

**EUR 3480 f**

Vol. I

COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE - EURATOM

**METHODES ANALYTIQUES MISES AU POINT  
DANS LE CADRE DE LA RECUPERATION  
DES PRODUITS DE FISSION**

Première partie : Analyse de solutions de produits de fission

par

P. AZOEUF, A. GUILLON et J. LEFEVRE  
(C.E.A.)

**LIBRARY**

1967



Rapport établi par le C.E.A. - Commissariat à l'Energie Atomique  
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, France

Département des Radioéléments

Contrat Euratom N° 025-62-10 RISF

## AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission de la Communauté Européenne de l'Energie Atomique (EURATOM).

Il est précisé que la Commission d'EURATOM, ses contractants, ou toute personne agissant en leur nom :

ne garantissent pas l'exactitude ou le caractère complet des informations contenues dans ce document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconque décrits dans le présent document ne porte pas atteinte à des droits privatifs ;

n'assument aucune responsabilité pour les dommages qui pourraient résulter de l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou procédés décrits dans le présent document.

Ce rapport est vendu dans les bureaux de vente indiqués en 4<sup>e</sup> page de couverture

au prix de FF 12,50	FB 125.—	DM 10,—	Lit. 1.560	Fl. 9,—
---------------------	----------	---------	------------	---------

**Prière de mentionner, lors de toute commande, le numéro EUR et le titre qui figurent sur la couverture de chaque rapport.**

Imprimé par Vanmelle S.A.  
Bruxelles, août 1967

Le présent document a été reproduit à partir de la meilleure copie disponible.

# EUR 3480 f

Vol. I

COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE - EURATOM

## METHODES ANALYTIQUES MISES AU POINT DANS LE CADRE DE LA RECUPERATION DES PRODUITS DE FISSION

Première partie : Analyse de solutions de produits de fission

par

P. AZOEUF, A. GUILLON et J. LEFEVRE  
(C.E.A.)

1967



Rapport établi par le C.E.A. - Commissariat à l'Energie Atomique  
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, France

Département des Radioéléments

Contrat Euratom N° 025-62-10 RISF

## RESUME

L'analyse des solutions de produits de fission est motivée par la nécessité d'en connaître la composition exacte afin de développer des procédés de séparation de certains éléments de fission. Dans certains cas il n'est nécessaire de déterminer que quelques éléments.

Les méthodes analytiques adaptées ou mises au point au cours du contrat pour atteindre ces objectifs sont décrites en retraçant leur évolution.

Dans une première partie on a groupé les techniques de séparation qui sont essentiellement constituées d'une séparation systématique par échange d'ions et d'un ensemble de séparation sélectives par extraction liquide-liquide. Puis on a décrit les méthodes de dosages chimiques des éléments inactifs et dosages radiométriques sur les phases séparées d'après les procédés indiqués précédemment.

En général une analyse complète nécessite une séparation systématique et un certain nombre de séparations sélectives qui peuvent être accompagnées de certaines déterminations directes décrites en fin de rapport.

## MOTS CLES

SEPARATION PROCESSES  
ION EXCHANGE  
SOLVENT EXTRACTION

DETERMINATION  
FISSION PRODUCTS  
WASTE SOLUTIONS

## TABLE DES MATIERES

	page
I. Introduction.	2
II. Techniques de séparation.	6
II. - 1. Séparation systématique par échange d'ions.	6
II. - 2. Séparations sélectives par extraction liquide-liquide.	12
III. Méthodes de dosages.	39
III. - 1. Dosages chimiques.	39
III. - 2. Dosages radiométriques.	53
IV. Déterminations complémentaires.	77

METHODES ANALYTIQUES MISES AU POINT DANS LE CADRE  
DE LA RECUPERATION DES PRODUITS DE FISSION

Première partie: Analyse de solutions de produits de fission<sup>(+)</sup>

INTRODUCTION.

L'étude des procédés de séparation d'éléments de fission intéressants par leurs applications industrielles tels que césium, strontium, cérium, prométhium, implique une connaissance précise de la composition des solutions à traiter, cette dernière pouvant aller jusqu'à déterminer le choix du procédé.

Lorsque l'histoire d'un combustible est parfaitement connue, la quantité de tous les produits de fission présents dans celui-ci peut être déterminée par le calcul (1). Au contraire, en ce qui concerne les solutions étudiées dans le cadre de ce contrat de travail, seule une analyse complète peut résoudre le problème.

A. CARACTERISTIQUES DES SOLUTIONS ANALYSEES.

Toutes les solutions analysées ici proviennent de cuves de stockage périodiquement alimentées par l'usine de retraitement des combustibles irradiés.

Outre des produits de fission proprement dits et des produits formés par réaction n,  $\gamma$ , ces solutions contiennent de nombreuses impuretés. Les unes sont spécifiques du combustible traité. Les autres sont introduites par l'usine aux différents stades du procédé de retraitement. Parmi celles-ci, on peut citer :

- Fer - Chrome - Nickel - Molybdène (produits de corrosion de l'appareillage)
- Aluminium - Magnésium (gainage des barreaux)
- Phosphates (destruction du phosphate de tributyle)
- Uranium et Plutonium (traces non extraites par le T.B.P.)
- Sodium (amorçage, par addition de nitrite de sodium, de la décomposition de l'acide nitrique en excès par action du formol ; le

<sup>(+)</sup>Manuscrit reçu le 6 juillet 1967.

milieu de stockage est environ  $\text{HNO}_3$  2 N)

- Produits de décomposition de l'acide nitrique et du formol.

D'autre part, les différents traitements modifient la composition théorique en produits de fission. En particulier, certains disparaissent par distillation (exemples : gaz - iode) ; d'autres précipitent (exemple : zirconium sous forme de phosphate de zirconium).

Enfin, les cuves étant périodiquement alimentées, on ne peut attribuer aux produits de fission radioactifs qu'un temps de refroidissement moyen. Dans notre cas, l'âge minimal moyen était de un an et demi environ. Il s'ensuit une composition, assez simple en ce qui concerne les émetteurs présents. Il ne subsiste essentiellement que ( $^{137}\text{Cs} + ^{137\text{m}}\text{Ba}$ ) ;  $^{134}\text{Cs}$  ;  $^{125}\text{Sb}$  ; ( $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ ) ; ( $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$ ) ; ( $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ ) ;  $^{147}\text{Pm}$ .

Nous avons toutefois généralisé l'analyse au cas de produits de fission plus jeunes en étudiant des mélanges ( $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$ ) +  $^{103}\text{Ru}$  ; ( $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ ) +  $^{141}\text{Ce}$  ;  $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ . Les mélanges  $^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$  et  $^{90}\text{Y} + ^{91}\text{Y}$  sont en cours d'étude. Tous ces mélanges seront effectivement présents dans des solutions qui vont être proposées incessamment à l'analyse.

#### B - SELECTION DES METHODES D'ANALYSE.

La plupart des méthodes proposées sont extraites de la littérature. Le choix a été essentiellement conditionné par la simplicité opératoire. En effet, tout le travail est réalisé à distance dans l'enceinte d'analyse décrite par ailleurs (2). Les manipulations compliquées sont pratiquement vouées à l'échec. C'est pour cette raison que nous avons éliminé a priori toutes les méthodes de séparation non quantitatives. La détermination des rendements, tout en risquant d'entraîner des erreurs supplémentaires,

alourdit l'analyse. De même nous avons évité dans la mesure du possible les séparations par précipitation, dont la mise en oeuvre est délicate dans de telles conditions de travail.

Deux types de problèmes sont habituellement posés :

- Si le but de l'analyse est de recueillir un maximum de renseignements, la séparation des éléments a été partiellement systématisée. Mais un souci dominant de simplification nous a conduit à ne pas pousser cette systématisation à l'extrême. Le schéma d'analyse est donc complété par des dosages directs ou après séparation sélective.
- Si l'information désirée est limitée à un seul élément, le dosage direct ou après séparation sélective s'impose. La méthode de séparation est alors souvent différente de celle décrite dans le cas précédent.

Quel que soit le mode de séparation adopté, les méthodes de dosages chimique ou radiochimique sont évidemment les mêmes.

#### C - REMARQUES.

Les analyses suivantes ont été abandonnées dans cette étude :

- L'analyse individuelle des terres rares ne présentait qu'un intérêt secondaire. Dans le cas des solutions traitées, la seule origine des terres rares est la fission. Il suffit de connaître le poids de cérium présent pour déduire par le calcul la quantité de toutes les autres terres rares. Une vérification de l'absence d'apport étranger est alors faite par dosage de la somme des terres rares.
- Pour la même raison, nous n'avons pas réalisé l'analyse des  $^{155}\text{Eu}$  -  $^{154}\text{Eu}$  -  $^{151}\text{Sm}$  qui ne sont d'ailleurs présents qu'à l'état de traces.



- L'étude du dosage de l'eau oxygénée a été effectuée par coulométrie. Cette technique a mis en évidence des pertes lors des manipulations. Le dosage n'étant pas représentatif nous l'avons abandonné (3).
- Le chrome est difficilement dosable. Dans la technique de séparation par échange d'ions, le chrome est retrouvé dispersé dans les différentes phases d'élution. Dans les méthodes courantes de séparation par extraction, le chrome doit se trouver à la valence VI. Une réduction rapide par l'eau oxygénée de radiolyse rend délicate cette extraction dans le cas des milieux très radioactifs. Il semble que la méthode d'extraction par l'iodure de tetrabutylammonium dans l'hexone soit satisfaisante mais nous ne l'avons pas encore expérimentée 3).

D - REFERENCES

- (1) Blomeke J.O., Todd M.F., O.R.N.L. 2127, T.I.D. 4500.
- (2) Fradin J., Azoeuf P., Guillon A.  
Installation de chimie analytique sous rayonnement. C.E.A.-R- 2887.
- (3) Denis A.  
Application de la coulométrie à potentiel contrôlé à des déterminations dans des solutions radioactives. EUR. 2618.f.

II. TECHNIQUES DE SEPARATION.

II. 1 - Séparation systématique par échange d'ions.

a - Etude de la méthode.

La technique adoptée est la séparation sur colonne de résine cationique selon une méthode décrite par K. Kimura (1). Le but de ce travail était la détermination et le dosage de particules radioactives présentes dans des poussières à la suite de retombées radioactives. Le schéma proposé est le suivant :

Eluant	Volume en ml	Radioéléments séparés (mélange de différents radioisotopes de courte période des éléments cités)
HCl 0,2 N	20	Te, I, Ru
Acide oxalique 0,5 %	40	Zr, Nb, U
( pH 3,5	30	T.R.
( pH 4,6	30	Ca
Citrate d'ammonium 5 % ( pH 5,1	30	Sr
( pH 5,6	30	Ba

La transposition de ce travail à l'analyse de solutions de produits de fission a été commencée par Sauvagnac R. et Collin J.L. (2). La première étude a consisté à déterminer sur solution synthétique, l'ordre d'éluion des composants inactifs dans le schéma précédent et à en sélectionner les méthodes de dosage. Dès le premier essai sur solution réelle deux modifications ont été apportées :

- 1 - La phase oxalique était contaminée par des traces de  $^{106}\text{Ru}$  +  $^{106}\text{Rh}$  et  $^{103}\text{Ru}$  ainsi que de  $^{125}\text{Sb}$ . Un lavage par

10 ml d'eau intercalé entre les éluions acide chlorhydrique 0,2 N et acide oxalique permet de recueillir ces impuretés qui auraient interféré lors du dosage du couple  $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$ .

- 2 - Le fractionnement terres-rares et alcalino-terreux par variation de pH étant difficilement réalisable en enceinte blindée, seules les éluions acide chlorhydrique 0,2 N et acide oxalique étaient retenues. Les constituants restants étaient groupés en une seule phase. Deux possibilités ont alors été successivement étudiées : éluion par 50 ml de citrate d'ammonium 5 % à pH 3,5, puis éluion par 50 ml d'acide chlorhydrique 6 N. Les éluions étaient totales dans les deux cas. Les différents constituants de la phase finale étaient alors dosés après séparation sélective.

L'étude des courbes de Kraus (3) nous a alors permis d'accroître la sélectivité de la méthode de séparation.

Dans un premier essai, l'éluion à l'acide oxalique était suivie d'une éluion par 50 ml d'acide chlorhydrique normal. Dans cette phase étaient groupés la totalité du caesium 137, du nickel, du magnésium et du calcium, ainsi qu'une partie de l'aluminium. La présence de ce dernier présentait un double inconvénient : on le retrouvait dispersé dans deux phases et de plus sa détermination polarographique dans la phase chlorhydrique était rendue impossible par l'interférence du nickel.

Cette difficulté disparaît si on utilise une éluion par 70 ml d'acide chlorhydrique 0,7 N (voir tableau final).

La conclusion de ce chapitre indique comment la séparation peut encore être complétée. Dans les conditions actuelles, le terme de la séparation est une série de groupes dans chacun desquels on a, en présence d'éléments inactifs, un seul radioélément émetteur gamma. Les différents constituants de chaque groupe sont tous facilement dosables.

b - Caractéristiques de la colonne échangeuse d'ions.

On a utilisé des colonnes de verre de diamètre intérieur 0,8 cm chargées de résine DOWEX 50W X 8, 100 - 200 mesh, sur une hauteur de 10 cm correspondant à environ 2 g de résine sèche.

La résine est traitée avant emploi de la manière suivante : lavage par l'ammoniaque 3 N, rinçage à l'eau distillée jusqu'à neutralité, lavage par l'acide chlorhydrique 3 N et rinçage à l'eau distillée jusqu'à neutralité. La résine ainsi traitée est conservée dans l'eau. Le débit adopté pour l'élution est de 0,3 ml par minute.

c - Retraitement de la solution de produits de fission.

Les solutions de produits de fission traitées étant en milieu nitrique, le ruthénium est présent sous différentes formes cationiques, neutres et anioniques (4/5/6). Pour pouvoir le grouper dans une seule phase d'élution un traitement préliminaire est indispensable ; il a pour but de transformer ces différents complexes nitriques en complexes chlorhydriques qui sont tous anioniques ou neutres (7). La cinétique lente de la substitution des groupements nitrate par les chlorures impose le mode opératoire suivant :

- 2 prélèvements de 0,5 ml de la solution analysée sont portés à sec et repris en milieu chlorhydrique 6 N,
- 48 heures après, une nouvelle mise à sec est réalisée. Les résidus sont repris par 1 ml d'acide chlorhydrique 0,2 N,
- les solutions de reprise sont versées dans 2 colonnes contenant la résine,
- les béchers sont rincés par 2 fois 1 ml d'acide chlorhydrique 0,2 N et les solutions de rinçage versées sur les résines correspondantes.

d - Tableau d'élution.

Le tableau suivant indique la nature, le volume et l'ordre de passage des éluants utilisés. Les éléments élués y sont classés en actifs et inactifs.

Phase	Volume en ml	Corps actifs	Corps inactifs
HCl 0,2 N	20	$^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh} (^{103}\text{Rh})$	$\text{PO}_4^{---}$ ; $\text{MoO}_4^{---}$
H <sub>2</sub> O	10	Traces $^{125}\text{Sb}$	
Acide oxalique 0,5 %	50	$^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$	U ; Fe
HCl 0,7 N	70	$^{137}\text{Cs}$	Ni ; Mg ; Ca
HCl 6 N	50	$^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ ; T.R. $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$	Al ; T.R.

e - Remarques.

1) Ne sont pas dosés à partir de cette méthode de séparation :

- le chrome que l'on retrouve dispersé dans les différentes phases d'élution
- le sodium dont l'élution commence dans la phase oxalique pour s'achever dans la phase acide chlorhydrique 0,7 N
- $^{125}\text{Sb}$  qui du fait du prétraitement appliqué à la solution d'origine est partiellement distillé.

2) Les conditions de comptage concernant les émetteurs bêta  $^{90}\text{Sr}$  et  $^{147}\text{Pm}$  imposent la réduction au minimum de la charge en sels étrangers, ainsi qu'une décontamination rigoureuse. Une extraction sélective est donc nécessaire. On peut la pratiquer soit sur la solution d'origine, soit sur la phase HCl 6 N.

f - Conclusions.

Un complément à ce schéma de séparation est en cours d'étude. Son principe est basé sur un article de Mark M. Zeligman (8). Après récupération de la phase HCl 0,7 N, on réalise l'élution de toutes les terres rares par 15 ml d'acide  $\alpha$  hydroxy-isobutyrique 0,4 M à pH 3,5. La phase acide chlorhydrique 6 N contient le strontium. Cette étude a été menée sur une solution synthétique de produits de fission marquée avec comme radiotraceurs pour les terres rares  $^{144}\text{Ce}$  et  $^{147}\text{Pm}$  et pour le strontium  $^{85}\text{Sr}$ . Avant de transposer cette méthode à l'analyse réelle il reste à définir le comportement de l'aluminium. Si l'aluminium reste groupé en une seule phase, cette modification constituera à notre avis l'ultime perfectionnement à apporter à cette méthode de séparation, les principaux constituants étant suffisamment isolés. La seule extension du travail sera alors la séparation individuelle des terres rares à partir de la phase qui les groupe toutes.

g - Références.

- 1) Kimura K. - Analyse radiochimique des poussières radioactives. Conférence de Genève 1955, P/1058, Vol. VII, 229 (1955)
- 2) Sauvagnac R. - Collin J.L. : communication privée.
- 3) Kraus K.A. - Nelson F. - Etude de l'échange d'anions des produits de fission. Conférence de Genève 1955, P/837, Vol. VII, 130 (1955)
- 4) J.M. Fletcher et F.S. Martin, La Chimie du Ruthénium, P/437, Vol. VII, 163. I. Conférence Intern. de Genève (1955).
- 5) J.M. Fletcher et al., Nitrate- and Nitro-Complexes of Nitrosyl-ruthenium, J. Inorg. Nucl. Chem. (1955) 1, 378.
- 6) R.M. Wallace, The Composition of some Nitrate-Nitrosyl-ruthenium Complexes. J. Inorg. Chem. (1961) 20, 283.
- 7) Guillon A., Colonomos M., Sauvagnac R. - Séparation quantitative

du ruthenium par échange d'ions à partir de solutions de produits de fission. Radiochimica Acta (1963) 1, 2, 89 - 92.

