



PROfil

Précis de radiochimie et analyse de radionucléides

Manuel pratique et exercices résolus

Méryl Brothier et Alain Dodi

Précis de radiochimie et analyse de radionucléides

**Manuel pratique
et exercices résolus**

Précis de radiochimie et analyse de radionucléides

**Manuel pratique
et exercices résolus**

Méryl Brothier et Alain Dodi

Illustration de couverture : carte des nucléides, schéma de la désintégration de l'or et ampoules d'irradiation de polymères, © P. Stroppa/CEA.

Imprimé en France

ISBN (papier) : 978-2-7598-2407-6 – ISBN (ebook) : 978-2-7598-2408-3

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences, 2020

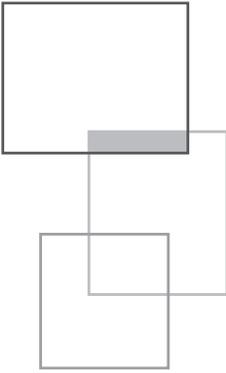


Table des matières

Avant-propos	11
Chapitre 1 • Notions générales de radiochimie	13
1.1 Structure atomique	13
1.2 Les désintégrations radioactives	16
1.3 Correspondance masse-activité	19
1.4 Les désexcitations atomiques	21
1.4.1 Les désexcitations du noyau	22
1.4.2 Les désexcitations atomiques	22
1.5 Les filiations radioactives	23
1.6 Équivalence masse-énergie	24
Exercices du chapitre 1	26
Chapitre 2 • Les détecteurs	29
2.1 Les rayonnements électromagnétiques	30
2.1.1 Effet photo électrique	30
2.1.2 Effet Compton	30
2.1.3 Création de paires électron-positon	31
2.2 Compteurs à gaz	32
2.3 Détecteurs à scintillation	37
2.3.1 Principe du phénomène de scintillation	37

2.3.2	Appareillage	39
2.3.3	Principaux types de scintillateur	41
2.4	Détecteurs à semi-conducteur	45
2.5	Détecteurs neutron	46
2.6	Détecteur alpha	47
2.7	Comparatif des techniques de mesures alpha et bêta	48
2.8	Spectrométrie gamma	48
2.8.1	Principe de la spectrométrie gamma	48
2.8.2	Notions importantes en spectrométrie gamma	50
2.8.3	Le spectre gamma	51
2.8.4	Étalonnage	53
2.8.5	Appareillage	54
	Exercices du chapitre 2	55

Chapitre 3 • Prélèvement et préparation des échantillons 59

3.1	Définitions et nécessités	59
3.2	Méthodes expérimentales d'évaluation des incertitudes en lien avec le prélèvement/échantillonnage	60
3.3	Prétraitement des échantillons	61
3.3.1	Échantillons liquides	61
3.3.2	Échantillons solides	62
3.3.3	Échantillons gazeux	63
3.4	Préparation des échantillons	64
3.4.1	Solubilisation/dissolution	64
3.4.2	Calcination	67
3.4.3	Séparation/concentration	67
3.5	Rendements spécifiques et rendement global	72
	Exercices du chapitre 3	74

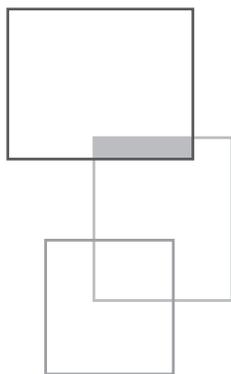
Chapitre 4 • Séparation pré-analytique 77

4.1	Intérêt de la séparation	77
4.2	Techniques chromatographiques	77
4.3	Description générale de la chromatographie en phase liquide	78
4.4	Chromatographie ionique	79
4.4.1	Échange d'ions	79
4.4.2	Chromatographie par recul d'ionisation	80
4.4.3	Chromatographie d'exclusion ionique	80
4.4.4	Chromatographie par appariement d'ions	80
4.4.5	Exclusion stérique encore appelée GPC (<i>gel permeation chromatography</i>)	80

