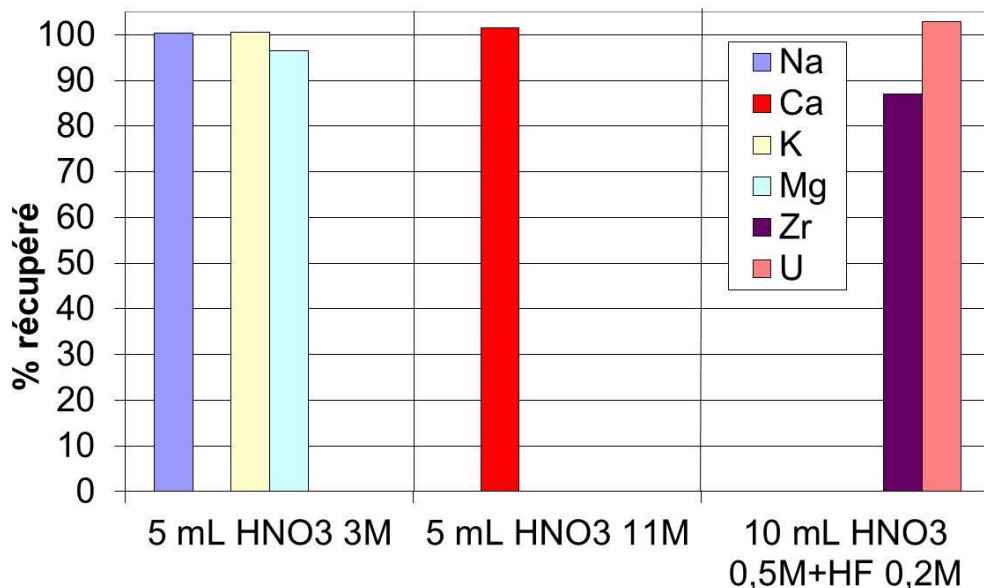
Extractant : octylphenyl-N,N-diisobutyl carbamoylphosphine oxide (CMPO) dissous dans du tri-butylphosphate (TBP)

Quidelleur et al. (2009)

- ⇒ **Elimination de la matrice “eau de Bure” en milieu HNO₃ 2M**
- ⇒ **Elution quasi quantitative de Zr et U en milieu HNO₃ + NH₄(HC₂O₄)**

2. Méthodes de pré-concentration

- Méthode basée sur la **résine DGA**[®] : adaptation des travaux de Pourmand et al. dédiés à l'analyse de matrices géologiques
 - Préparation au laboratoire de colonnes remplies avec 0,8mL de résine DGA Normale (50-100µm, hauteur de phase = 2 cm)



Extractant : N,N,N',N'-tetra-n-octyldiglycolamide (DGA)

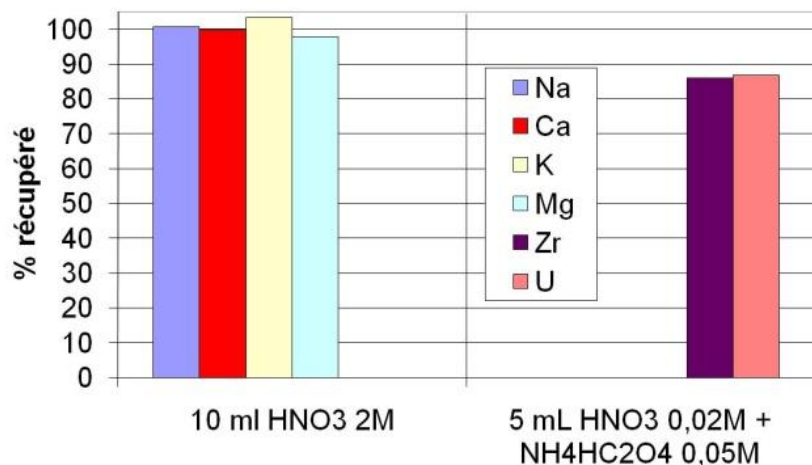
Pourmand et al. (2010)

- ⇒ **Elimination de la matrice « eau de Bure » en milieu HNO₃ 3M et 11M**
- ⇒ **Elution quasi quantitative de Zr et U en milieu HNO₃ + HF**