- 8) Zeligman Mark M. - Ion Exchange Separation of Fission Product Rare Earths with  $\alpha$  - Hydroxyisobutyric Acid. Analytical Chemistry 1965, 37, 4, 524.

## II. 2 - Séparations sélectives par extraction liquide - liquide.

Les méthodes décrites dans ce chapitre sont proposées

- soit en complément de la méthode précédente en ce qui concerne les éléments qui échappent à la séparation systématique,
- soit en remplacement de cette méthode lorsque l'information désirée ne concerne qu'un élément. Dans ce cas, en effet, seule la séparation individuelle du groupe des ruthéniums est toujours traitée selon la méthode décrite précédemment. Pour tous les autres éléments pris séparément, les méthodes d'extraction liquide-liquide présentent l'avantage d'être plus simples et plus rapides.

Les séparations suivantes sont traitées :

- 1) En vue d'un dosage radiométrique : caesium, cérium, zirconium-niobium, antimoine, strontium, prométhium.
- 2) En vue d'un dosage chimique : zirconium, terres rares, fer.

### Remarque générale.

Afin d'éliminer tout risque de contamination par prélèvement de l'interphase, dans tous les cas où deux phases sont en présence il ne sera repris qu'une aliquote égale à environ 8/10 du volume de la phase intéressante.

### Séparation sélective du caesium (analyse $^{137}\text{Cs}$ et $^{134}\text{Cs}$ ).

Pour le dosage des radioisotopes du caesium, les méthodes de séparation suivantes ont été utilisées dans l'ordre chronologique :

- La précipitation à l'état de phosphotungstate de caesium en présence de caesium entraîneur (1). Le caesium précipité est lavé 5 ou 6 fois



par l'acide nitrique 5 N, redissous dans NaOH 1 N et compté. La manipulation qui comporte essentiellement des opérations de centrifugation et de rejets de surnageant est d'une réalisation délicate en enceinte blindée. D'autre part, dans le cas de solutions de produits de fission riches en  $^{95}\text{Zr}$  -  $^{95}\text{Nb}$ , l'obligation d'une extraction préalable de ces derniers par le tributylphosphate alourdit encore la méthode.

- La précipitation à l'état de dipicrylamine de caesium (2). Le précipité est dissous dans l'acétate d'éthyle et le caesium réextrait par HCl 0,5 N. L'inconvénient essentiel de cette méthode réside dans les difficultés opératoires.
- La séparation par passage des produits de fission sur Amberlite I R 400 en milieu soude 10 N (3). Cette méthode donne quantitativement un caesium de grande pureté gamma, sa manipulation est aisée, le seul inconvénient est la longueur de la manipulation.
- L'extraction du caesium sous forme de tétraphénylborure est la méthode de séparation que nous utilisons actuellement (4).

a - Principe.

Formation de tétraphénylborure de caesium :

- Extraction de ce composé dans l'acétate d'isoamyle
- Réextraction en phase aqueuse
- Contrôle de pureté par spectrométrie  $\gamma$
- Dosage radiométrique

b - Réactifs.

- Acide éthylènediamine tétraacétique, sel disodique 0,01 M (E.D.T.A.)

- Solution de soude 1 M
- Solution de tétraphénylborure de sodium 0,05 M dans l'acétate d'isoamyle
- Solution de rouge de bromocrésol à 0,1 % dans l'éthanol
- Solution d'acide chlorhydrique 3 N

c - Manipulation chimique.

Dans un flacon de type pénicilline de 30 ml

- la prise d'essai
- 10 ml d'E.D.T.A. 0,01 M
- 2 gouttes de rouge de bromocrésol à 1 % dans l'éthanol.
- ajuster le pH à 7 avec la solution de soude 1 M
- laisser au contact 10 minutes
- ajouter 10 ml de la solution de tétraphénylborure de sodium 0,05 M
- agiter deux à trois minutes
- laisser décanter.

- Réextraction.

- Prélever 5 ml de la phase organique
  - aux 5 ml de la phase organique ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique 3 N
  - agiter deux à trois minutes
  - laisser décanter
  - prélever une aliquote de la phase aqueuse pour comptage après vérification de la pureté.

d - Remarques.

- Rendement de la séparation :  $99 \pm 1 \%$
- Facteur de décontamination : supérieur à  $10^4$  pour tous les radioéléments présents
- Durée de la manipulation : 1 heure
- Interférence : la solution ne doit pas contenir une forte

teneur en ions  $\text{NH}_4^+$ . Le tétraphénylborure d'ammonium précipité émulsionne la phase organique et rend la séparation difficile.

e - Références

- 1) Mizzan E. - P.D.B. 128
- 2) Lefèvre A.M., Lefèvre J.F., Raggenbass A. : Dosage radiochimique du caesium par colorimétrie de la dipicrylamine. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, 12, 3/4, 297-303.
- 3) Dalton J.C., Welch G.A. Analytica Chimica Acta, 1956, 15, 317-319. The rapid separation and determination of radiostrontium and radiocaesium in fission products mixtures.
- 4) Leaf A.C., H.W. 72199. Application of the caesium tetraphenylborate extraction to the measurement of uranium burn up (1962).

Séparation sélective du cérium (Analyse  $^{144}\text{Ce}$  +  $^{144}\text{Pr}$ ).

Trois méthodes de séparation ont été successivement utilisées en vue du dosage radiométrique des radioisotopes du cérium.

- La séparation par précipitation du cérium sous forme d'iodate (1) a été rapidement abandonnée du fait de sa trop grande complexité opératoire (difficulté de réaliser en enceinte blindée les nombreuses opérations de précipitations - lavages - détermination de rendement).
- La séparation par extraction à l'hexone (2) présentait deux inconvénients dûs, d'une part, à la nécessité de déterminer le rendement (ici dosage volumétrique par le sel de Mohr en présence de ferroïne) et d'autre part aux risques d'explosion lors de la mise en équilibre préalable de l'hexone avec l'acide nitrique 8 - 10 N.
- La méthode actuellement utilisée consiste en une extraction par l'acide bis (2 - ethylhexyl) orthophosphorique ( $\text{D}_2\text{EHPA}$ ) dans l'heptane (3 - 4).

a - Principe

Extraction du  $Ce^{IV}$  par le  $D_2EHPA$  en même temps que d'autres éléments puis réextraction sélective par l'acide nitrique. Contrôle de pureté par spectrométrie  $\gamma$ . Comptage.

b - Réactifs

1) -  $D_2EHPA$  0,75 M. Diluer 250 ml de  $D_2EHPA$  par l'heptane. Amener à 1 litre.

2) -  $HNO_3$  10 M -  $KBrO_3$  1 M.  
Dissoudre 16,7 g de  $KBrO_3$  dans 100 ml  $HNO_3$  10 M (89 ml  $HNO_3$  concentré dans 100 ml).  
Cette solution doit être préparée juste avant l'emploi.

3) -  $HNO_3$  10 M -  $H_2O_2$  3 %.  
Dans une fiole jaugée de 100 ml introduire 10 ml  $H_2O_2$  à 110 vol., puis compléter par  $HNO_3$  concentré.  
Cette solution peut se conserver 8 à 10 jours dans un réfrigérateur.

4) -  $HClO_4$  concentré.

5) - Solution de Ru entraîneur à  $100 \mu g.ml^{-1}$

6) - Solution de  $Ce^{3+}$  entraîneur à  $100 \mu g.ml^{-1}$

c - Manipulation chimique

- Prélever 0,5 à 1 ml de la solution à doser qu'on introduit dans un tube de centrifugeuse muni d'un rodage et d'un bouchon normalisés.

- Ajouter 5 ml de la solution  $HNO_3$  10 M -  $KBrO_3$  1 M.

- Après quelques minutes de réaction, on ajoute 5 à 6 ml de  $D_2EHPA$  0,75 M de façon à ce que le rapport  $\frac{\text{phase org.}}{\text{phase aq.}}$  soit égal à 1.

- Agiter vigoureusement pendant 2 minutes au minimum, puis laisser séparer les 2 phases (éventuellement centrifugation d'une minute).
- Pipetter la phase organique et transférer dans un autre tube.
- Procéder à une extraction de rinçage par 3 ml de D<sub>2</sub> EHPA.
- Ajouter cette extraction à la précédente.
- Effectuer un contrôle au spectromètre  $\gamma$  :
  - + Si on décèle encore la présence de <sup>144</sup>Ce dans la phase aqueuse on doit effectuer une 3ème extraction.
  - + Si la phase organique est contaminée par (<sup>137</sup>Cs + <sup>137</sup>Ba<sup>m</sup>) + <sup>134</sup>Cs on procède à un lavage par 3 ml HNO<sub>3</sub> - KBrO<sub>3</sub>.
- Aux phases organiques réunies, on ajoute 5 ml de la solution HNO<sub>3</sub> 10 M - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 %.
- Agiter pendant 10 minutes.
- Pipetter la phase aqueuse dans un erlenmeyer de 25 ml.
- Répéter la réextraction par 5 ml HNO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et récupérer cette nouvelle phase aqueuse dans l'erlenmeyer.

A ce stade, effectuer un nouveau contrôle spectrométrique. Dans la phase aqueuse, on ne doit plus avoir que du <sup>144</sup>Ce - <sup>144</sup>Pr et parfois des traces de (<sup>106</sup>Ru + <sup>106</sup>Rh) et <sup>103</sup>Ru.
- Ajouter dans l'erlenmeyer, 2 ml HClO<sub>4</sub> conc. + 1 ml Ru entraîneur à 100  $\mu$ g/ml et porter à sec très lentement pour chasser RuO<sub>4</sub>.
- Reprendre par HCl 6 N et amener à un volume connu.
- Contrôle de pureté radiochimique.

d - Remarques

- Rendement de l'extraction 99  $\pm$  1 %.
- Durée de la manipulation : 4 heures.
- Facteur de décontamination  $\gamma$  : 10<sup>4</sup>.
- Entraîneur : La manipulation est réalisée sur des solutions diluées ou non, mais la concentration en cérium inactif doit être au minimum de 50 p.p.m.
- Interférence : La solution traitée doit avoir une concentration en Cl<sup>-</sup> inférieure à 0,1 M, de façon à empêcher la réduction du bromate et du Ce<sup>IV</sup> au moment de l'extraction.

e - Références

- 1) Coryell, Sugarman. Radiochemical studies. The fission products. Livre 3, p. 1669.
- 2) Glendenin L.E., Flynn K.F., Bukhanan R.F., Steinberg E.P. Radiochemical determination of Ce in fission. Anal. Chem. 1955, 27, 1, 59-60.
- 3) Crown J.J., Larsen R.P., Radiochemical Determination of Ce by liquid-liquid extraction. Anal. Chem. 1960, 32, 6, 597.
- 4) Britt J.R.D.  
The radiochemical determination of Promethium 147 in fission products. Anal. Chem. 1961, 33, 4, 602.

Séparation du mélange Zr - Nb (dosage des  $^{95}\text{Zr}$  +  $^{95}\text{Nb}$ ).

Les méthodes de séparation sélective du zirconium sont abondamment décrites dans la littérature. Parmi celles-ci nous avons utilisé avec succès les méthodes de Moore F.L. par la 2-thenoyltri-fluoroacetone (T.T.A.) dans le xylène (1), de Healy T.V. par l'acide bis (2-ethylhexyl) orthophosphorique ( $\text{D}_2\text{EHPA}$ ) dans le toluène (2) et de Cerrai E, Testa C. par la tri-n-octylamine (T.N.O.) dans le xylène (3).

Etant donné que les spectres gamma de  $^{95}\text{Nb}$  et de  $^{95}\text{Zr}$  sont pratiquement confondus, l'extraction simultanée des deux radioisotopes est préférable. En effet, dans le cas d'une analyse portant sur un autre radioélément, une purification totale en une seule manipulation permet d'éliminer toute interférence due aux deux émetteurs. Dans le cas où le but de l'analyse est le dosage de  $^{95}\text{Zr}$ , le rendement de la séparation peut souvent être facilement vérifié par spectrométrie gamma sur la phase éliminée (cela devient impossible si l'on n'en retire pas le  $^{95}\text{Nb}$ ). Le dosage des deux constituants du mélange est alors possible soit en réalisant leur séparation par la méthode de Moore (1) soit même directement par une combinaison de mesures spectrométriques bêta et gamma.

La méthode choisie est inspirée de la publication de Wallace R.M. et Pollock H. (4).

a - Principe

- Extraction du mélange  $^{95}\text{Zr}$  -  $^{95}\text{Nb}$  sous forme de complexe avec le tributylphosphate (T.B.P.) en solution dans le xylène.
- Réextraction en milieu oxalique.
- Contrôle de pureté par spectrométrie gamma.

b - Réactifs

- Solution de T.B.P. à 30 % en volume dans le xylène.  
Avant l'emploi, traiter cette solution par un volume égal de solution aqueuse saturée en carbonate de soude.

Agiter - décanter - jeter la phase aqueuse. Laver la phase organique à l'eau jusqu'à neutralité. (Cette opération a pour but d'éliminer les produits de dégradation du T.B.P.).

- Solution d'acide oxalique à 5 %.
- Solution d'acide chlorhydrique 6 N.

c - Mode opératoire

- Prélever deux aliquotes de la solution à analyser.
- Porter à sec pour chasser les nitrates.

1) Extraction.

- Reprendre par 10 ml d'HCl 6 N.
- Ajouter 10 ml de T.B.P. à 30 %, dans le xylène.
- Agiter, centrifuger, séparer les 2 phases.
- Répéter 3 fois l'extraction.

2) Réextraction

- Rassembler les différentes phases organiques.
- Ajouter un égal volume d'acide oxalique à 5 %.
- Agiter - centrifuger - séparer les deux phases.
- Faire un prélèvement de la phase aqueuse qui contient le mélange  $^{95}\text{Zr}$  -  $^{95}\text{Nb}$ .

d - Remarques

- Rendement  $99 \pm 1$  %.
- Durée de la manipulation : 3 heures.
- Facteur de décontamination : pas d'impuretés apparentes. Les ruthéniums qui sont en partie extraits dans la phase organique ne sont pas réextraits en milieu oxalique.

e - Références

- 1) Moore F.L. - Separation of Zirconium from other elements by liquid-liquid extraction. Anal. Chem. 1956, 28, 6, 997-1001.



- 2) Healy T.V. - Rapid solvent extraction methods for fission products separation and analysis. Radiochim. Acta. 1963, 2, 2, 52-57.
- 3) Cerrai E. - Testa C. - Extraction and separation of Zirconium and Hafnium by means of liquid anionic exchangers in a hydrochloric acid medium. Energia nucleare, 1959, 6, 12, 768-780.
- 4) Wallace R.M. - Pollock H. - Anomalous extraction of Zirconium, Niobium and Ruthenium by tributyl phosphate. Sept. 1958 - D.P. 308.

Séparation sélective de l'antimoine (Analyse  $^{125}\text{Sb}$ ).

La méthode classique de distillation (1) avec entraînement par azote ou gaz carbonique dans un appareil à fractionner est d'une adaptation délicate pour le travail en enceinte blindée. Nous avons préféré utiliser la méthode d'extraction par le diisobutylcarbinol de R.W. Lowe (2). Il a été nécessaire d'apporter au mode opératoire d'origine une étape supplémentaire de purification, car une contamination trop importante par les radioisotopes du ruthénium et du caesium empêchait le comptage.

a - Principe

- Extraction de l'antimoine(V) sous forme d'un complexe avec le diisobutylcarbinol dans l'heptane.
- Réextraction par Na OH 1 N.
- Vérification de pureté et comptage.

b - Réactifs

- HCl concentré.
- Solution de  $\text{NaHSO}_3$  1 M.
- Sulfate de cérium  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ .
- Diisobutylcarbinol dans l'heptane, 50 % en volume.
- Na OH 1 N.

c - Mode opératoire.

- Porter à sec une aliquote de la solution à analyser afin d'éliminer  $\text{HNO}_3$ .
- Reprendre par 5 ml d'HCl concentré.
- Ajouter 3 à 4 gouttes de  $\text{NaHSO}_3$  1 M pour réduire Sb (V) et Sb (IV) en Sb (III).
- Oxyder en Sb(V) par 100 mg de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ .
- Agiter et attendre 5 minutes.
- Ajouter 10 ml de diisobutylcarbinol dans l'heptane (rapport des volumes = 1). Agiter et laisser décanter.
- Prélever la phase organique.
- Refaire deux réextractions sur la phase aqueuse par 5 et 2 ml de diisobutylcarbinol.
- Réunir les phases organiques. Un contrôle de la pureté  $\gamma$  de cette phase montre avec  $^{125}\text{Sb}$ , la présence de  $^{137}\text{Cs}$ , ( $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$ )  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{60}\text{Co}$  (ce dernier est formé par réaction n $\gamma$ . On le trouve à l'état de traces).
- Eliminer  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{60}\text{Co}$  par deux lavages de la phase organique avec 5 ml d'HCl concentré.
- Réextraire par 3 fois 5 ml de NaOH 1 N. La phase aqueuse contient  $^{125}\text{Sb}$  et des traces de ( $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$ ),  $^{103}\text{Ru}$ .
- Faire un comptage relatif par spectrométrie  $\gamma$ .

d - Remarques.

On peut arriver à un  $^{125}\text{Sb}$  de pureté  $\gamma$  totale en répétant le cycle précédent à l'exception des lavages chlorhydriques.

On a envisagé de chasser le ruthénium dès le début de la manipulation par mise à sec en milieu perchlorique. Après cette opération, l'extraction de  $^{125}\text{Sb}$  n'est plus quantitative (rendement 50 % environ).

Le rendement de la manipulation a été déterminé sur une solution



par addition de  $^{125}\text{Sb}$  à une solution de produits de fission réelle ; dans les deux cas on trouve  $99 \pm 1 \%$ .