4.4.6 Échange de ligand	81
4.4.7 Échange sur résine imprégnée par solvant (RIS)	81
4.5 Grandeurs chromatographiques	81
4.5.1 Rétention	81
4.5.2 Sélectivité	82
4.5.3 Nombre de plateaux théoriques (efficacité séparative)	82
4.6 Support solide d'extraction	84
4.7 Exemples de protocoles	87
4.7.1 Phase de séparation	87
4.7.2 Les phases de désextractions	89
Exercices du chapitre 4	90
Chapitre 5 • Analyse par activation	93
5.1 Définitions et principes de base	93
5.2 Avantages et inconvénients	93
5.3 Représentation phénoménologique et modèle associé	94
5.4 Sources d'irradiation pour activation des échantillons	97
5.4.1 Activation neutronique	97
5.4.2 Activation photonique	97
5.5 Discussions méthodologiques et applications	98
5.6 Interférences et adaptation du protocole	99
5.7 Méthodologie et protocoles	100
5.8 Utilisation d'étalon dans l'analyse par activation	101
5.9 Illustration de dosage et discussion du protocole	102
Exercices du chapitre 5	104
Chapitre 6 • Analyse par méthode des traceurs	105
6.1 Les principales méthodes de marquage	105
6.2 Principe général	106
6.3 Sensibilité	107
6.4 Spécificité	107
6.5 Choix de l'indicateur	107
6.6 Dilution isotopique directe	108
6.7 Dilution isotopique double	110
6.8 Dilution dérivée	111
6.9 Substitution	111
6.10 Échange isotopique	112
6.11 Autres cas d'applications	112
Exercices du chapitre 6	113

Chapitre 7 • Bonnes pratiques de laboratoire de radiochimie	115
7.1 Introduction aux bonnes pratiques	115
7.2 Traçabilité des échantillons	116
7.3 Qualité des analyses	116
7.4 Les méthodes d'analyse	117
7.5 Étalonnage des appareils	117
7.6 Évaluation des méthodes d'analyse	123
7.7 Limite de détection	124
7.8 Maîtrise des risques radiochimiques	126
7.8.1 Particularités des échantillons radioactifs	126
7.8.2 Notions de radioprotection	129
7.8.3 Protection des opérateurs	130
7.8.4 Dosimétrie	132
7.9 Les déchets/effluents issus du processus d'analyse	133
7.9.1 Les effluents suspects	133
7.9.2 Les effluents actifs	134
7.9.3 Les déchets solides	134
Exercices du chapitre 7	135
Chapitre 8 • Calcul de l'incertitude associée au résultat d'analyse	139
8.1 Définitions	139
8.2 Les sources des incertitudes	139
8.3 Bases de métrologie	141
8.4 Méthodologie du calcul d'incertitude	143
8.4.1 Modélisation de la mesure	144
8.4.2 Détermination de <i>l'incertitude</i> associée à chaque grandeur	144
8.5 Application de la loi de propagation de l'incertitude	148
8.6 Application du coefficient d'élargissement	150
8.7 Exemples d'application	151
8.7.1 Exemple d'un dosage acido basique	151
8.7.2 Exemple d'un dosage chromatographique	153
8.7.3 Application à la détermination de l'incertitude sur l'activité mesurée par une méthode radiochimique	159
8.8 Discussion	163
Solutions des exercices	165

Annexes	179
Annexe 0 : Constantes physiques et facteurs de conversion	181
Annexe 1 : Illustrations des orbitales électroniques d	183
Annexe 2 : Principaux modèles d'évaluation des incertitudes Démonstration des formules données dans le tableau 8-3	185
Annexe 3 : Tables de Student	189
Annexe 4 : Hyperboles d'incertitude	191
Annexe 5 : Données radiochimiques de quelques radio-isotopes	193
Bibliographie	195
Index	199



Avant-propos

La radiochimie est une discipline faisant appel à un nombre important de techniques et de protocoles analytiques, ce qui peut constituer un frein à son enseignement voire à son utilisation même, alors qu'elle représente un vivier pertinent de solutions pour bon nombre de problématiques. En effet, la radiochimie permet de réaliser des analyses extrêmement fines (et dans certains cas difficilement égalables) et sélectives dans des cas d'usage très variés comme l'analyse environnementale, médicale, minière/géologique ou même criminologique.

Cet ouvrage se veut donc avant tout un outil permettant aux non-spécialistes d'offrir dans un même recueil les clés d'accès à une discipline aussi vaste qu'efficace mais qui nécessite des éléments de décryptage pour être exploitée et maîtrisée au mieux. Il ne se veut pas nécessairement exhaustif mais plutôt illustratif de l'étendue de la discipline et des capacités de cette dernière. En ce sens, il a été rédigé dans un esprit pédagogique, notamment à l'attention des élèves de l'enseignement supérieur souhaitant approfondir leurs connaissances dans le domaine.