2. Méthodes de pré-concentration

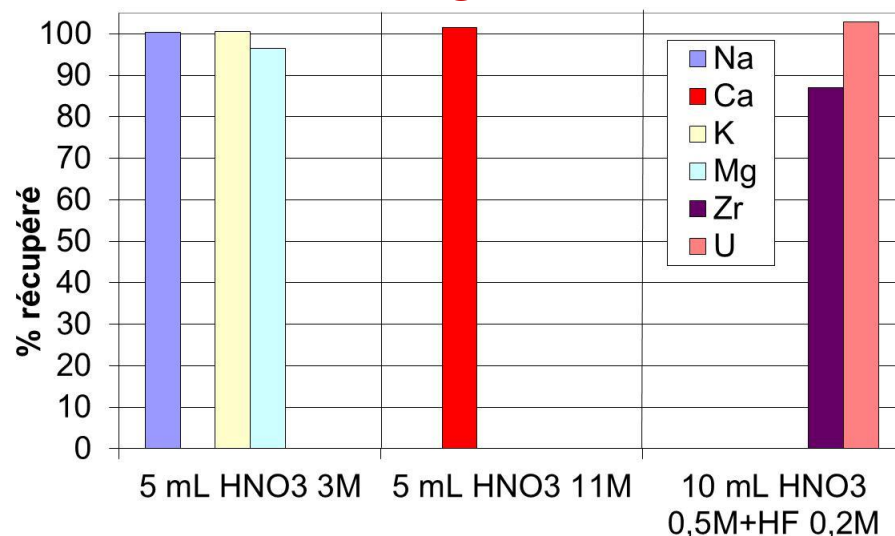
- Optimisation de 2 méthodes de pré-concentration sur résines TRU et DGA

TRU®



Dilution d'un facteur 2 du milieu obtenu après préconcentration pour analyse ICP-MS

DGA®



Evaporation à sec du milieu obtenu après préconcentration et reprise en milieu HNO₃/HF (0,5M/0,005M) pour analyse ICP-MS

- ⇒ Résultats similaires : volumes d'élution, rendements de récupération
- ⇒ Nécessité de valider les méthodes : LDQs, fonctions d'étalonnage, rendements de récupération

RÉSULTATS ET DISCUSSION

1. ÉTUDES DE SPÉCIATION

2. MÉTHODES DE PRÉ-
CONCENTRATION

3. VALIDATION DE MÉTHODES

Qualité de l'eau

**Protocole d'évaluation initiale
des performances d'une méthode
dans un laboratoire**
E : Water quality — Protocol for the initial method performance assessment
in a laboratory

3. Validation de méthodes

■ Application de la norme NF T90-210

⇒ Validation des 2 méthodes à partir de traceurs enrichis en ^{96}Zr , ^{235}U et ^{233}U

■ Plan B : méthode pour s'assurer qu'une LDQ est acceptable

⇒ détermination d'une LDQ expérimentale plus réaliste qu'une LDQ calculée

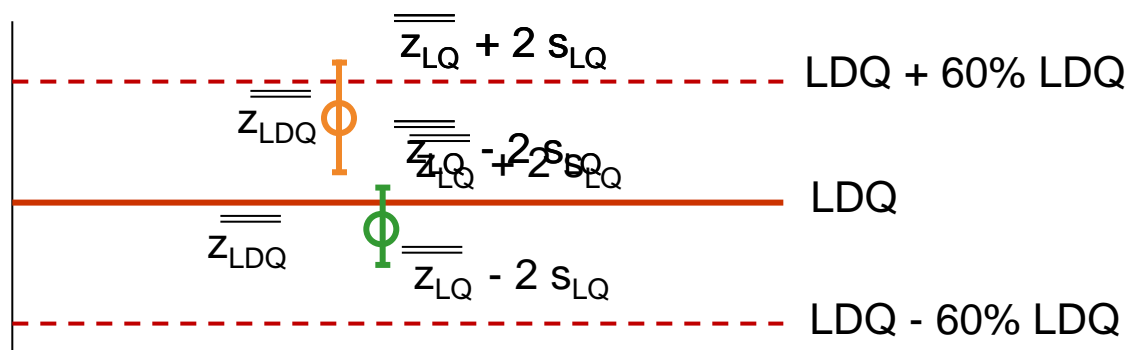
- ❖ Pré-supposer une LDQ pour ^{96}Zr et ^{235}U : 0,008 $\mu\text{g/L}$ après séparation
- ❖ Doper un échantillon avec les LDQs pré-supposées en ^{96}Zr et ^{235}U
- ❖ Répéter les séparations dans des conditions de fidélité intermédiaire