Durée d'une manipulation en enceinte blindée : 1 jour.

e - Références

- 1) Charlot G. - Méthodes de chimie analytique. Masson 1961, p. 592.
- 2) Lowe R.W. and al. - Determination of radioantimony by extraction into Diisobutylcarbinol. Anal. Chem., 1961, 33, 7, 874-876.

Séparation sélective du strontium (Analyse  $^{90}\text{Sr}$ ).

Pour le dosage de  $^{90}\text{Sr}$ , la première méthode utilisée était basée sur la séparation de  $^{90}\text{Y}$  d'après Kiba - Mizukami (1). Après séparation du couple Zr - Nb par le tributylphosphate, on extrait l'yttrium et les terres rares par la thénoltrifluoroacétone (T.T.A.) dans le xylène. On conserve la phase aqueuse pendant une durée d'une semaine environ (temps de l'ordre de 2 fois la période de  $^{90}\text{Y}$ ). Seul  $^{90}\text{Y}$  qui a été formé à partir de  $^{90}\text{Sr}$  est alors réextrait par le mélange T.T.A. - xylène. Le comptage bêta de  $^{90}\text{Y}$  permet de remonter à  $^{90}\text{Sr}$ .  $^{90}\text{Y}$  est obtenu pur et sans charge en sels, ce qui permet un comptage bêta d'autant plus précis qu'il s'agit d'un émetteur bêta énergétique. Mais la longueur de la manipulation fait que cette méthode n'est plus utilisée que parfois comme moyen de contrôle en recoupement de la méthode de Wallace (2). Cette dernière a dû être complétée par une séparation préalable des radioisotopes du ruthénium et du caesium.

a - Principe

Après élimination des ruthéniums par distillation perchlorique et du caesium par extraction au tétraphénylborure (3) :

- Extraction du strontium par un mélange acide bis (2-ethylhexyl) orthophosphorique ( $D_2EHPA$ ) et tributylphosphate (T.B.P.).
- Réextraction par l'acide nitrique.
- Contrôle des puretés gamma et bêta.
- Dosage radiométrique.

b - Réactifs.

- Acide perchlorique concentré.
- Acide nitrique 0,1 N.
- Acide éthylène diamine tétracétique (E.D.T.A.) 0,01 M.
- Tétraphénylborure de sodium (T.P.B.) 0,05 M dans l'acétate d'isoamyle.
- Solution d'acétate de sodium 0,5 M et d'E.D.T.A. 0,2 M à pH 4,7.
- Solution de  $D_2EHPA$  0,4 M et de T.B.P. 0,2 M dans l'heptane.
- Solution de rouge de bromocrésol à 0,1 % dans l'éthanol.
- $D_2EHPA$  2,6 M dans l'heptane.

c - Mode opératoire.

- Prélever une aliquote de la solution à doser.
- Ajouter 1 ml de  $HClO_4$  concentré.
- Porter à sec pour éliminer les ruthéniums.
- Reprendre par 2 ml de  $HNO_3$  0,1 N.
- Ajouter 10 ml d'E.D.T.A. 0,01 M.
- Amener à p.H. 6,6 - 6,8 en présence de rouge de bromocrésol par de la soude.
- Extraire le caesium par 10 ml de T.P.B. 0,05 M dans l'acétate d'isoamyle.
- Prélever 5 ml de la phase aqueuse.
- Ajouter 5 ml du mélange E.D.T.A. 0,2 M et  $NaCH_3CO_2$  0,5 M milieu tampon p.H. 4,7.
- Extraire le strontium par 10 ml du mélange  $D_2EHPA$  0,4 M, T.B.P. 0,2 M dans l'heptane (Cette phase est contaminée par des traces des radioisotopes des cérium, yttrium, prométhium).

- Prélèver 5 ml de la phase organique
- Ajouter 5 ml de  $D_2EHPA$  2,6 M dans l'heptane et 10 ml de  $HNO_3$  0,1 N
- Après agitation et séparation, la phase aqueuse ne contient que le strontium (voir fig.1).

d - Remarques

- Durée de chaque agitation : environ 3 minutes
- Durée de la manipulation : 3 heures
- Rendement de la manipulation :  $99 \pm 1 \%$
- Facteur de décontamination : les contrôles spectrométriques gamma et bêta ne mettent en évidence aucune impureté radiochimique

e - Références

- 1) Kiba T. : Séparation du strontium actif contenu dans les produits de fission à l'aide de T.T.A./hexone. Bull. chem. soc. Japan, 1958, 31, 1007.
- 2) Wallace et al. : Solvent extraction recovery and purification of strontium 90. Ind. Eng. Chem., Process design and develop. 1963, 2, 2, 134-140.
- 3) Leaf A.C. : "Application of the Caesium Tetrphenylborate extraction to the measurement of uranium burn up" HW 72.199 (1962)

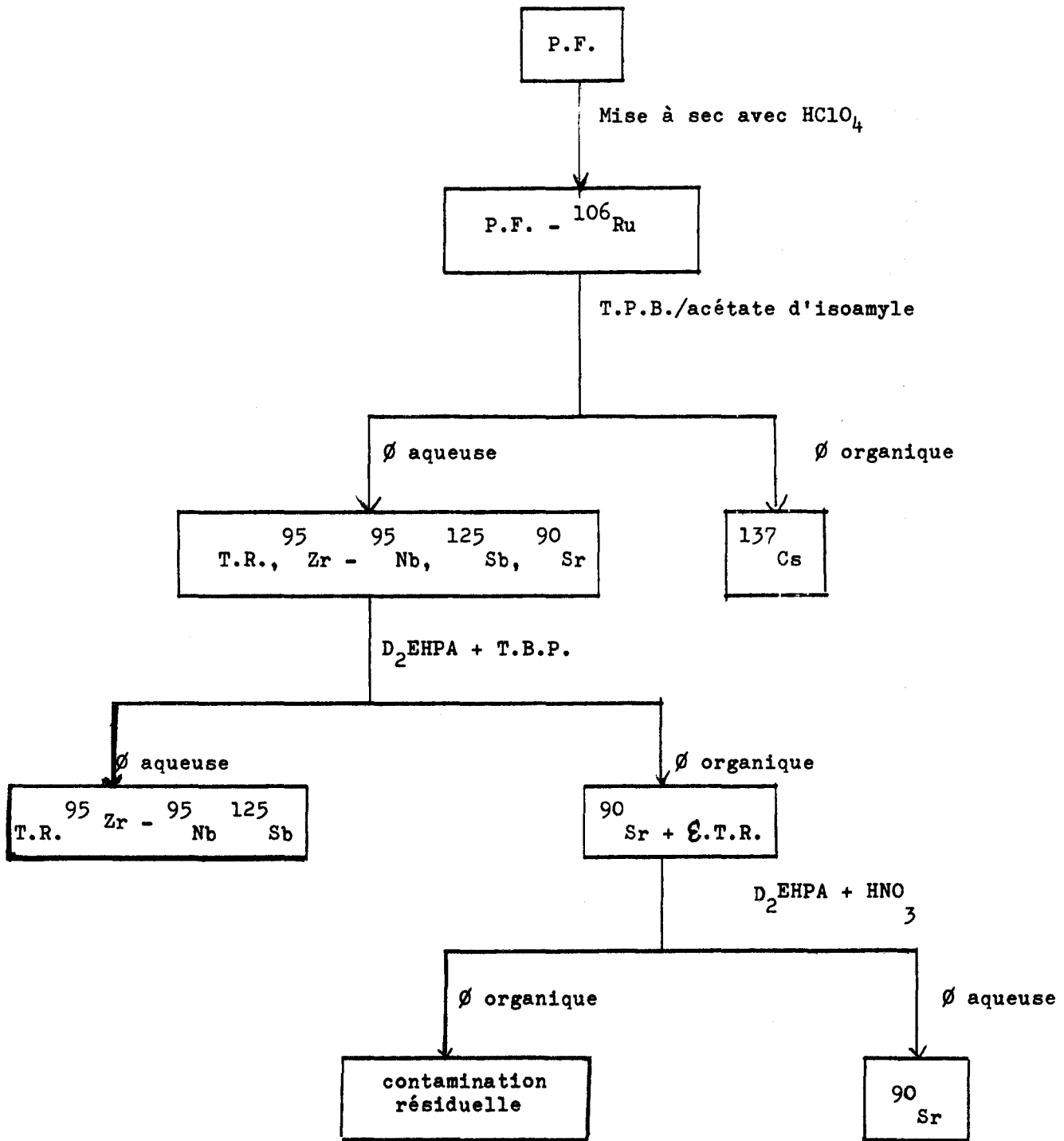


Fig. 1.

### Séparation du $^{147}\text{Pm}$

La méthode utilisée pour la séparation du prométhium est une adaptation des publications de Britt (1) et Healy (2). Le terme de la manipulation est en fait la séparation du groupe des terres rares cériques après élimination des cériums. Il s'ensuit que  $^{147}\text{Pm}$  est contaminé par  $^{151}\text{Sm}$  et  $^{155}\text{Eu}$  ainsi que par  $^{152}\text{Eu}$  et  $^{154}\text{Eu}$  (ces deux derniers sont formés par réaction  $n, \gamma$  à partir de  $^{151}\text{Eu}$  et  $^{153}\text{Eu}$  eux-mêmes produits de fission). Les contrôles en spectrométrie gamma montrent un spectre pratiquement pur de  $^{155}\text{Eu}$  ne comportant que des traces de contamination dues à  $^{154}\text{Eu}$  avec un rapport d'activité  $\frac{^{155}\text{Eu}}{^{154}\text{Eu}}$  de  $10^3$  à  $10^2$ . La méthode est donc éventuellement utilisable pour le dosage de  $^{155}\text{Eu}$ . En ce qui concerne le dosage du  $^{147}\text{Pm}$  par spectrométrie bêta la mesure sera faussée par les interférences des bêtas de  $^{155}\text{Eu}$  et  $^{151}\text{Sm}$ , tous les spectres étant confondus. Mais dans le cas de nos solutions de produits de fission les calculs montrent que l'erreur introduite de ce fait n'est que d'environ 1 % en excès. Nous n'avons donc pas actuellement envisagé la séparation des europiums possible par réduction à l'état de valence 2 (3) ni une séparation individuelle des terres rares par échange d'ions ou électrophorèse.

#### a - Principe

- Séparation de tout le groupe des terres rares par l'acide bis-(2-ethylhexyl) orthophosphorique ( $\text{D}_2\text{EHPA}$ ) 1,5 M en milieu  $\text{HNO}_3$  0,1 N.
- Réextraction des terres rares autres que le cérium par une solution  $\text{HNO}_3$  10 N +  $\text{KBrO}_3$  1 M.
- Élimination de l'yttrium par du  $\text{D}_2\text{EHPA}$  0,75 M en milieu  $\text{HNO}_3$  1,65 N.

Le prométhium se trouve en phase aqueuse.

Contrôle de pureté par spectrométries  $\gamma$  et  $\beta$  et comptage.

b - Réactifs

- D<sub>2</sub>EHPA 1,5 M dans l'heptane.
- HNO<sub>3</sub> 0,1 N.
- HNO<sub>3</sub> 1,65 N.
- HNO<sub>3</sub> 10 N + KBrO<sub>3</sub> 1 M.
- Heptane.
- Solution de samarium entraîneur à 5 mg/ml.
- Solution de cérium entraîneur à 5 mg/ml.
- Solution d'yttrium entraîneur à 5 mg/ml.

c - Mode opératoire

1) Séparation du groupe des terres rares.

- Porter à sec une prise d'essai.
- Reprendre par 10 ml de HNO<sub>3</sub> 0,1 N.
- Extraire par 10 ml de D<sub>2</sub>EHPA 1,5 M dans l'heptane (cette phase organique est préalablement équilibrée avec HNO<sub>3</sub> 0,1 N).
- Centrifuger et prélever une aliquote de la phase organique.

2) Elimination du cérium.

- Ajouter à la phase organique un égal volume de la solution HNO<sub>3</sub> 10 N + KBrO<sub>3</sub> 1 M.
- Agiter - Centrifuger.
- Prélever une aliquote de la phase aqueuse.

3) Elimination de l'excès de KBrO<sub>3</sub>.

- Porter à sec la phase aqueuse.
- Reprendre par HNO<sub>3</sub> 0,1 N.
- Extraire par un égal volume de D<sub>2</sub>EHPA 1,5 M dans l'heptane préalablement équilibré par HNO<sub>3</sub> 0,1 N.
- Eliminer la phase aqueuse.



4) Elimination de l'yttrium

- Diluer la phase organique par un égal volume d'heptane de façon à être 0,75 M en D<sub>2</sub>EHPA.
  - Réextraire par un volume égal de HNO<sub>3</sub> 1,65 M.
- L'yttrium reste dans la phase organique.  
La phase aqueuse contient <sup>147</sup>Pm.

d - Remarques

- Le schéma de séparation est donné à la fig. 2.
- L'étape n° 3 a pour but de diminuer la concentration en sels de potassium. Elle est imposée par la nécessité d'avoir un minimum de charge en sels lors du comptage bêta.
- Les entraîneurs ne sont ajoutés que dans les cas où la manipulation est effectuée sur des grandes dilutions de la solution à analyser ; l'addition est de l'ordre de 0,5 mg.
- Durée de la manipulation : 6 heures.
- Rendement de la séparation : 97 à 100 %.
- Facteur de décontamination : les seules impuretés présentes sont <sup>155</sup>Eu - <sup>154</sup>Eu - <sup>151</sup>Sm.

e - Références

- 1) Britt R.D. Jr. - The radiochemical determination of Promethium 147 in fission products.  
Anal. Chem., 1961, 33, 4, 602-604.
- 2) Healy T.V. - Separation and analysis of various constituents of irradiated fuels.  
Radiochem. Acta., 1962, 2, 2, 52-57.
- 3) Bubernak J., Lew S., Matlack G. - Determinations of Europium 155 in fission products using reduction by lithium amalgam.  
Anal. Chem., 1965, 37, 12, 1574-1576.

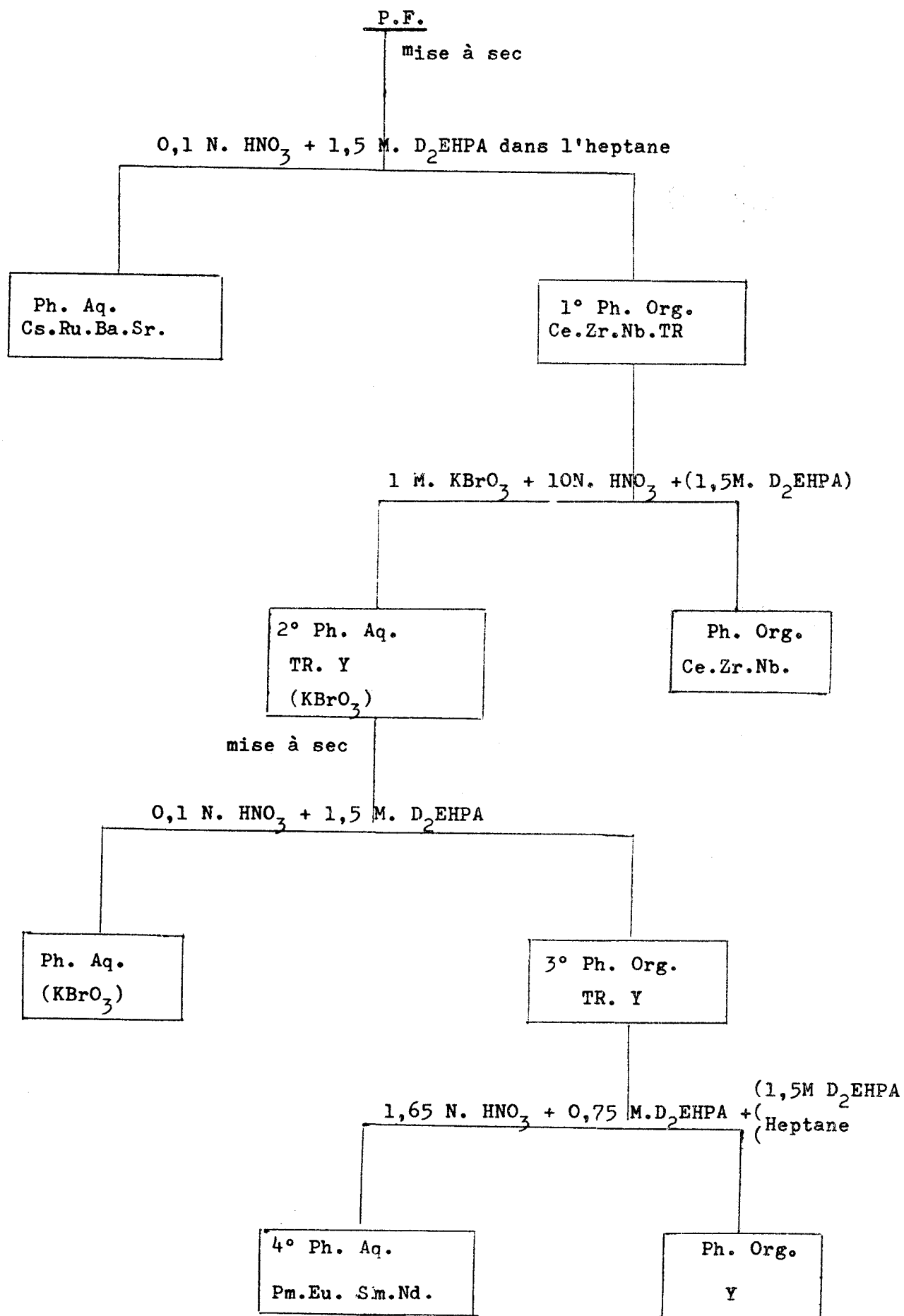


Fig. 2

### Séparation du zirconium (dosage chimique)

Cette séparation est une application des travaux de Cerrai E. (1) et Thacker R. (2). La raison de ce choix tient dans la plus grande facilité de la réextraction. En effet, dans les méthodes telles que celles de Moore F.L. (3) ou Healy T.V. (4) la nécessité de réaliser les réextractions par des complexants du zirconium (l'acide oxalique par exemple) complique le dosage spectrophotométrique.