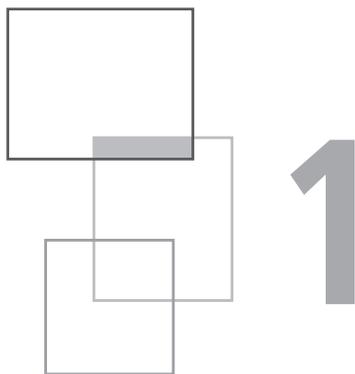
Sont notamment abordés dans ce manuel les phénomènes de bases à maîtriser (désintégrations nucléaires, désexcitations nucléaires et atomiques, filiations radioactives, activation...) et les principales techniques de caractérisation radiochimique et de détection associées au travers de rappels théoriques simplifiés mais également d'applications concrètes au travers d'exercices résolus pour illustrer et approfondir certaines notions de bases.

Au-delà des notions et techniques de bases précitées, il est abordé dans cet ouvrage deux autres domaines que tout bon radiochimiste doit maîtriser. Dans un premier temps, il est ainsi rappelé les bonnes pratiques de laboratoire en partie spécifiques à la radiochimie et nécessaires (tant du point de vue de la sécurité des travailleurs que

de la méthodologie analytique) à l'obtention d'un résultat fiable. Dans un second temps, il a été jugé pertinent de rappeler certaines notions de calcul et de maîtrise des incertitudes associées au résultat analytique, élément important en termes notamment d'interprétation de résultat.

Ce livre pourra également être utile aux techniciens et ingénieurs de l'industrie souhaitant compléter leurs connaissances dans ces domaines relativement peu enseignés excepté dans quelques formations spécialisées.

Enfin, les auteurs souhaitent ici remercier le CEA Cadarache pour le crédit photo permettant d'illustrer d'une manière circonstanciée le présent ouvrage. Par ailleurs, ils expriment également tous leurs sincères remerciements à Monsieur Christian Poletiko, ancien chef du laboratoire de physico-chimie au CEA de Cadarache, qui a été à l'origine d'un enseignement de radiochimie durant plusieurs années à l'université d'Aix-Marseille, pour sa relecture attentive du manuscrit.



Notions générales de radiochimie

1.1 Structure atomique

Les atomes sont les briques élémentaires de toute la matière classiquement observable dans l'univers. Même si la notion d'atome a eu du mal à s'imposer y compris au début du XX^e siècle et même si l'observation de l'atome paraît difficile, la structure atomique et discontinue de la matière est une chose parfaitement établie.

Un atome est avant tout caractérisé par son nombre de protons. C'est ce nombre qui donne son nom à l'atome que l'on nomme aussi élément (1 proton \equiv hydrogène, 6 protons \equiv carbone, 8 protons \equiv oxygène, 92 protons \equiv uranium...). Depuis Chadwick qui a mis expérimentalement en évidence le neutron en 1932, on sait que, pour un atome donné (donc pour un nombre de protons donné), il existe des variantes de cet atome. Ces variantes correspondent à des nombres de neutrons différents au sein du noyau atomique. Ainsi, l'hydrogène pourra exister sous la forme (1 proton + 0 neutron), il s'agit de l'hydrogène commun qui représente environ 99,9 % de l'hydrogène, mais l'hydrogène pourra exister également sous la forme (1 proton + 1 neutron) qui est aussi appelée deutérium et qui représente environ 0,1 % de l'hydrogène. Il existe également une troisième forme de l'hydrogène constituée d'un proton et de deux neutrons que l'on appelle le tritium (radioisotope non naturel de l'hydrogène). Ces variantes de l'atome d'hydrogène sont appelées les isotopes de l'hydrogène. On peut ici souligner que les deux premiers isotopes (hydrogène normal et deutérium) sont stables alors que le tritium est instable, dit aussi radioactif. Cela signifie que si l'on dispose d'une source de tritium,

le nombre d'atomes de tritium ne va pas rester constant mais diminuera au cours du temps. Plus précisément, la variation du nombre de noyaux sera d'autant plus importante que le nombre de noyaux initialement présents est grand et que l'instant initial considéré (t_0) est ancien.