Série	Séparation	
Jour 1	n°1	n°2
Jour 2	n°3	n°4
Jour 3	n°5	n°6



\bar{z}_{LDQ} : LDQ moyenne calculée

s_{LQ} : écart-type calculé

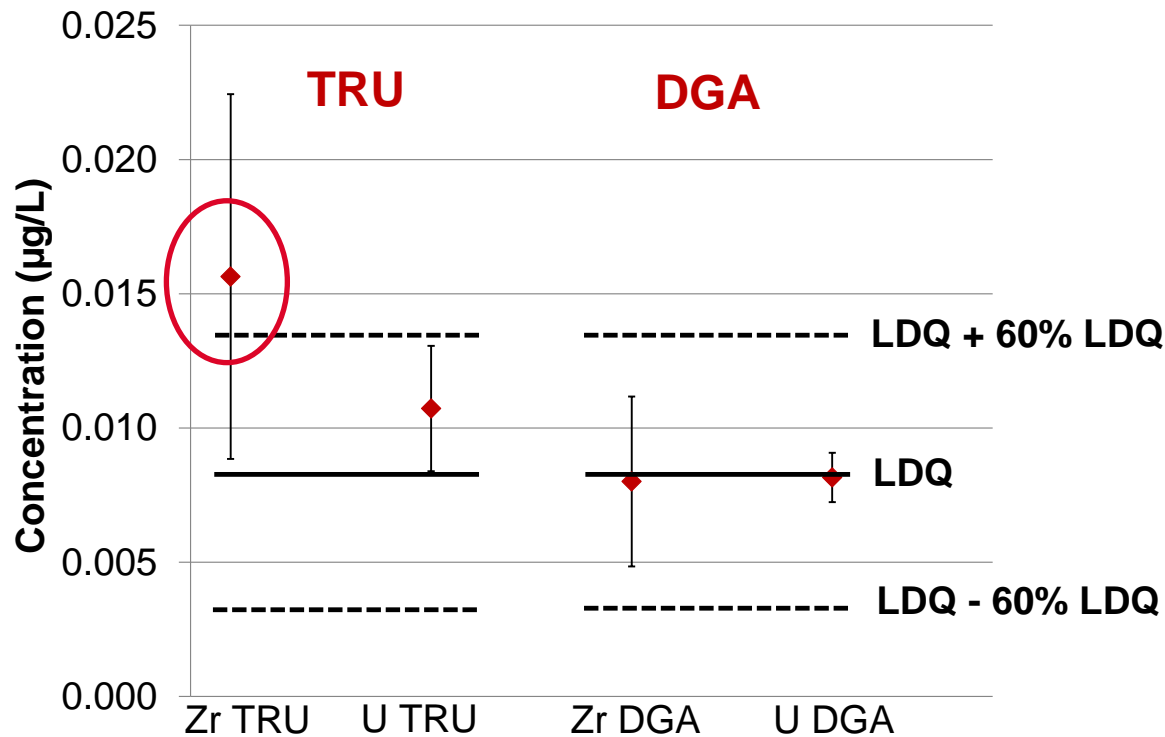


LDQ pré-supposée non vérifiée ⇒ méthode non validée

LDQ pré-supposée vérifiée ⇒ méthode validée

3. Validation de méthodes

- Application de la norme NF T90-210
 - Plan B : étude des LDQ pré-supposées



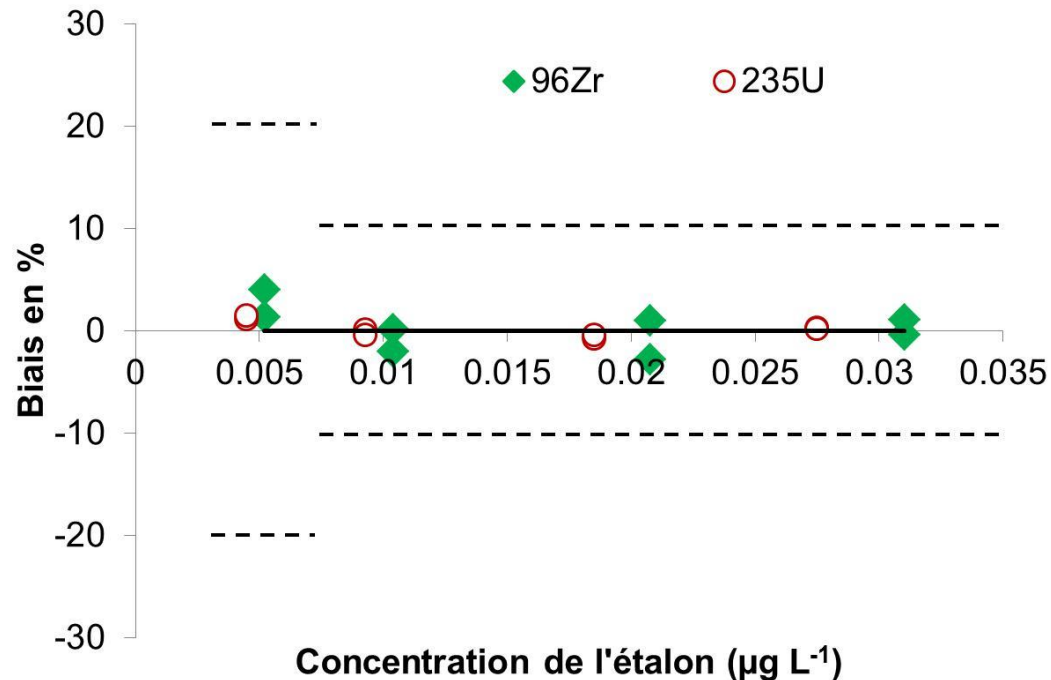
- ⇒ LQ pré-supposées vérifiées uniquement pour la résine DGA : 0,008 µg/L
- ⇒ Choix de la résine la plus adaptée : DGA