#### a - Principe

- Extraction du zirconium par la tri-n-octylamine (T.N.O.A.) à 5 % dans le xylène en milieu chlorhydrique concentré.
- Réextraction par l'acide chlorhydrique 3 N.

#### b - Réactifs

- Solution de T.N.O.A. à 5 % en volume dans le xylène.
- Acide chlorhydrique concentré.
- Acide chlorhydrique 3 N.
- Solution étalon de zirconium à 200 p.p.m.

#### c - Mode opératoire

- Prélever deux aliquotes (0,5 ml) de la solution de produits de fission.
- A l'un des prélèvements, ajouter 0,200 mg de zirconium (étalon interne).
- Porter à sec les deux échantillons.
- Reprendre par 5 ml d'HCl concentré.
- Ajouter 10 ml de la solution de T.N.O.A. 5 % dans le xylène.
- Agiter 10 minutes et laisser décanter.
- Prélever une aliquote de la phase organique.
- Ajouter à ce prélèvement 10 ml d'HCl 3 N.
- Agiter - Laisser décanter et séparer les deux phases.
- Répéter la réextraction avec 10 ml d'HCl 3 N.
- Réunir les deux phases aqueuses.

d - Remarques

- Rendement : supérieur à 99,5 %.
- Durée de la manipulation : 2 heures.

e - Références

- 1) Cerrai E., Testa C. - Extraction and separation of Zirconium and Hafnium by means of liquid anionic exchangers in a hydrochloric acid medium. *Energia Nucleare*, 1959, 6, 12, 768-780.
- 2) Thacker R. - Extraction de produits de fission à l'aide d'amines à longues chaînes. Johannes Gutenberg, Universität Mainz, Thèse 1961.
- 3) Moore F.L. - Separation of zirconium from other elements by liquid - liquid extraction. *Anal. Chem.*, 1956, 28, 6, 997-1001.
- 4) Healy T.V. - Rapid solvent extraction. *Methods for fission product separation and analysis. Radiochimica acta*, 1962, 2, 2, 52-57.

Séparation des terres rares (dosage pondéral des terres rares et dosage  $^{90}\text{Y}$ ).

Dans le cadre du présent programme de travail, la séparation individuelle des terres rares n'a pas été entreprise. Nous avons repris les méthodes de Britt (1) et Healy (2) adaptées par ailleurs à la séparation du  $^{147}\text{Pm}$ . La manipulation permet d'aboutir à une séparation en 3 groupes : cérium - yttrium - terres rares cériques moins cérium (fig. 3). Le but du travail étant ici une analyse pondérale, il convient de prélever des prises d'essai en fonction du dosage final. Dans notre cas, la méthode adoptée est un dosage spectrophotométrique à l'arsenazo III qui nécessite la présence de 0,2 à 1,5  $\mu\text{g}$  de terres rares par ml de solution finale

destinée à la colorimétrie. D'autre part, les prélèvements sont faits en double ; sur l'un d'eux, on introduit des additions de cérium, yttrium, néodyme, qui jouent le rôle d'étalons internes pour les 3 groupes étudiés.

Lorsque des informations moins complètes sont suffisantes, la méthode peut se simplifier en une séparation en 2 groupes : cérium et terres rares cériques moins cérium (fig. 4). Le dosage individuel du cérium ayant toujours présenté un gros intérêt pour nous, nous n'avons jamais étudié la manipulation sous sa forme la plus simple en l'arrêtant au premier stade d'extraction qui groupe toutes les terres rares (voir l<sup>ère</sup> remarque dans l'introduction).

#### a - Principe

- Séparation de l'ensemble du groupe des terres rares par l'acide bis (2 éthylhexyl) orthophosphorique ( $D_2EHPA$ ) 1,5 M dans l'heptane en milieu  $HNO_3$  0,1 N.
- Séparation du cérium par réextraction de toutes les autres terres rares par le mélange oxydant  $HNO_3$  10 N +  $KBrO_3$  1 M.
- Réextraction du cérium à partir de la phase organique par un mélange  $HNO_3$  10 N +  $H_2O_2$  3 %.
- Extraction de l'yttrium (à partir de la phase aqueuse qui contient toutes les autres terres rares préalablement mise à sec et reprise en milieu  $HNO_3$  1,65 N) par du  $D_2EHPA$  0,75 M dans l'heptane et réextraction par  $HNO_3$  10 N.
- La phase  $HNO_3$  1,65 N contient toutes les terres rares cériques autres que le cérium.

#### b - Réactifs

- $D_2EHPA$  1,5 M dans l'heptane.
- $D_2EHPA$  0,75 M dans l'heptane.
- $HNO_3$  0,1 N.
- $HNO_3$  1,65 N.
- $HNO_3$  10 N.
- $HNO_3$  10 N +  $KBrO_3$  1 M.

- $\text{HNO}_3$  10 N +  $\text{H}_2\text{O}_2$  3 %.
- Solution étalon de cérium à 100 p.p.m.
- Solution étalon d'yttrium à 100 p.p.m.
- Solution étalon de néodyme à 100 p.p.m.

c - Mode opératoire

- Prélever deux aliquotes (0,5 ml) de la solution de produits de fission.
- Sur un des prélèvements ajouter 0,100 mg de chacun des trois étalons : cérium - yttrium - néodyme.
- Porter à sec les deux échantillons.

1) Séparation du groupe des terres rares :

- reprendre par 10 ml d' $\text{HNO}_3$  0,1 N.
- extraire par 10 ml de  $\text{D}_2\text{EHPA}$  1,5 M dans l'heptane (la phase organique est préalablement équilibrée par  $\text{HNO}_3$  0,1 N).
- centrifuger et rejeter la phase aqueuse.

2) Séparation du cérium :

- prélever une aliquote de la phase organique.
  - ajouter un égal volume de la solution  $\text{HNO}_3$  10 N +  $\text{KBrO}_3$  1 M.
  - agiter - centrifuger - conserver la phase aqueuse pour les séparations ultérieures (I)
  - à une aliquote de la phase organique ajouter un égal volume de la solution  $\text{HNO}_3$  10 N +  $\text{H}_2\text{O}_2$  3 %
  - agiter - centrifuger - rejeter la phase organique.
- Tout le cérium est dans la phase aqueuse.

3) Séparation des terres rares restantes :

- porter à sec une aliquote de la phase aqueuse (I)
- reprendre par 10 ml de  $\text{HNO}_3$  1,65 N
- ajouter 10 ml de  $\text{D}_2\text{EHPA}$  0,75 M dans l'heptane (préalablement équilibré par  $\text{HNO}_3$  1,65 N)
- agiter, centrifuger, séparer.

La phase aqueuse contient les terres rares cériques moins le cérium.

- prélever une aliquote de la phase organique
- ajouter un égal volume de  $\text{HNO}_3$  10 N
- agiter - centrifuger - séparer les deux phases et rejeter la phase organique.

La phase aqueuse contient l'yttrium.

d - Remarques

- Durée de la manipulation : 1 jour.
- Rendement :  $98 \pm 2$  % pour les 3 groupes.

e - Références

- 1) Britt R.D. Jr. - The radiochemical determination of promethium  $^{147}$  in fission products. Anal. Chem., 1961, 33, 4, 602 - 604.
- 2) Healy T.V. - Separation and analysis of various constituents of irradiated fuels. - Radiochimica Acta, 1962, 2, 2, 52 - 57.

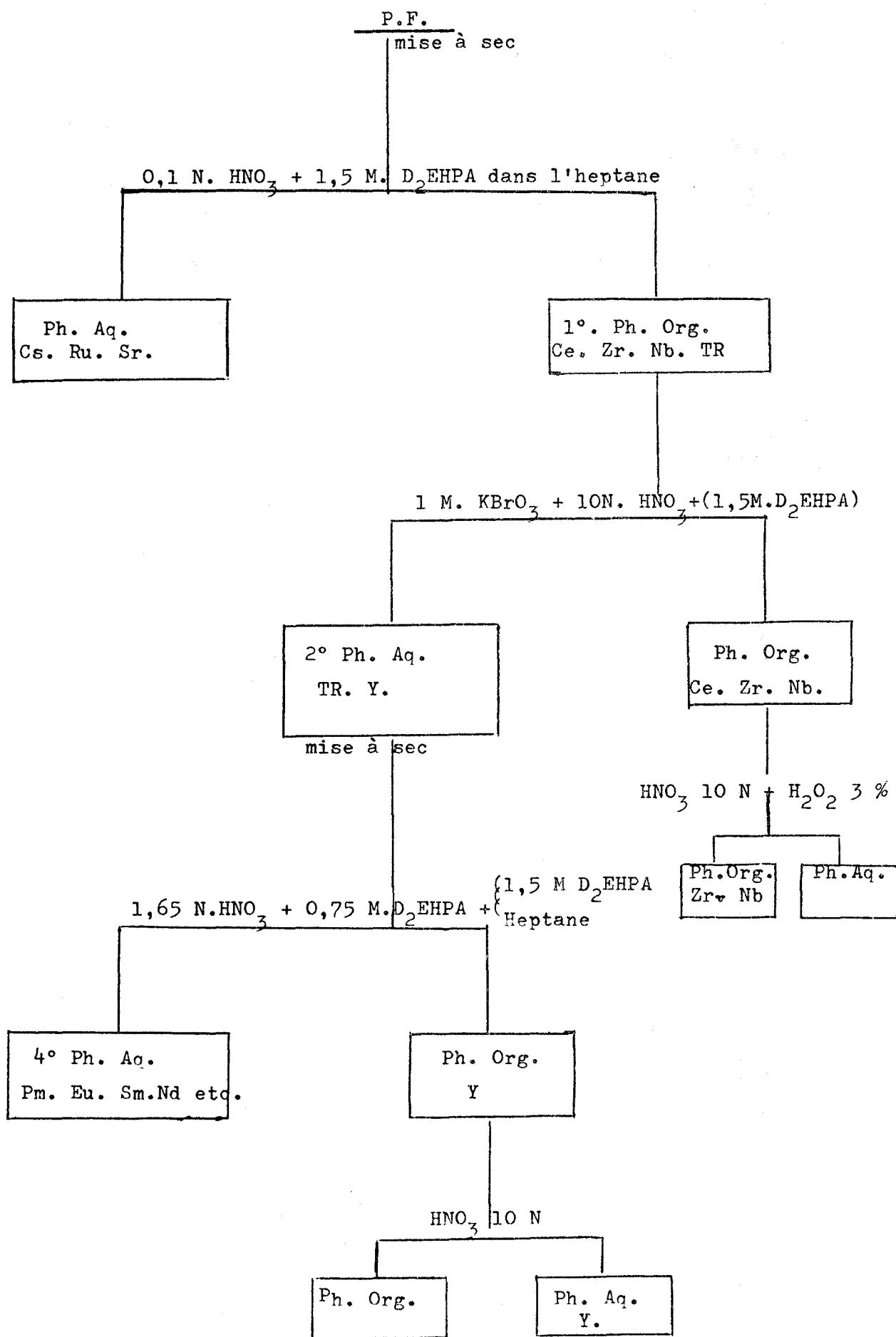


Fig. 3.



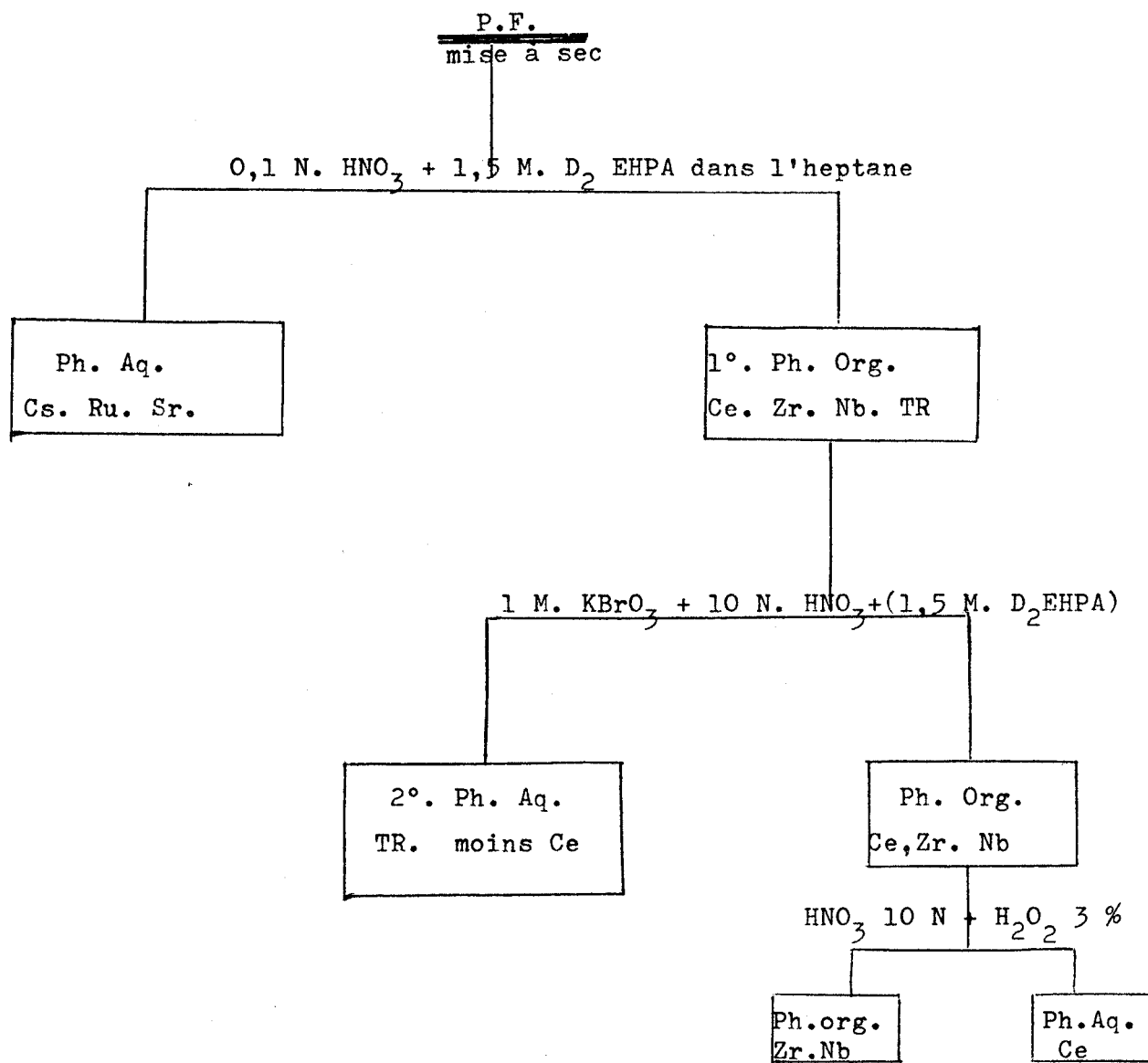


Fig. 4

## Séparation du fer

### a - Principe

Extraction du chlorure ferrique par la méthylisobutylcétone (hexone) en milieu acide chlorhydrique 6 N. Réextraction par l'eau (1).

### b - Réactifs

- Hexone.
- HCl, 6 N.

### c - Mode opératoire

- Porter à sec la prise d'essai.
- Reprendre par 10 ml d'HCl 6 N.
- Ajouter 10 ml d'hexone.
- Agiter, décantier, séparer les deux phases.
- Effectuer une deuxième extraction par 10 ml d'hexone.
- Joindre les deux phases organiques.
- A la phase organique joindre 20 ml d'eau.
- Agiter, décantier, rejeter la phase organique. La phase aqueuse contient le fer.

### d - Remarques

- Durée de la manipulation : 1 heure.
- Rendement : 100 %.

### e - Références

Charlot G. - Les méthodes de la chimie analytique, Analyse quantitative minérale., Masson 1961, p. 730.

### III. METHODES DE DOSAGES.

#### III. 1 - Dosages chimiques.

Les deux techniques analytiques utilisées le plus souvent sont la polarographie et la spectrophotométrie par absorption. Dans ce dernier cas, la loi de Lambert - Beer est suivie pour tous les éléments que nous avons à doser.

Dans les deux cas, la méthode de référence par rapport à une droite d'étalonnage n'est pas utilisée car elle implique l'identité absolue des conditions opératoires. La méthode adoptée fait intervenir trois mesures relatives à l'inconnu, à l'étalon et à un mélange inconnu - étalon. Les déterminations colorimétriques sont en outre complétées par un essai à blanc.

#### Dosage polarographique de l'aluminium.

##### a - Principe

Mesure de la hauteur de la vague de réduction du complexe formé avec l'aluminium par le solochrome violet S.W. (1 - 2). Dans le milieu décrit, le potentiel de demi-vague est à - 0,52 V/E.C.S. La manipulation implique la présence d'un excès d'agent complexant. Lors de la détermination polarographique, une vague due à la réduction du solochrome en excès précède la vague utilisée pour le dosage mais n'interfère pas sur la mesure.

##### b - Appareillage

- Polarographe Radiometer type PO4.

##### c - Réactifs

- Acide perchlorique 5 N.

- Solution alcoolique de rouge de méthyle à 0,05 %.

- Acétate de sodium 2 M.
- Solution aqueuse de solochrome violet S.W. ou de pentachrome R.S. à 0,05 %.
- Soude 2 N.
- Solution étalon d'aluminium à 50 p.p.m. (dissoudre dans de la soude 10 N. 1,889 g d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ajuster à 1 litre avec  $\text{H}_2\text{O}$ . Diluer 20 fois une aliquote de cette solution avec NaOH 2 N.

d - Mode opératoire

- Introduire les prélèvements pour l'analyse dans des erlenmeyers.
- Ajouter 1 ml d'acide perchlorique concentré.
- Porter à sec.
- Reprendre par 1 ml d'acide perchlorique 5 N exactement mesuré.
- Ajouter 10 gouttes de rouge de méthyle, 5 ml d'acétate de sodium 2 M., 20 ml de solochrome violet à 0,05 %. Le pH est alors de  $4,6 \pm 0,1$ . Dans le cas contraire l'ajuster par NaOH ou  $\text{HClO}_4$ .
- Transvaser dans des fioles jaugées de 50 ml.
- Amener à 50 ml avec  $\text{H}_2\text{O}$ . Chauffer au bain marie à 50-70°C pendant 15 minutes. Laisser refroidir. Réajuster à 50 ml.
- Après dégazage, enregistrer le polarogramme entre - 0,2 V et - 0,8 V/E.C.S.
- Mesurer la hauteur de la 2ème vague.

e - Remarques

- La solution finale destinée à la polarographie doit contenir de 0,3 à 6 p.p.m. en aluminium.
- 1 p.p.m. dans cette solution finale fournit  $0,6 \mu\text{A}$ .
- précision :  $\pm 3 \%$  pour une prise d'essai de 50 p.p.m.

f - Références

- 1) Kolthoff I.M. - Lingane J.J. Polarography vol. - II. ed. Interscience. New-York 1952, p. 515.
- 2) Willard H.H. - Dean J.A. - Anal. Chem., 1950, 22, 1264.

Dosage complexométrique du calcium et du magnésium

Le dosage des deux éléments est effectué sur la même prise d'essai.

a - Principe (1)

- Détermination du calcium par complexation par l'acide éthylène diamine tétraacétique (E.D.T.A.) en présence de murexide comme indicateur.
- Après destruction de la murexide par chauffage en milieu chlorhydrique, détermination du magnésium par complexation à l'E.D.T.A. en présence de noir Eriochrome T.

b - Réactifs

- Solution de murexide à 0,075 % dans l'éthylène-glycol.
- Solution de noir Eriochrome T (dissoudre dans 25 ml d'éthanol 0,15 g de noir Eriochrome T et 0,5 g de borate de sodium).
- Solution tampon pH 10 (dissoudre 6 g de chlorure d'ammonium dans 50 ml d'ammoniaque. Compléter à 100 ml avec de l'ammoniaque).
- Solution aqueuse d'E.D.T.A. à 0,01 N.
- Ammoniaque concentrée.
- Acide chlorhydrique 5 N.

c - Mode opératoire

1) Dosage du calcium.

- Prélever une prise d'essai.
- Ajouter de l'eau de façon à avoir une dizaine de ml de solution.
- Amener la solution à pH 12 par de l'ammoniaque.
- Ajouter 1 ml de la solution de murexide.
- Titrer par de l'E.D.T.A. 0,01 N jusqu'à virage de la murexide (orange à violet)

2) Dosage du magnésium.

- Après titrage du calcium, porter la solution à 50 - 60° C.
- Ajouter HCl 5 N jusqu'à décoloration de la murexide.
- Ajouter 10 ml de tampon pH 10 et 1 ml de la solution de noir Eriochrome T.
- Titrer par de l'E.D.T.A. 0,01 N jusqu'à virage du noir Eriochrome T (rouge au bleu).

d - Remarques

- 1 ml d'E.D.T.A. 0,01 N correspond à 0,243 mg de magnésium et 0,400 mg de calcium.
- Précision : étant donné les difficultés d'appréciation du virage en enceinte blindée, elle est de l'ordre de  $\pm 5\%$  pour des teneurs de 0,2 mg dans les prises d'essai.

e - Référence

Welcher J.F. - The analytical uses of ethylenediamine tetraacetic acid. Ed. D. Van Nostrand Company - New York 1958 (pages 103 et 120).

Dosage spectrophotométrique du fer.

a - Principe

Dosage par colorimétrie du complexe rouge donné avec le fer (II) par la 1 - 10 phénanthroline (Charlot G. (1)).

b - Appareillage

Spectrophotomètre Jean et Constant.

c - Réactifs

- Tampon acétate pH 5,4 préparé à partir d'acétate de sodium 2 M amené à pH 5,4 par de l'acide acétique concentré.
- Solution d'hydroquinone à 1 % dans le tampon pH 5,4.
- Solution de chlorhydrate d'orthophénanthroline à 0,5 % dans l'eau.
- Solution étalon de Fe (III) à 10 p.p.m.

d - Mode opératoire

- Faire les prélèvements pour l'analyse.
- Ajouter 10 ml de solution tampon
  - 2 ml d'hydroquinone
  - 1 ml d'orthophénanthroline
- Compléter à 25 ml avec de l'eau.
- Faire la colorimétrie à  $\lambda = 480 \text{ m}\mu$ .

e - Remarques

- Pour une prise d'essai contenant de l'ordre de 10  $\mu\text{g}$  de fer, la précision totale de l'analyse est d'environ 1 %.
- Dans le cas où la séparation a été effectuée par échange d'ions, le milieu oxalique interfère. Il convient soit de préparer l'étalon en milieu oxalique, soit de détruire l'ion oxalique par chauffage en milieu nitrique.

f - Référence

Charlot G. - Méthodes de Chimie Analytique. Analyse quantitative minérale. Masson 1961, p. 738.



### Dosage polarographique du nickel

Après séparation systématique par échange d'ions, le nickel se trouve dans la même phase d'éluion que le magnésium. La colorimétrie de la diméthylglyoxime nickélique (1), première méthode de dosage utilisée, ne pouvait se faire directement (précipitation du magnésium). La manipulation comportait donc une extraction du complexe nickel-diméthylglyoxime par le chloroforme, une réextraction du nickel en milieu HCl 6 N et une nouvelle complexation du nickel en vue de la colorimétrie. La détermination polarographique proposée a l'avantage de ne nécessiter aucune séparation (2).

#### a - Principe

Mesure de la hauteur de la vague de réduction du Ni (II) en Ni (0). Dans l'électrolyte support choisi, le potentiel de demi-vague est à - 1,10 V/E.C.S.

#### b - Réactifs

- Solution étalon de nickel à 50 p.p.m. (préparée à partir de nickel métallique attaqué dans l'acide nitrique concentré, puis dilué par H<sub>2</sub>O).
- Solution d'électrolyte support 1 NH<sub>4</sub>OH M, 1 NH<sub>4</sub>Cl M.
- Solution aqueuse de gélatine à 0,5 %.

#### c - Appareillage

Polarographe Radiometer type PO4.

#### d - Mode opératoire

- Porter à sec les prélèvements d'analyse pour éliminer l'acide chlorhydrique.
- Reprendre par 10 ml d'électrolyte support.
- Ajouter 0,25 ml de la solution de gélatine.

- Compléter à 20 ml par l'électrolyte support.
- Après un dégazage de 30 secondes, enregistrer le polarogramme entre - 0,6 V et - 1,3 V/E.C.S.
- Mesurer la hauteur de la vague.

e - Remarques

- 1 p.p.m. de nickel dans la solution finale donne 0,2  $\mu$ A.
- Précision :  $\pm$  3 % pour une prise d'essai de 50  $\mu$ g.
- La durée du dégazage ne doit pas excéder 30 secondes pour ne pas changer la nature de l'électrolyte support par entraînement de  $\text{NH}_3$ .

f - Références

- 1) Charlot G. - Méthodes de Chimie Analytique. Analyse quantitative minérale. Masson 1961, pages 803 et 808.
- 2) Kiltzoff I.M. - Lingane J. - Polarography - Tome 2 - page 487. Ed. Interscience New-York 1932.

Dosage polarographique du molybdène

a - Principe

Mesure de la hauteur de la vague de réduction du molybdène (VI) en molybdène (V), selon la méthode proposée par Haight (1). Avec l'électrolyte support choisi (perchlorique - sulfurique) le potentiel de demi-vague est à - 0,22 V/E.C.S.

b - Appareillage

Polarographe radiometer type PO4.

c - Réactifs

- Acide sulfurique concentré.
- Acide perchlorique concentré.

d - Mode opératoire

- Faire les prélèvements pour l'analyse.
- Porter à sec pour éliminer l'acide chlorhydrique.
- Reprendre par 10 ml d'eau.
- Transvaser dans des fioles de 20 ml.
- Ajouter 1 ml d'acide perchlorique concentré et 1 ml d'acide sulfurique concentré (mesurer ces volumes avec précision).
- Compléter à 20 ml avec de l'eau distillée.
- Après dégazage, effectuer la polarographie entre 0 et - 0,4 volts.

e - Remarques

- 1 p.p.m. de Mo dans la solution finale fournit  $0,2 \mu A$ .
- précision :  $\pm 3 \%$  pour une prise d'essai de  $50 \mu g$  (séparation comprise).

f - Référence

Haight G.P. - Anal. Chem., 1951, 23, 1505.

Dosage colorimétrique des terres rares

La méthode utilisée est le dosage à l'Arsenazo III d'après Savvin et Muk (1) redécrit tout récemment par Budanova L.M. (2). L'avantage de ce réactif sur les précédents (Arsenazo I et Arsenazo II) est l'absence d'interférences dues aux phosphates. La même méthode est appliquée au dosage des trois groupes obtenus après séparation mais les pentes des droites d'étalonnage sont d'autant plus grandes que les poids atomiques des terres rare analysées sont plus petits. Si l'écart entre les courbes relatives au cérium et au samarium n'atteint que 4 %, il est par contre de 30 % entre le cérium et l'yttrium. Ces remarques entraînent les conséquences suivantes :

- 1) Dans le cas de la séparation en 3 groupes l'isolement du cérium et de l'yttrium permet une mesure précise de ces deux éléments. La mesure du 3ème groupe (terres rares cériques moins cérium) est entachée d'une erreur systématique due au fait que l'on peut ne se référer qu'à une droite d'étalonnage ou n'utiliser qu'un seul étalon

interne. Le choix du néodyme constituant le plus important du groupe (théoriquement lorsque la seule origine est la fission, le rapport en poids du néodyme sur les autres composants du groupe est de 2/3) permet de n'introduire qu'une erreur systématique inférieure à 1 %.

2) La séparation en deux groupes n'est valable que pour des déterminations moins précises. En effet, le pourcentage théorique en poids de l'yttrium dans l'ensemble des terres rares cériques moins cérium est d'environ 10 %, ce qui se traduit par une erreur systématique en excès de 3 % quand le néodyme est choisi comme référence de dosage.

a - Principe.

Dosage par colorimétrie du complexe formé avec les terres rares par l'Arsenazo III.

b - Appareillage.

Spectrophotomètre Jobin et Yvon.

c - Réactifs.

- Solution aqueuse d'arsenazo III à 0,04 %.
- Solution aqueuse d'acide sulfosalicylique 0,1 N.
- Tampon acétique pH 3.
- Acide chlorhydrique 3 N.
- Solutions étalons à 100 p.p.m. de cérium, yttrium, néodyme.

d - Mode opératoire.

- Faire les prélèvements pour l'analyse.
- Porter à sec.
- Reprendre par 2 ml d'HCl 3 N à chaud.
- Ajouter 2 ml d'acide sulfosalicylique 0,1 N (complexation éventuelle du fer et du calcium).
- Ajouter 5 ml d'arsenazo III à 0,04 % et 10 ml de tampon acétique. Vérifier le pH qui doit être égal à 3. L'ajuster au besoin.

- Amener à 25 ml par de l'eau.
- Faire la colorimétrie à 655 m $\mu$ .

e - Remarques

- Précision : cérium et yttrium  $\pm$  2 %.  
autres terres rares  $\pm$  3 %.
- L'ajustement du pH final est très important.  
Sa valeur conditionne la précision du résultat final.

f - Références

- 1) Savvin S.B., Muk A.A.  
Bulletin of the Institute of Nuclear Sciences, Boris Kidrich,  
1961, 12, 259, 97.
- 2) Budanova L.M. - Pinaeva S.N.  
Photometric determination of Cerium and other rare earths by  
means of Arsenazio III.  
Zh. Anal. Khim. USSR, 1965, 20, 3, 320-324.

Dosage polarographique de l'uranium

Tous les dosages concernant cet élément ont été réalisés après séparation systématique par échange d'ions. L'uranium se retrouve donc en milieu oxalique et en présence de fer. En raison de l'interférence de ce dernier, les dosages colorimétriques de l'uranium imposeraient une nouvelle séparation. Les dosages polarographiques ne présentent pas cet inconvénient.

Lorsque la teneur en uranium est de l'ordre du g/litre dans la solution de départ, on peut utiliser la méthode de Legge D.T. (1). Elle présente l'avantage d'être réalisée en milieu oxalique, donc directement sur la phase d'éluion. Les faibles teneurs habituelles d'uranium dans les solutions de produits de fission nous ont fait préférer la méthode de Sochevanov (2), beaucoup plus sensible et compatible avec les conditions de prélèvement définies dans le schéma de séparation.

a - Principe

Le vanadium (IV) interfère dans le dosage polarographique de l'uranium (VI) en entraînant une augmentation importante de la vague due à ce dernier. Cette propriété est utilisée pour le dosage de solutions ne contenant pas de vanadium. L'introduction d'une quantité constante de cet élément se traduit par un accroissement d'un facteur 10 de la sensibilité lors de la détermination de U (VI).

Le dosage est fait sur la vague de réduction de U (VI) en U (V) au potentiel  $E_{1/2} = - 0,22 \text{ U/E.C.S.}$

b - Appareillage

Polarographe Radiometer type PO4.

c - Réactifs

- Solution de chlorure de vanadyle ( $\text{VOCl}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$ ) 0,5 M.
- Acide phosphorique  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M.
- Solution d'électrolyte support : HCl 0,5 M. NaCl 1 M.  
Thymol 0,002 %.
- Acide sulfurique 2 N.
- Solution d'uranium étalon à 50 p.p.m. préparée à partir de  $\text{U}_3\text{O}_8$ .
- Solution de permanganate de potassium à  $1 \text{ g l}^{-1}$ .

d - Mode opératoire

- Faire les prélèvements pour l'analyse.
- Ajouter  $\text{KMnO}_4$  jusqu'à coloration persistante.
- Chauffer 5 minutes.
- Détruire l'excès de  $\text{KMnO}_4$  par HCl concentré.
- Porter à sec.
- Reprendre par 5 ml d'électrolyte support.
- Ajouter 4 ml de la solution  $\text{VOCl}_2$  et 0,5 ml de la solution  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .
- Compléter à 25 ml par l'électrolyte support.

- Faire la polarographie entre 0 et -0,4 V après avoir dégazé 3 minutes à l'azote.

e - Remarques

- 1 p.p.m. d'uranium dans la solution finale fournit 0,4 $\mu$ A
- Précision :  $\pm 3$  % (séparation comprise) pour une prise d'essai contenant au minimum 25 p.p.m.

f - Références

- 1) Legge D.I.  
Anal. Chem., 1954, 26, 1617 - 1621.
- 2) Sochevanov V.G., Shmakova N.V., Martynovalt, Volkova G.A.  
The increase in the sensitivity of the polarographic determination of uranium in the presence of vanadium and ions phosphate.  
Zh. Anal. Khim USSR, 1960, 16, 3, 362-363.

Dosage colorimétrique du zirconium

a - Principe

Dosage par colorimétrie de la laque donnée par l'alizarine S avec le zirconium (IV) (1).

b - Appareillage

Spectrophotomètre Jean et Constant.

c - Réactifs

- Acide chlorhydrique 0,05 N.
- Solution aqueuse d'alizarine S à 0,15 %.
- Solution étalon de zirconium à 50 p.p.m. préparée à partir d'oxychlorure de zirconium.

d - Mode opératoire

- Faire les prélèvements pour l'analyse.
- Porter à sec.

- Reprendre par 25 ml d'HCl 0,05 N et transvaser dans une fiole de 50 ml.
- Ajouter 5 ml de la solution d'alizarine.
- Amener à 50 ml par HCl 0,05 N.
- Faire la colorimétrie à  $\lambda = 520 \text{ m}\mu$ .

e - Remarque

- Pour une prise d'essai de  $100\mu \text{ g}$  la précision est de  $\pm 5 \%$ .

f - Référence

- 1) Charlot G. - Les méthodes de chimie analytique.  
Masson 1961, p. 980.



### III. 2 - Dosages radiométriques

Dans tous les cas de dosages décrits dans ce chapitre il s'agit de mesures relatives.

Les informations données par un sélecteur d'amplitude intertechnique type S.A. 40 sont sorties sur une imprimante.

L'analyseur n'est équipé d'aucun correcteur de dérive, mais la salle de comptage est climatisée à  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Les références concernant les caractéristiques physiques des différents radioisotopes sont tirées des publications suivantes :

- Crouthamel C.E. - Applied Gamma Ray Spectrometry.  
Pergamon Press - 1960.
- Nuclear data sheets - National Academy of Sciences.  
National Research Council.
- Heath R.L. - Scintillation Spectrometry Gamma Ray Spectrum Catalogue -  
A.E.C. - Research and Development Report IDO 16408 and IDO 16880.
- Slater D.N. - Gamma Rays of Radionuclides in order of increasing  
Energy - Butterworths 1962.
- Reviews of Modern Physics.

#### 1. Dosage radiométrique par spectrométrie gamma à scintillation

##### a - Conditions générales

- Pour la réalisation de ce type de mesure, le sélecteur d'amplitude est équipé d'une sonde comprenant un cristal NaI (Tl) de 100 mm de diamètre et 75 mm d'épaisseur et un photomultiplicateur 54 A.V.P. Ces derniers sont placés au centre d'un château de plomb de 10 cm d'épaisseur et de dimensions intérieures 110 x 110 x 140 cm.

- Les étalons et les échantillons à analyser peuvent être présentés pour le comptage sous deux formes différentes :
- Soit sous forme de sources sèches préparées dans des supports en plexiglass type C.E.A. S.S.2.
- Soit sous forme de prélèvements liquides déposés dans des tubes en verre de 10 mm. de diamètre intérieur placés sur support spécial en plexiglass. Dans ce dernier cas, assurer aux étalons une longue conservation, des étalons intermédiaires sont préparés comme suit :
- mise à sec de quantités quelconques de l'étalon,
- remplissage du tube avec une résine (type araldite),
- étalonnage par une solution étalon présentée dans les mêmes conditions que les échantillons analysés.
- La distance source-détecteur est toujours égale à 3 cm.

b - Dosage des  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ , de la somme  $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ , des mélanges des radioéléments en équilibre séculaire  $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$  et  $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$ .