3. Validation de méthodes

■ Application de la norme NF T90-210

■ Plan A : méthode pour vérifier si une fonction d'étalonnage est acceptable

⇒ Comparaison des biais observés pour chaque étalon avec des écarts maximums acceptables (20% pour le 1^{er} étalon et 10% pour les autres)



⇒ Les fonctions d'étalonnage sont validées pour le Zr et l'U dans le milieu HNO₃/HF (0,5M/0,005M) obtenu après séparation sur résine DGA

3. Validation de méthodes

- Application de la norme NF T90-210
 - **Plan C** : méthode pour vérifier si un rendement de récupération est acceptable par rapport à un biais maximum de 10% autour d'une valeur de 100%

Isotope	^{96}Zr	^{235}U	^{233}U
Masse ajoutée (ng)	0,09	0,09	1,1
Nombre de séries	3	3	3
Nombre de répétitions par série	2	2	2
Rendement de récupération moyen (%)	91	93	95
Ecart-type de fidélité intermédiaire (%)	19	6	7
Biais par rapport à un rendement de 100%	9	7	6
Rendement acceptable	oui	oui	oui

- ⇒ **Le rendement de récupération moyen de 100% est acceptable pour tous les isotopes étudiés**
- ⇒ **Le traceur ^{233}U n'est pas nécessaire**

3. Validation de méthodes

La méthode de pré-concentration basée sur la résine DGA est validée selon la norme NF T90-210

- Comparaison des LDQ obtenues avec et sans séparation pour les lixiviats

	LDQ Zr (µg/L)	LDQ U (µg/L)
Sans pré-concentration sur résine DGA = dilution d'un facteur 100	1,8	0,6
Avec pré-concentration sur résine DGA	0,08	0,08

⇒ **Amélioration de la sensibilité d'un facteur 10 à 20 en appliquant la méthode de pré-concentration basée sur la résine DGA**


CONCLUSIONS

ET

PERSPECTIVES

Détermination du Zr et de l'U à l'état de trace dans un milieu « eau de Bure » par ICP-MS Q après pré-concentration sur résines TRU et DGA

- Importance des études de spéciation théoriques et expérimentales pour garantir la stabilité du Zr et de l'U en solution avant toute analyse
- Optimisation de 2 méthodes de pré-concentration sur résines TRU et DGA
- Validation de la méthode la plus appropriée selon la norme NF T90-210 et amélioration des LDQ pour la détermination du Zr et de l'U à l'état de trace
- MAIS, le scénario de référence pour les combustibles UZr du CEA n'est plus leur stockage dans CIGEO ⇒ expériences de lixiviation repoussées
- Applications de l'étude pour l'analyse de radionucléides à l'état de trace dans des matrices chargées

 C. Gautier, M. Coppo, C. Caussignac, I. Laszak, P. Fichet and F. Goutelard, “Zr and U determination at trace level in simulated deep groundwater by Q ICP-MS using extraction chromatography”, *Talanta*, Volume 100 (2013) 1-7



C. Gautier,
M. Coppo, C. Caussignac,
I. Laszak, P. Fichet,
F. Goutelard

Laboratoire d'Analyse en Soutien aux Exploitants
DEN/DANS/DPC/SEARS/LASE
Commissariat à l'énergie atomique
et aux énergies alternatives
Bâtiment 459, PC171, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex,
FRANCE
celine.gautier@cea.fr

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
T. +33 (0)1 69 08 18 35 | F. +33 (0)1 69 08 43 23

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

Direction de l'énergie nucléaire
Département de physico-chimie
Service d'études analytiques et de
réactivité des surfaces
Laboratoire d'analyse en soutien aux
exploitants