Dans tous les cas précités, les radioisotopes isolés sont obtenus radiochimiquement purs.

En ce qui concerne  $^{137}\text{Cs}$ , on ne considère ici que le cas où l'interférence obligatoire du  $^{134}\text{Cs}$  est négligeable.

La méthode appliquée est la mesure indirecte de l'activité par comparaison directe avec un étalon (1). Ce choix est légitimé par les remarques suivantes :

- Le nombre d'étalons nécessaires est restreint.
- Leur conservation est aisée étant donné les longues périodes qui les caractérisent.
- Leur préparation sous une forme identique aux sources à mesurer ne pose aucun problème.

- L'erreur totale sur l'analyse n'excède pas 3 à 5 %, compte tenu du rendement de la séparation, de l'erreur sur l'étalon, et de l'erreur statistique propre aux 2 mesures effectuées.

La mesure est réalisée par comparaison du nombre d'impulsions présentes sous les pics d'absorption totale des étalons et des inconnus, après soustraction du bruit de fond. Il est évident que, pour des conditions électroniques données, la durée de l'enregistrement conditionnée par l'erreur statistique maximale admise est fonction de l'activité de la source traitée. Dans notre cas, il est toujours possible de nous ramener à des activités de l'ordre du  $\mu$  Ci. Les conditions de mesures sont résumées dans le tableau ci-après :

Radioisotope dosé	$^{137}\text{Cs} + ^{137}\text{Ba}^m$ dosage sur $^{137}\text{Ba}^m$	$^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ dosage sur $^{144}\text{Pr}$	$^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ dosage sur $\text{Ce } ^{144}$	$^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$	$^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$	$^{125}\text{Sb}$
Durée du comptage en minutes.	5	10	5	10	5	5
Conditions d'enregistrement	0 - 1 Mev 200 canaux	0 - 1 Mev 200 canaux	0 - 500 Kev 200 canaux	0 - 1 Mev 200 canaux	0 - 1 Mev 200 canaux	0 - 1 Mev 200 canaux
Zone de comptage	canal le plus chargé et 9 canaux de part et d'autre à 660 Kev	canal le plus chargé et 9 canaux de part et d'autre à 695 Kev	canal le plus chargé et 4 canaux de part et d'autre à 130 Kev	canal le plus chargé et 9 canaux de part et d'autre à 515 Kev	canal le plus chargé et 9 canaux de part et d'autre à 750 Kev	canal le plus chargé et 9 canaux de part et d'autre à 427 Kev
Précision totale de l'analyse (séparation + dosage)	3 à 5 % selon la précision de l'étalon.					

Remarque.

Le  $^{137}\text{Cs}$  est toujours contaminé par du  $^{134}\text{Cs}$ . Mais le dosage précédent reste valable lorsque la teneur en  $^{134}\text{Cs}$ , est inférieure à 1 % du  $^{137}\text{Cs}$ . Dans ce cas, la méthode de comparaison directe à un étalon n'est, par contre, pas applicable au dosage du  $^{134}\text{Cs}$ , l'interférence due au ( $^{137}\text{Cs} + ^{137}\text{Ba}^m$ ) étant trop importante.

c - Dosage des constituants du mélange de deux radioéléments. Mélanges  
 $^{134}\text{Cs} + (^{137}\text{Cs} + ^{137m}\text{Ba}) ; ^{103}\text{Ru} + (^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}) ; ^{141}\text{Ce} +$   
 $(^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr})$  (2)

Etant donné l'âge des solutions de produits de fission traitées dans ce programme de travail, les deux derniers mélanges cités n'ont pas été rencontrés. L'étude a néanmoins été faite pour confirmer l'absence de  $^{103}\text{Ru}$  et de  $^{141}\text{Ce}$ . Son application à un programme ultérieur est par ailleurs absolument certaine.

Le principe de dosage utilisé est la méthode graphique. La méthode des moindres carrés qui lui est supérieure dans le cas des faibles teneurs n'a pas encore été utilisée, le sélecteur n'étant pas équipé d'un correcteur de dérive.

Principe.

Les trois mélanges isotopiques sont formés de constituants qui présentent une caractéristique commune.

Le spectre gamma émis par les deux radioéléments constitutifs comporte deux zones :

- une zone de basse énergie commune aux deux émetteurs dans laquelle les pics d'absorption totale caractéristiques sont confondus,
- une zone particulière à un seul émetteur caractérisée par un ou plusieurs pics d'énergie plus élevée.

La même technique de comptage peut donc être appliquée aux trois mélanges.

Soient : A et B les deux constituants d'un mélange donné

X la zone commune à A et B  
Y la zone propre à B

- 1) L'étalon de B permet une mesure indirecte de l'activité de B par comparaison directe des taux de comptage donnés par l'inconnu et l'étalon dans la zone Y.
- 2) Ce même étalon permet d'établir un rapport K des taux de comptage dans les zones Y et X, donc de définir la contribution de B dans la zone commune X. Après soustraction de cette contribution, la mesure indirecte de l'activité de A est alors possible. Un étalon de A permet une fois pour toutes de relier son activité à un taux de comptage dans la zone X.

Dans le cas particulier où A est un radioélément à période courte, la méthode présente l'intérêt considérable de supprimer définitivement l'intermédiaire de son étalon.

L'étalon B seul, de période longue, permet d'assurer la reproductibilité des mesures. A tout instant, par simple vérification des taux de comptage (rapportés à l'unité d'activité) et du rapport K, il est possible de contrôler les conditions de comptage et même, le cas échéant, d'apporter une correction à la relation :  $\frac{\text{taux de comptage}}{\text{activité}}$  de A.

#### Remarques.

- 1) Dans les cas d'équilibre séculaire d'un ou des constituants ( $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh} - ^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ ) les activités considérées représentent la somme des activités des substances mères et filles.
- 2) L'interférence due au bruit de fond est éliminée par soustraction de celui-ci pendant un temps de stockage actif égal au temps d'enregistrement.

3) La queue du pic d'absorption totale du à l'émetteur A peut interférer dans la zone propre à B. L'interférence est signalée et permet de resserrer les résultats :

Le premier résultat concernant B permet d'atteindre une valeur approchée de A. On en déduit une interférence approchée de A dans la zone Y.

La soustraction de cette interférence permet d'obtenir une valeur plus précise de B qui précise à son tour A etc ...

En fait une seule correction a toujours été suffisante.

Application au mélange  $^{134}\text{Cs} + (^{137}\text{Cs} + ^{137\text{m}}\text{Ba})$

Présentation de la source Source sèche support S.S.2.

Distance source-détecteur 3 cm

Ghoix des zones de comptage (remarq.1) a) Zone commune à  $^{134}\text{Cs}$  et ( $^{137}\text{Cs} + ^{137\text{m}}\text{Ba}$ ) : région de 610 à 660 Kev.  
b) Zone particulière au  $^{134}\text{Cs}$  : région de 795 à 820 Kev.

Conditions de comptage 0 - 1 Mev - 200 canaux

Temps de comptage 15 minutes

	région 610-660 Kev		région 795-820 Kev	
Taux de comptage fournis par les étalons B.F. soustrait. (remarque 2)	1 $\mu\text{Ci}$ $^{134}\text{Cs}$	716 000	377 000	1,9
	1 $\mu\text{Ci}$ $^{137}\text{Cs}$	782 000	1600 $\pm$ 250	
Précision de la mesure	Composition du mélange	Erreur expérimentale sur $^{134}\text{Cs}$	Erreur expérimentale sur $^{137}\text{Cs}$	
	2 $\mu\text{Ci}$ $^{137}\text{Cs}$ + 0,1 $\mu\text{Ci}$ $^{134}\text{Cs}$	2 %	0,5 %	
	2 $\mu\text{Ci}$ $^{137}\text{Cs}$ + 0,04 $\mu\text{Ci}$ $^{134}\text{Cs}$	4 %	0,5 %	
	2 $\mu\text{Ci}$ $^{137}\text{Cs}$ + 0,01 $\mu\text{Ci}$ $^{134}\text{Cs}$	15 %	0,5 %	

Précision de la méthode Ajouter aux valeurs précédentes la précision de l'étalon.

Seuil de détection Dans 2  $\mu\text{Ci}$  de  $^{137}\text{Cs}$ , on peut déceler environ  $2 \cdot 10^{-3}$   $\mu\text{Ci}$  de  $^{134}\text{Cs}$ , soit 1% en activité.



Remarque 1.

Des essais ont été effectués pour déterminer le  $^{134}\text{Cs}$  en 0 - 2 Mev dans la zone de 1,37 Mev. Nous avons abandonné cette méthode, en raison des faibles taux de comptage obtenus : 1000 coups par minute et par  $\mu\text{Ci}$  de  $^{134}\text{Cs}$ .

D'autre part, faire la consommation de toutes les impulsions contenues entre 0,795 et 2 Mev n'apporte aucun avantage.

Remarque 2.

L'étalon  $^{137}\text{Cs}$  étant obligatoirement contaminé par du  $^{134}\text{Cs}$ , nous avons mesuré les taux de comptage donnés par celui-ci dans les 2 zones choisies après soustraction du  $^{134}\text{Cs}$  sur l'étalon  $^{137}\text{Cs}$  (méthode de William Lee). Cela implique une imprécision dans la détermination effectuée sur la zone 795 - 820 Kev et limite la méthode.

Application au mélange ( $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$ ) +  $^{103}\text{Ru}$ .

Présentation de la source Source sèche support S.S.2.  
 Distance source détecteur 3 cm  
 Choix des zones de comptage a) zone commune à  $^{106}\text{Rh}$  et  $^{103}\text{Ru}$  : canal le plus chargé et 50 KeV de part et d'autre dans la région 0,500 MeV.  
 b) zone particulière à  $^{106}\text{Ru}$  0,8 - 2 MeV  
 Conditions de comptage 0 - 2 MeV - 200 canaux  
 Temps de comptage 1/2 heure

	région 0,5 MeV	région 0,8-2 MeV	K
1 $\mu\text{Ci}$ $^{103}\text{Ru}$	4.150.000	7.000	
1 $\mu\text{Ci}$ $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$	436.000	79.200	5,5

Précision de la mesure	Composition du mélange	Erreur expérimentale sur $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$	Erreur expérimentale sur $^{103}\text{Ru}$
	0,5 $\mu\text{Ci}$ $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$ + 0,5 $\mu\text{Ci}$ $^{103}\text{Ru}$	1,5 %	0,2 à 0,3 %
	0,05 $\mu\text{Ci}$ $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$ + 1 $\mu\text{Ci}$ $^{103}\text{Ru}$	10 %	0,1 %
	1 $\mu\text{Ci}$ $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$ + 0,05 $\mu\text{Ci}$ $^{103}\text{Ru}$	1 %	2,5 %

Précision de la méthode Ajouter aux valeurs précédentes la précision de l'étalon.  
 a) Limite de détection des  $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$

Seuils de détection (remarque)	Activité en $^{103}\text{Ru}$	Rapport $\frac{^{106}}{^{103}}$ détecté
	$10^{-2}$ $\mu\text{Ci}$	45 %
	$10^{-1}$ $\mu\text{Ci}$	5 %
	1 $\mu\text{Ci}$	0,7 %

b) Limite de détection du  $^{103}\text{Ru}$ .

Activité $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$	Rapport $\frac{^{103}}{^{106}}$ détecté
$10^{-2} \mu\text{Ci}$	1 %
$10^{-1} \mu\text{Ci}$	) inférieur à
1 $\mu\text{Ci}$	) 0,5 %

Remarque (seuils de détection)

Etant donné les conditions choisies pour la mesure (durée de comptage : 1/2 heure), on voit que l'on a intérêt à travailler sur des sources ayant une activité totale d'environ 1  $\mu\text{Ci}$ . Le seuil de détection  $\frac{^{106}}{^{103}}$  ou  $\frac{^{103}}{^{106}}$  sera alors au moins égal à 1 %.

Application au mélange ( $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ ) +  $^{141}\text{Ce}$ .

Présentation de la source Source liquide - (1 ml dans tube de verre)

Distance source détecteur 3 cm

Choix des zones de comptage  
 a) zone commune à  $^{141}\text{Ce}$  et  $^{144}\text{Ce}$  : canal le plus chargé et 75 KeV de part et d'autre dans la région 0,140 MeV  
 b) zone particulière au  $^{144}\text{Pr}$  : canal le plus chargé et 50 KeV de part et d'autre dans la région 0,7 MeV

Conditions de comptage (remarque)  
 a) zone commune : 0 à 0,5 MeV - 200 canaux  
 b) zone particulière : 0-1 MeV - 200 canaux

Temps de comptage  
 a) zone commune : 10 minutes  
 b) zone particulière : 1 heure

Taux de comptage fournis par les étalons (B.F. sous traits)

	région 0,140 MeV	région 0,7 MeV	K
$1 \mu\text{Ci } ^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$	216.500	42.000	5,1
$1 \mu\text{Ci } ^{141}\text{Ce}$	1.436.000	-	

Précision de la mesure

Composition du mélange	Erreur expérimentale sur $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$	Erreur expérimentale sur $^{141}\text{Ce}$
$1 \mu\text{Ci } ^{144}\text{Ce} - ^{144}\text{Pr}$ + $1 \mu\text{Ci } ^{141}\text{Ce}$	1 %	0,3 %
$1 \mu\text{Ci } ^{144}\text{Ce} - ^{144}\text{Pr}$ + $0,1 \mu\text{Ci } ^{141}\text{Ce}$	1 %	3 %
$0,1 \mu\text{Ci } ^{144}\text{Ce} - ^{144}\text{Pr}$ + $1 \mu\text{Ci } ^{141}\text{Ce}$	3 %	0,2 %

Précision de la méthode

Ajouter aux valeurs précédentes la précision de l'étalon.

a) Limite de détection du  $^{141}\text{Ce}$ .

Activité en $^{144}\text{Ce} - ^{144}\text{Pr}$	Rapport $\frac{^{141}\text{Ce}}{^{144}\text{Ce}}$ détecté
$10^{-2} \mu\text{Ci}$	2 %
1 $\mu\text{Ci}$	0,5 %

b) Limite de détection du  $^{144}\text{Ce} - ^{144}\text{Pr}$ . Nous ne l'avons pas déterminée, le rapport  $\frac{^{141}\text{Ce}}{^{144}\text{Ce}}$  dans les produits de fission étant au maximum égal à 10. Le 3ème cas donné comme exemple de précision est d'ailleurs un cas inexistant.

Remarque.

Dans le cas du cérium, nous avons choisi des conditions de comptage différentes pour la zone commune aux  $^{141}\text{Ce}$  et  $^{144}\text{Ce}$  et la zone propre au  $^{144}\text{Pr}$ . Il convient en effet de compter plus longtemps le pic du  $^{144}\text{Pr}$  pour avoir de bonnes statistiques de comptage, mais dans ce cas la zone commune est fréquemment saturée. Une deuxième mesure s'impose donc pendant un temps plus court pour la mesure de cette dernière zone. On obtient par ailleurs une meilleure reproductibilité des mesures dans la zone à 140 KeV en travaillant sur une échelle énergétique allant de 0 à 0,5 MeV.

d - Références.

1) Chimie Analytique - Spectrométrie gamma à scintillation - CETAMA.

2) Guillon A.- Colonomos M. - Sauvagnac R.

Comptage relatif par spectrométrie gamma des ruthénium 103 et ruthénium 106 dans le mélange des deux isotopes. Radiochimica Acta 2, 36 - 40 (1963).

II. Dosage radiométrique par combinaison des spectrométries gamma et bêta à scintillation. Dosage des constituants du mélange  $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ .

a - Principe.

Pour les deux émetteurs, le rapport de branchement et l'énergie du rayonnement gamma émis sont pratiquement identiques. Il s'ensuit que, si l'activité totale d'un mélange inconnu peut toujours être déterminée en spectrométrie gamma par comparaison à un étalon  $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$  de composition in-différente, cette technique s'applique difficilement à la détermination de la composition du mélange. Par contre, la spectrométrie bêta permet par comparaison des mêmes sources l'analyse facile du  $^{95}\text{Zr}$ . En effet :

le  $^{95}\text{Zr}$  a un spectre bêta d'énergie maximal 0,396 MeV, exception faite de l'émission bêta de 0,885 MeV représentant 2 % du total : cette dernière conduit au  $^{95\text{m}}\text{Nb}$  qui se désexcite par conversion interne avec 90 heures de période.

Pour le  $^{95}\text{Nb}$  l'énergie bêta maximale est de 0,160 MeV, à l'exception de 1 % de 0,930 MeV.

Dans un spectre bêta la zone de 0,160 MeV à 0,400 MeV est particulière au  $^{95}\text{Zr}$ , restriction faite des deux interférences dues au  $^{95\text{m}}\text{Nb}$  et au bêta du  $^{95}\text{Nb}$ .

b - Appareillage.

Il comprend l'équipement décrit en I.A. destiné à la spectrométrie gamma. En outre, le sélecteur est relié à une sonde bêta. Cet ensemble est placé dans la même enceinte blindée que la sonde gamma et un commutateur permet le branchement immédiat de l'un ou l'autre des détecteurs sur l'analyseur. La sonde utilisée est constituée d'un cristal plastique de paraterphenyle et de tétraphényle butadiène dans du polystyrène de 5 mm d'épaisseur et 30 mm de diamètre et d'un photomultiplicateur 53 AVP.

c - Présentation des sources.

Dans ce cas particulier, les sources sont toujours préparées par mise à sec dans des supports de plexiglass à fenêtre de mylar (type C.E.A. modèle S.S.2.).

Le même étalon sert pour les deux comptages gamma et bêta. Il a été préparé à partir de  $^{95}\text{Zr}$  exempt de  $^{95}\text{Nb}$ . La connaissance du temps zéro de la séparation permet de déterminer à chaque instant par le calcul, l'activité totale et le rapport des activités du mélange.

d - Conditions de comptage.

Pour la mesure gamma, les conditions sont décrites dans le chapitre précédent.

Les spectres bêta sont enregistrés entre 0 et 0,5 MeV sur 400 canaux. Pour avoir l'activité du  $^{95}\text{Zr}$ , on compare les taux de comptage donnés par l'étalon et l'inconnu dans la zone 0,2 à 0,4 MeV.

La sensibilité du cristal plastique au rayonnement gamma n'est pas négligeable et on doit supprimer son interférence sur le spectre bêta. Pour cela, on opère comme suit :

on enregistre le spectre brut en plaçant la source à 3 mm du scintillateur plastique, on soustrait alors la contribution gamma après interposition d'un écran d'aluminium ( $170 \text{ mg/cm}^2$ ) entre la source et le cristal et en conservant les mêmes conditions de géométrie que dans l'enregistrement précédent. On obtient alors le spectre bêta pur.

e - Interférences.

Le  $^{95\text{m}}\text{Nb}$  se désactive à 100 % par conversion interne dont le pic apparaît à 0,218 MeV. Entre  $^{95\text{m}}\text{Nb}$  et  $^{95}\text{Zr}$ , il s'établit un équilibre transitoire. Le  $^{95}\text{Nb}$  interfère par son bêta le plus énergique de 0,930 MeV.

Les interférences dues au  $^{95m}\text{Nb}$  sont donc fonction de l'activité en  $^{95}\text{Zr}$  alors que celles du  $^{95}\text{Nb}$  sont proportionnelles à sa propre activité.

Pour la détermination expérimentale de l'importance de ces deux interférences, nous sommes partis d'une solution  $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$  étalon dont le rapport des activités des deux radioéléments est connu. Les  $^{95}\text{Nb}$  et  $^{95m}\text{Nb}$  ont alors été obtenus, supposés exempts de  $^{95}\text{Zr}$ , par la méthode d'extraction au TTA de Moore. Après séparation, l'activité présente dans la région de 0,2 à 0,4 MeV pouvait être attribuée :

- à une fraction du spectre de 0,930 MeV du  $^{95}\text{Nb}$
- au pic de conversion de  $^{95m}\text{Nb}$
- à des traces éventuelles de  $^{95}\text{Zr}$ .

Dans les premières heures, la diminution du taux de comptage dans cette région est essentiellement à attribuer au  $^{95m}\text{Nb}$ . En fait la période de décroissance n'était que légèrement supérieure à 90 heures. On a pu ainsi remonter au nombre de coups dus au  $^{95m}\text{Nb}$  au temps zéro et le relier à l'activité du  $^{95}\text{Zr}$ .

La même source a été stockée jusqu'à décroissance totale du  $^{95m}\text{Nb}$ . On a mesuré alors la valeur et la période du taux de comptage résiduel. On a ainsi établi la valeur de l'interférence due au  $^{95}\text{Nb}$ . Le fait que la période a été trouvée voisine de 35 jours montre que la quantité de  $^{95}\text{Zr}$  était négligeable.

Le taux de comptage du  $^{95}\text{Zr}$  dans la même région a été mesuré sur la source de départ, déduction faite des interférences trouvées précédemment.

Les résultats sont groupés ci -dessous.

Taux de comptage dans la zone 0,200 - 0,400 MeV pour 30 minutes de comptage :



1 $\mu\text{Ci}$ $^{95}\text{Zr}$	750.000 $\pm$ 1.700
- $^{95\text{m}}\text{Nb}$	13.500 $\pm$ 3.000 par $\mu\text{Ci}$ de $^{95}\text{Zr}$
1 $\mu\text{Ci}$ $^{95}\text{Nb}$	15.000 $\pm$ 3.000

f - Remarques

- a) Comme il s'agit ici de mesures relatives, le fait que les solutions de produits de fission ont subi un assez long refroidissement permet de simplifier les corrections suivant l'âge de l'étalon.

Si ce dernier a été séparé depuis au moins 15 jours, on peut considérer que l'équilibre  $^{95}\text{Zr} - ^{95\text{m}}\text{Nb}$  est pratiquement atteint. On n'a plus à prendre en considération les différences d'interférence due au  $^{95\text{m}}\text{Nb}$ .

Si l'étalon a été séparé depuis au moins 3 mois, les interférences dues au  $^{95}\text{Nb}$  lui-même peuvent à peu de choses près être tenues pour identiques. Les calculs montrent que l'interférence réelle due à la différence de composition entre les deux sources comparées ne dépassera pas 1 %. La manipulation se ramène alors à une comparaison pure et simple des taux de comptage.

- b) La précision est selon les cas de 1 à 2 %. Il convient d'ajouter à cette valeur la précision de l'étalon. Cette précision ne peut être obtenue que lorsque les charges en sels des sources comparées sont voisines (dans notre cas elle est pratiquement nulle). Les différences d'antiabsorption sont alors négligeables.

g - Référence

A. Guillon - M. Colonomos et R. Sauvagnac - Commissariat à l'Energie Atomique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Département des Radioéléments. Sonderdruck aus Radiochimica Acta 2, 213-215 (1964)

III. Dosages radiométriques par spectrométrie bêta à scintillation.

III - 1. Dosage du  $^{147}\text{Pm}$ .

a - Principe

Le prométhium  $^{147}\text{Pm}$  est caractérisé par une émission bêta d'énergie maximale égale à 0,22 MeV. Pour une telle énergie, la précision d'une mesure relative est essentiellement soumise à l'identité des phénomènes d'absorption dans les deux sources comparées (toutes les autres conditions de mesure étant par ailleurs égales). Les différences de charge en sels toujours rencontrées entre les solutions issues de la séparation des produits de fission et les solutions étalons font à priori préférer aux autres modes de comptage la technique de la scintillation liquide (1 - 2).

b - Appareillage

L'analyseur Intertechnique SA 40 est relié par l'intermédiaire d'un préamplificateur A 13 à la sonde bêta qui comprend :

- (a) - un mélange scintillateur introduit dans des flacons en verre de 20 ml munis de bouchons vissés en matière plastique blanche (type Packard). Ces flacons sont placés dans un cylindre de téflon qui joue le rôle de réflecteur.
- (b) - un photomultiplicateur E.M.I. 6097 F. Pour obtenir une bonne résolution énergétique, il est indispensable de relier ces deux organes par un joint optique. Celui-ci est réalisé en trempant, avant usage, le fond du flacon de comptage dans de la graisse silicone 30.000 centistokes.

Cet ensemble, schématisé sur la figure 5, est installé dans un château de plomb de 50 mm d'épaisseur et de dimensions intérieures 100 - 100 - 200 mm. Lors de l'ouverture de la porte, un switch permet de couper la haute tension appliquée sur le photomultiplicateur.

c - Choix du scintillateur

Les essais expérimentaux nous ont amenés à abandonner successivement différents mélanges proposés dans la littérature (3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8). Le mélange adopté se résume à une solution de 4 g de diphényl - 2,5 oxazole (P.P.O.) dans un litre de toluène (9).

d - Mode opératoire

La manipulation décrite ici a pour but d'incorporer la source dans le scintillateur. La géométrie du comptage est alors voisine de  $4\pi$ .

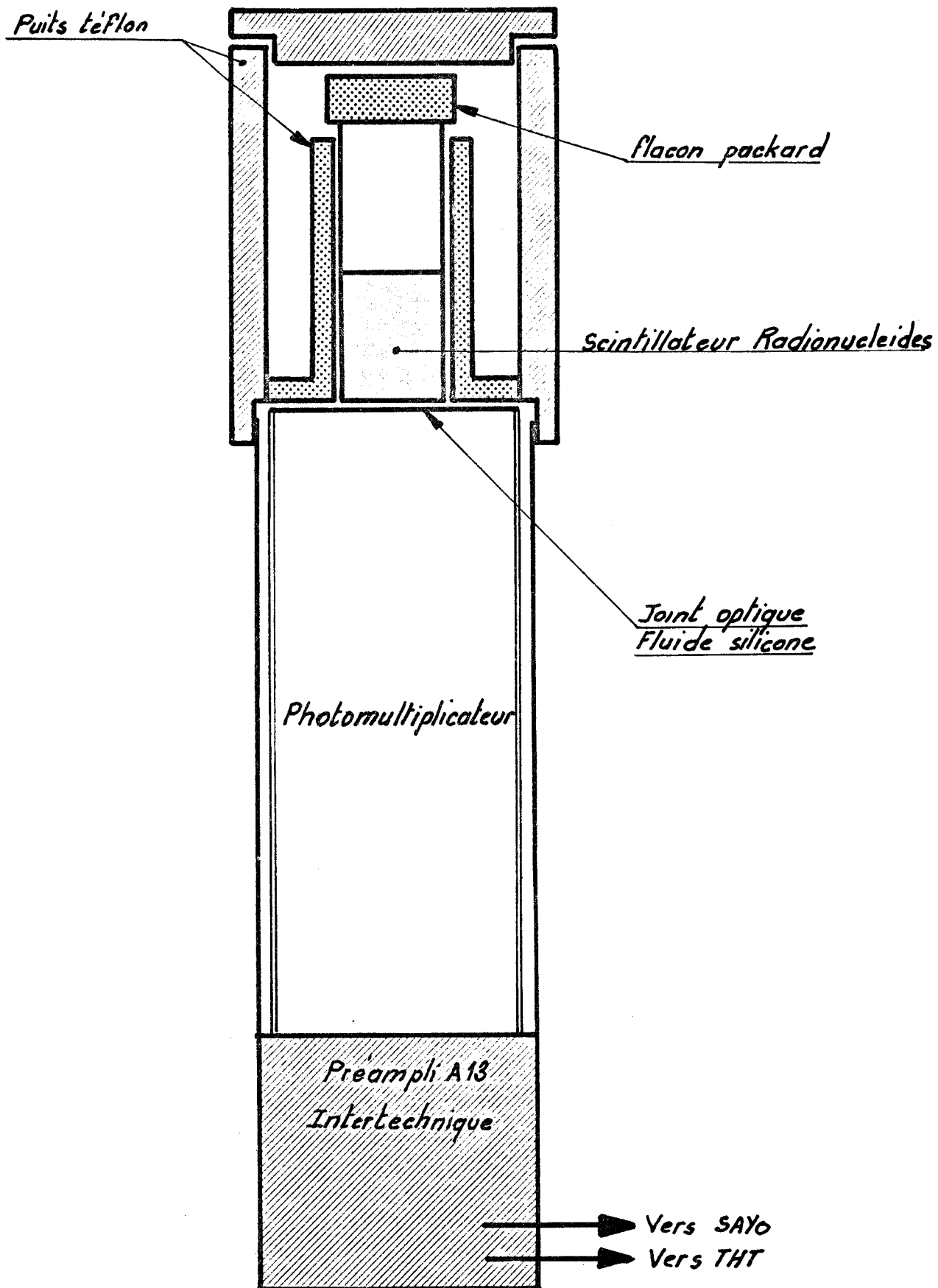
- Faire un prélèvement de l'inconnu et de l'étalon.
- Porter à sec.
- Reprendre en milieu HCl 0,1 N.
- Extraire par un volume égal d'une solution d'acide bis (2 - éthylhexyl) orthophosphorique ( $D_2$ EHPA) 1,5 M dans du toluène (extraction quantitative).
- Introduire des aliquotes de 0,1 ml de la phase organique dans 10 ml de scintillateur.
- Comparer les taux de comptage fournis dans la bande d'énergie comprise entre 0,050 et 0,230 MeV.

e - Remarques

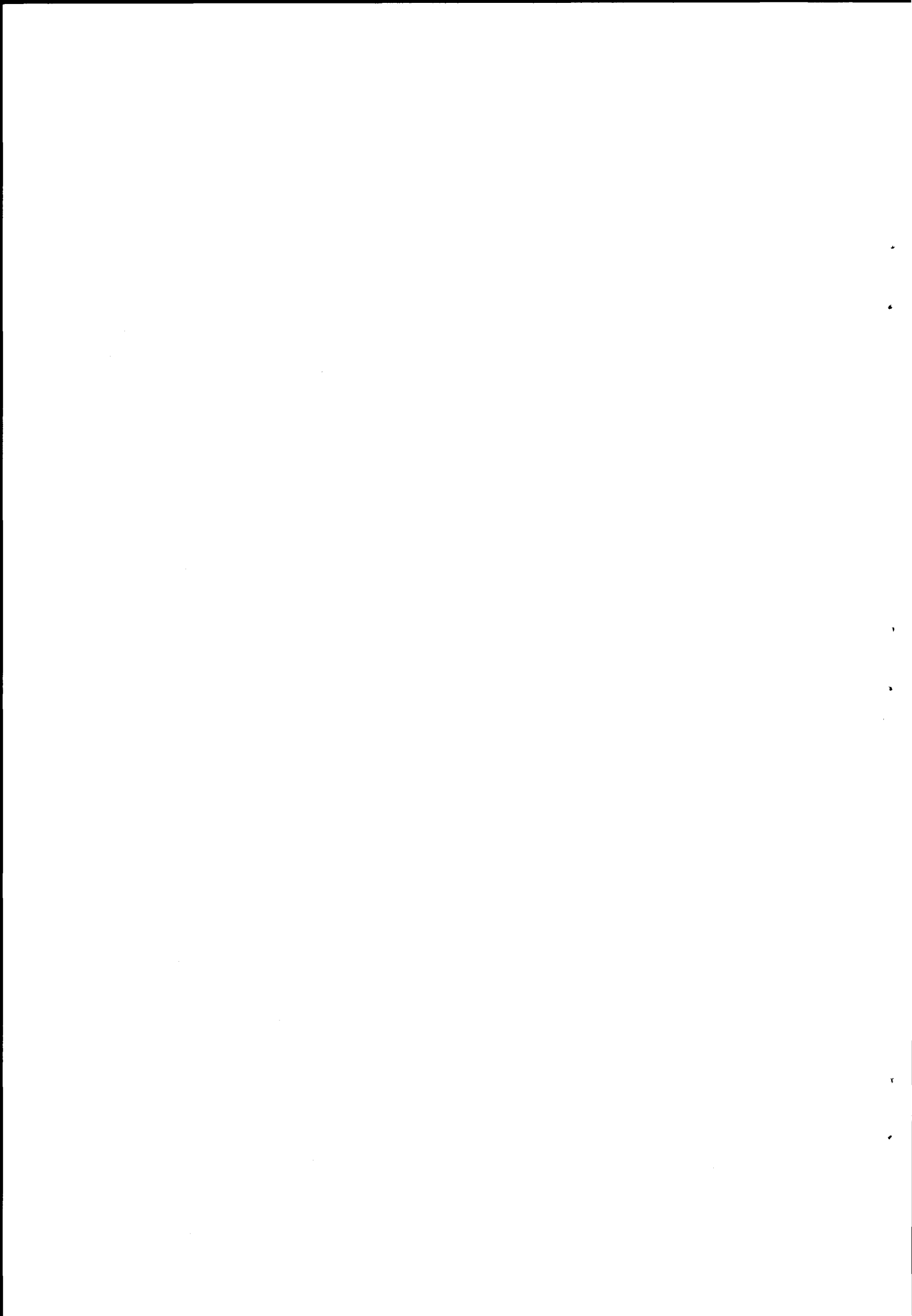
- La dilution proposée (0,1 ml de phase organique dans 10 ml de scintillateur) est imposée par le fait que le  $D_2$  EHPA en trop forte concentration colore la solution scintillante finale. Il s'ensuit une extinction presque totale de la scintillation.
- Précision :  $\pm 3$  à 5 % selon la précision de l'étalon.

f - Références

1. Liquid scintillation counting - Pergamon Press - 1957.
2. Rapkin E. "Liquid scintillation counting 1957-1963 - A Review" Intern. J. Appl. Rad. and Isot. 1964., 15, p. 69 - 87.
3. Britt. - "The radiochemical determination of Promethium 147 in fission products". Anal. Chem. 1961, 33, 602.
4. Sarnat. - Jeffay.  
Anal. Chem. 1962, 34, 6.
5. Ludwick J.D. - "Liquid scintillation of Promethium 147 Bioassay procedure" - Anal. Chem. 1964, 36, 6.
6. Taniellan C., Coche A., Deluzarche A., Lavstriat G., Maillard A. - "Influence de la purification du solvant sur le rendement des scintillateurs liquides". Inter. J. of Appl. Rad. and Isot.
7. Duquesne H., Govaerts J., Gueben G., Putzeys J.V.  
"Recherche sur les scintillateurs liquides utilisés pour la mesure des rayons bêta mous". Annales de la société scientifique de Bruxelles. Tome 76, n° III, p. 105-112.
8. Golostein G., Lyon W.S. - "Liquid scintillators using 1 - Methylnaphtalene". Intern. J. of Appl. Rad. and Isot. 1964, 15, 133-137.
9. A. Guillon, J. Pintena, R. Sauvagnac.  
"Factors affecting Energy Resolution in Liquid Scintillation Counting" - Nature, vol. 205, n° 4977, p. 1200.



SONDE SCINTILLATION LIQUIDE Fig 5



### III. 2. Dosage du $^{90}\text{Sr}$ .

Le dosage du  $^{90}\text{Sr}$  est relativement simple lorsque le  $^{89}\text{Sr}$  a décru.

#### a - Détermination directe par dosage de $^{90}\text{Sr}$ .

Tous les essais de mesure de cet émetteur par la technique de scintillation liquide entrepris jusqu'à ce jour se sont soldés par un échec. En effet :

- 1. Il ne nous a pas encore été possible de réaliser l'extraction quantitative du strontium dans un milieu scintillant convenable.
- 2. Le mélange  $\text{D}_2\text{EHPA} - \text{TBP}$  permet bien l'extraction totale mais son introduction dans le scintillateur entraîne, du fait du TBP une extinction complète.
- 3. Un essai a été également réalisé qui consiste à mélanger par agitation dans les flacons de comptage 0,1 ml des solutions comparées (en milieu  $\text{HCl}$  0,1 N) avec 10 ml de scintillateur P.P.O. - toluène. La plus grande partie de  $^{90}\text{Sr}$  est alors comptée en géométrie  $4\pi$ . Cette fraction non reproductible est comprise entre 85 et 98 %. Elle correspond à la partie de phase aqueuse qui est intimement mélangée au toluène, soit du fait de son produit de solubilité, soit sous forme de suspension. Le reste de la phase aqueuse demeure isolé et le  $^{90}\text{Sr}$  présent (2 à 15 %) est compté en  $2\pi$ . Les taux de comptage obtenus sont en définitive compris entre 92,5 et 99 % de la valeur réelle. Il faut donc multiplier les essais pour obtenir une précision suffisante.

Il nous semble préférable d'utiliser l'appareillage et le mode de présentation décrits en II B et II C à propos du dosage de  $^{95}\text{Zr}$ . Par dilution on peut toujours obtenir des solutions finales assez peu chargées en sels pour que la comparaison échantillon-étalon ne soit pas faussée par une différence importante des phénomènes d'autoabsorption.

### Mode opératoire

La solution étalon est un mélange  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$  à l'équilibre. L'énergie maximale des bêtas émis est 0,54 MeV pour  $^{90}\text{Sr}$  et 2,27 MeV pour  $^{90}\text{Y}$ . Un comptage relatif implique donc la séparation du  $^{90}\text{Sr}$  sur l'étalon lui-même.

Celle-ci est réalisée simultanément à la séparation sur produits de fission selon le schéma décrit précédemment, mais dans ce cas on ne commence qu'au stade de l'extraction par le mélange  $\text{D}_2\text{EHPA} - \text{TBP}$ .

Après séparation, des aliquotes de l'étalon et de l'inconnu sont portées à sec. La mesure est réalisée par comparaison des taux de comptage fournis dans la bande d'énergie comprise entre 0,1 et 0,54 MeV.

### Remarques

Les séparations de l'inconnu et de l'étalon étant simultanées, il n'y a pas à tenir compte du faible pourcentage d'activité dû à  $^{90}\text{Y}$  qui a décru entre la séparation et le comptage.

- Précision : 3 à 5 % selon la précision de l'étalon.

### b - Détermination indirecte par dosage de $^{90}\text{Y}$ .

La séparation du strontium ne s'impose en fait que dans deux cas d'analyses :

- s'il s'agit de faire le bilan rapide d'une étude de procédé de séparation du  $^{90}\text{Sr}$ . Dans ce cas, la période de  $^{90}\text{Y}$  étant de  $64,3 \pm 0,3$  heures (1) l'équilibre séculaire  $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$  ne peut être atteint dans les différents stades du traitement ;
- s'il s'agit de réaliser l'analyse sur des produits de fission plus jeunes. C'est alors la seule façon de déterminer  $^{89}\text{Sr}$  dans le mélange  $^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$  (voir remarque).

Dans le cas des solutions longuement refroidies il est plus logique de séparer directement  $^{90}\text{Y}$  (qui est en équilibre avec  $^{90}\text{Sr}$ ) et de remonter par le calcul à  $^{90}\text{Sr}$ . En effet :



1. La séparation de l'yttrium est aussi rapide et précise que celle du strontium.
2. La période de  $^{90}\text{Y}$  est connue avec une bonne précision (1). De plus, elle est relativement longue, ce qui permet de négliger l'imprécision dans la détermination du temps zéro de la séparation (le temps écoulé entre la séparation et le dosage doit être connu pour permettre la correction de décroissance).
3. Le béta caractéristique de  $^{90}\text{Y}$  est très énergétique. Les mesures seront donc peu entachées par les erreurs dues aux différences d'autoabsorption.
4. L'énergie maximale des bétas émis est de 0,54 MeV pour  $^{90}\text{Sr}$  et 2,27 MeV pour  $^{90}\text{Y}$ . Cette caractéristique est particulièrement intéressante car elle permet de réaliser les comptages relatifs dans la zone comprise entre 0,6 et 2,27 MeV sans aucune séparation sur l'étalon. Celui-ci peut donc être conservé indéfiniment sans autre manipulation qu'une mise à sec. (Le grave inconvénient de la détermination directe est précisément lié à la nécessité de faire subir à l'étalon des séries d'extractions et réextractions à chaque manipulation ; ceci est absolument illogique).

Nous n'avons encore utilisé cette méthode qu'une seule fois car le procédé de séparation de l'yttrium vient d'être mis au point. Mais elle va être définitivement adoptée.

L'appareillage utilisé et le mode de présentation des échantillons sont ceux décrits en II B et II C.

#### Remarque

##### Cas des produits de fission plus jeunes.

On est alors en présence des mélanges  $^{89}\text{Sr} + ^{90}\text{Sr}$  et  $^{90}\text{Y} + ^{91}\text{Y}$ .  
Le schéma d'analyse envisagé est le suivant :

- séparation des yttriums : mesure relative de  $^{91}\text{Y}$  par spectrométrie gamma,
- séparation des strontiums : mesure relative de  $^{89}\text{Sr}$  par spectrométrie béta dans la bande d'énergie comprise entre 0,6 et 1,46 MeV,

- après avoir laissé décroître  $^{90}\text{Y}$  pendant 1 durée égale à 1 ou 2 fois sa période sur un prélèvement de la solution contenant les strontiums séparés, nouvelle séparation de  $^{90}\text{Y}$  et détermination indirecte de  $^{90}\text{Sr}$ .

Référence

- C.E.T.A.M.A. - Fiches - périodes

#### IV. Déterminations complémentaires.

Les analyses traitées dans ce chapitre sont effectuées soit directement sur la solution de produits de fission, soit après séparation par une technique ne faisant appel ni à l'échange d'ions sur résine, ni à l'extraction liquide-liquide.

##### IV. 1. Dosage de l'acidité libre.

L'hydrolyse d'éléments présents dans les solutions de produits de fission tels que Fe, U, Cr, Al interdit le dosage direct de l'acidité libre par volumétrie à la soude. La méthode utilisée a été décrite par Mizzan (1).

###### a - Principe.

- Addition d'oxalate de sodium qui d'une part complexe les éléments hydrolysables et d'autre part est transformé par  $H^+$  en oxalate acide.
- Titrage par addition de soude jusqu'à retour au pH initial de la solution d'oxalate de sodium.

###### b - Réactifs.

- Solution saturée d'oxalate de sodium.
- NaOH N/20.

###### c - Mode opératoire.

- Prélever 20 ml d'oxalate de sodium.
- Mesurer le pH de cette solution.
- Ajouter 0,2 ml de la solution de produits de fission.
- Titrer par la soude N/20 jusqu'à retour au pH précédent.

###### d - Remarque.

Précision : + 1 %.

###### e - Référence.

Mizzan E. - "The determination of total acid, formaldehyde and formic acid in solutions containing nitric acid, uranium and iron". P.D.B. 153 - Chalk river - Ontario - 22.11.1954

IV. 2. Dosage du sodium.

a - Principe.

Précipitation du sodium sous forme d'acetate triple de zinc, d'uranium et de sodium ( $\text{NaCH}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ,  $3\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Puis redissolution du précipité et spectrophotométrie du complexe uranyle avec l'acide ascorbique.

b - Réactifs.

- Solution d'acétate de zinc et d'uranyle préparée de la manière suivante :

Solution A : dissoudre 20 gr de  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans 12 ml d'acide acétique glacial et quelques ml d'eau tiédie pour compléter la dissolution et ramener le volume à 100 ml par  $\text{H}_2\text{O}$ .

Solution B : dissoudre 60 grde  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans 6 ml d'acide acétique glacial et quelques ml d'eau. Tiédir pour compléter la dissolution et ramener le volume à 100 ml par  $\text{H}_2\text{O}$ .

Mélanger les solutions A et B. Ajouter quelques mg de NaCl pour saturer la solution en acétate triple. Laisser reposer une journée et filtrer.

- Solution de lavage.

mélanger      100 ml d'acétate d'éthyle  
                  115 ml d'alcool absolu  
                  9 ml d'acide acétique glacial

- éther éthylique

- tampon acétique 1 M (dissoudre 136 g de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$  dans 60 ml d'acide acétique glacial et amener le volume à 1 litre par  $\text{H}_2\text{O}$ )

- solution aqueuse d'acide ascorbique à 12 % (cette solution doit être préparée avant emploi)
- $\text{NH}_4\text{OH}$  3 N
- $\text{HCl}$  3 N
- solution étalon de sodium à 500 ppm préparée à partir de  $\text{NaCl}$ .

c - Appareillage.

Spectrophotomètre "Jean et Constant"

d - Mode opératoire.

- Prélever deux prises d'essai pour l'analyse (celles-ci doivent contenir au moins 0,5 mg de sodium).
- Ajouter à l'une d'elles 0,5 mg de sodium étalon.
- Ajouter 10 ml de la solution d'acétate de zinc et d'uranyle. Agiter et laisser reposer 1 heure.
- Centrifuger et rejeter le surnageant.
- Laver le précipité successivement par :
  - 5 ml de réactif acétate de zinc et uranyle
  - 5 ml de la solution de lavage
  - 5 ml d'éther.
- Centrifuger après chaque lavage et éliminer le surnageant.
- Dissoudre le précipité dans  $\text{H}_2\text{O}$  et amener à un volume de 25 ml.
- Prélever une aliquote de cette solution.
- Ajouter 5 ml de tampon acétique, 10 ml d'acide ascorbique.
- Ajuster le pH à 4,6.
- Ramener au volume de 50 ml.

- Attendre 30 minutes.
- Faire la colorimétrie à 410.

e - Remarques.

- La précision pour toute l'opération est d'environ 7 %.
- Calcul du résultat :

Si A est la quantité d'U trouvé en  $\mu$ g dans le précipité total,

B le volume en ml de la solution de P.F. prélevé

C concentration de Na en mg/ml

$$C = \frac{A}{B \times 31,05 \times 1000} \text{ mg/ml Na.}$$

f - Référence.

Master Analytical Manual T.I.D. 7015 - Section 1 -

April 1958

- 1) Méthode de précipitation : 1.217.910 et 900.717.910
- 2) Méthode de dosage : 1.219.211 900.719.211

Déterminations par spectrométrie gamma haute activité.

Les détails de l'appareillage sont donnés dans le rapport décrivant l'installation de chimie analytique sous rayonnement (1). L'ensemble est complété par une sonde gamma Intertechnique S 24 reliée à un sélecteur d'amplitude Intertechnique SA 40. Dans le présent programme de travail cette technique a été exploitée à deux fins :

- réalisation de dosages directs sur des solutions très actives contenant un émetteur gamma pur (Exemples : Analyse radiométrique de  $^{137}\text{Cs}$  sur la phase finale d'un procédé de séparation. Détermination des courbes de fixation et élution du même émetteur sur résine échangeuse d'ions) ;
- détermination préliminaire à l'analyse systématique d'une solution de produits de fission.

1 - Dosage direct.

a - Principe.

Le dosage consiste en une mesure relative par comparaison du nombre d'impulsions présentes sous les pics d'absorption totale fournis par les étalons et les inconnus.

b - Géométrie de comptage.

Des ordres de grandeur d'activité de  $10^{-4}$  à 1 Ci/ml sont parfaitement accessibles. Une gamme de mesure aussi large implique une certaine souplesse de l'appareillage basée sur la possibilité :

- de positionner la source dans des puits de mesure distants de 200 ou 400 mm du détecteur,
- de changer facilement le dispositif collimateur.

Les diamètres de collimation utilisés sont 10 mm - 6 mm - 3 mm. Cinq minutes suffisent pour passer de l'un à l'autre.

- d'interposer éventuellement des écrans entre la source et le détecteur.

Ces facilités permettent la sélection des conditions géométriques compatibles avec la nécessité d'avoir de bonnes statistiques d'une part et d'autre part, des pertes de comptage inférieures à 30 % (leur correction automatique n'est plus rigoureuse au-delà).

c - Présentation de l'échantillon.

Les solutions sont introduites dans des tubes rectifiés en plexiglass de 10 mm de diamètre intérieur et 55 mm de hauteur. La manipulation se fait sur la partie supérieure du tube, ce qui évite toute contamination, par les pinces, de la zone inférieure présentée au comptage.

Le volume des prélèvements n'a pas à être connu avec précision. La seule condition est que la hauteur de solution en regard du collimateur soit supérieure au diamètre de celui-ci. La solution peut donc être introduite sans l'intermédiaire de pipette.

Un inconvénient de la technique réside dans la difficulté de réaliser à distance la fermeture hermétique des tubes. Cela est sans conséquence en ce qui concerne les échantillons inconnus qui sont immédiatement mesurés. Par contre, la conservation des étalons sous forme de tube est impossible. L'enceinte étant en dépression, la solution se concentre et l'étalon devient vite inutilisable.

L'utilisation du dispositif R.G. 23 permettant l'enregistrement sur bandes magnétiques supprime ce problème. L'étalon est



enregistré une fois pour toutes sur un nombre de bandes correspondant aux différentes positions géométriques envisagées pour les mesures ultérieures.

Lors des dosages, les conditions géométriques étant parfaitement reproduites, il suffit de vérifier la reproductibilité des conditions électroniques. Avant la mise en place de la sonde, l'ensemble de mesure est vérifié par un comptage en faible activité.

d - Remarques.

1 - Par dilutions successives, on peut toujours amener les sources à analyser à un ordre d'activité compatible avec les conditions de comptage en moyenne activité définies au chapitre précédent. Les avantages de la spectrométrie gamma haute activité sont les suivants :

- suppression des erreurs de prélèvement,
- suppression des erreurs introduites lors des dilutions successives. Outre les erreurs pouvant provenir des différentes prises d'essai et mises à volume, il faut tenir compte, lors de ces manipulations, des possibilités de contamination par le même élément. Celles-ci sont d'autant plus graves qu'elles surviennent sur une solution plus diluée.
- rapidité de la mesure. Dans le cas de la moyenne activité, chaque dilution impose un rinçage rigoureux de la pipette. Cinq ou 6 lavages sont nécessaires avant de faire le prélèvement en vue de la nouvelle dilution.  
Une opération menée en haute activité se traduit par un gain de temps moyen d'un facteur 10.

2.- Précision.

Des séries d'analyses ont été réalisées simultanément par cette méthode et par des mesures en moyenne activité après dilution. Les résultats sont groupés à mieux que  $\pm 1\%$ .

2 - Détermination préliminaire à l'analyse complète d'une solution de produits de fission.

Dans le cas d'une analyse complète, les informations concernant les éléments inactifs et les émetteurs bêta présentent le même intérêt que celles relatives aux émetteurs gamma. Des séparations s'imposent donc et le dosage direct des seuls émetteurs gamma par la méthode des moindres carrés n'est pas justifié. Par contre, nous faisons procéder toute analyse systématique d'une détermination préliminaire par spectrométrie gamma haute activité.

Le radionucléide qui émet le gamma le plus énergétique est d'abord dosé par comparaison de son pic d'absorption totale avec celui d'un étalon.

Après soustraction du spectre émis par le précédent radionucléide selon la méthode de William Lee (2) on réalise le dosage du plus énergétique des constituants restant dans le nouveau mélange. On remonte ainsi jusqu'au radionucléide émettant le gamma le moins énergétique. Les différentes soustractions sont faites à partir de spectres enregistrés sur bandes magnétiques.

On ne recherche pas dans cette détermination une très grande précision. Son but est de définir au départ l'ordre des dilutions à pratiquer lors des dosages ultérieurs.

Références :

- 1) Fradin J., Azoeuf P., Guillon A.  
Installation de chimie analytique sous rayonnement, à paraître en rapport C.E.A.
- 2) CETAMA - Chimie analytique. Spectrométrie gamma à scintillation.

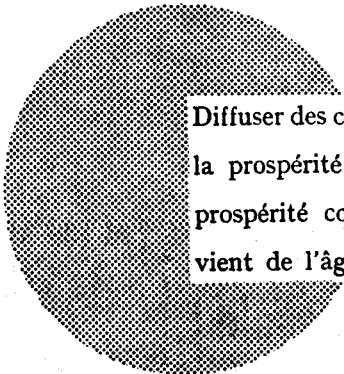
#### AVIS AU LECTEUR

Tous les rapports Euratom sont signalés, au fur et à mesure de leur publication, dans le périodique mensuel **EURATOM INFORMATION**, édité par le Centre d'information et de documentation (CID). Pour souscrire un abonnement (1 an : FF 75, FB 750) ou recevoir un numéro spécimen, prière d'écrire à :

**Handelsblatt GmbH**  
**"Euratom Information"**  
**Postfach 1102**  
**D-4 Düsseldorf (Allemagne)**

ou à

**Office de vente des publications**  
**des Communautés européennes**  
**2, Place de Metz**  
**Luxembourg**



Diffuser des connaissances c'est distribuer de la prospérité — j'entends la prospérité collective et non la richesse individuelle — et cette prospérité contribue largement à la disparition du mal qui nous vient de l'âge des ténèbres.

Alfred Nobel

## BUREAUX DE VENTE

Tous les rapports Euratom sont vendus dans les bureaux suivants, aux prix indiqués au verso de la première page de couverture (lors de la commande, bien indiquer le numéro EUR et le titre du rapport, qui figurent sur la première page de couverture).

### OFFICE CENTRAL DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

2, place de Metz, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

#### BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE  
40-42, rue de Louvain - Bruxelles  
BELGISCH STAATSBLAD  
Leuvenseweg 40-42, - Brussel

#### LUXEMBOURG

OFFICE CENTRAL DE VENTE  
DES PUBLICATIONS DES  
COMMUNAUTES EUROPEENNES  
9, rue Goethe - Luxembourg

#### DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER  
Postfach - Köln 1

#### NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ  
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

#### FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE  
DES PUBLICATIONS DES  
COMMUNAUTES EUROPEENNES  
26, rue Desaix - Paris 15<sup>e</sup>

#### ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO  
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

#### UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE  
P. O. Box 569 - London S.E.1

EURATOM — C.I.D.  
51-53, rue Belliard  
Bruxelles (Belgique)