Les protons et les neutrons (nucléons) qui constituent le noyau peuvent être considérés comme représentant l'essentiel de la masse de l'atome. En effet, les électrons, qui gravitent autour du noyau et qui sont en nombre égal aux protons (en tout cas pour ce qui est de l'atome neutre), présentent une masse extrêmement faible. Un nucléon est en effet environ 1800 fois plus massif qu'un électron et il y a davantage de nucléons dans le noyau que d'électrons dans l'atome.

On peut rappeler dans le tableau 1-1 donné ci-après les masses et charges de ces particules :

Tableau 1-1 *Masses du proton, neutron et électron (1 uma = 1/12^e de la masse d'un atome de carbone 12).*

	Masse	Charge
Proton	$\approx 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg} \approx 1 \text{ uma}$	$+1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
Neutron	$\approx 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg} \approx 1 \text{ uma}$	0
Électron	$9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$	$-1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Remarque : en toute rigueur, le proton et le neutron n'ont pas tout à fait la même masse.

On a pendant longtemps pensé que les électrons tournaient autour du noyau atomique à la manière dont les planètes tournent autour de leur étoile. Toutefois, ce modèle planétaire ne permettait pas d'expliquer pourquoi certains atomes absorbent et réémettent des radiations lumineuses ou encore pourquoi les électrons ne finissaient pas par « tomber » sur le noyau puisqu'une charge qui est en rotation doit émettre de l'énergie (sous la forme d'un rayonnement X) et perdre ainsi de l'énergie ce qui devrait aboutir à son effondrement sur le noyau. Nous savons qu'il n'en est rien. L'explication est venue des expériences et des réflexions théoriques des physiciens du début du siècle (Planck, Einstein...) qui ont montré que le modèle planétaire ne correspondait pas à la réalité et qu'il fallait imaginer un système plus complexe constitué d'orbitales de formes et de tailles différentes et que les électrons ne rayonnent de l'énergie que lorsqu'ils changent d'orbitale.

La description de ce modèle a pu être réalisée par la mécanique quantique qui nous explique qu'un électron donné appartient à une certaine couche électronique et qu'à l'intérieur de cette couche il occupe une place dans une orbitale d'un certain type.

Une couche électronique est ainsi caractérisée par son numéro n (avec $n = 1, 2, 3, \dots$) que l'on appelle aussi nombre quantique principal. La couche n ne pouvant contenir au maximum que $2n^2$ électrons.

À ce nombre quantique principal est associé un ou plusieurs nombres quantiques secondaires notés l (avec $0 < l \leq n - 1$). Ce nombre l définit la forme de l'orbitale.

Ainsi, si $n = 1$ (couche K), on a $l = 0$, ce qui correspond à une orbitale de type s (de symétrie sphérique).

Si $n = 2$ (couche L), on a $l = 0$ ou $l = 1$. Ce dernier cas correspond à une orbitale de type p (orbitale en forme de 8).

Si $n = 3$ (couche M), on a $l = 0$ ou $l = 1$ ou $l = 2$. Ce dernier cas correspond à une orbitale de type d.

Si $n = 4$ (couche N), on a $l = 0$ ou $l = 1$ ou $l = 2$ ou $l = 3$. Ce dernier cas correspond à une orbitale de type f.

Etc.

Une illustration des orbitales d est donnée en annexe.

On définit également le nombre quantique magnétique m qui est défini par $-l < m < +l$. Ce nombre donne le nombre d'orbitales d'un type donné (s, p, d, f...). Ainsi, si $l = 0$ on a $m = 0$ (soit une seule valeur pour m), ce qui signifie qu'il n'y a qu'un seul type d'orbitale s.

Si $l = 1$ alors $-1 < m < +1$ soit 3 valeurs pour m (-1, 0, +1), ce qui signifie qu'il y a 3 types d'orbitales p. Il s'agit des orbitales dites p_x , p_y , p_z orientées selon les trois directions de l'espace.

Si $l = 2$ alors $-2 < m < +2$ soit 5 valeurs pour m (-2, -1, 0, +1, +2), ce qui signifie qu'il y a 5 types d'orbitales d.

Si $l = 3$ alors $-3 < m < +3$ soit 7 valeurs pour m (-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3), ce qui signifie qu'il y a 7 types d'orbitales f.

Sachant qu'une orbitale (on dit aussi une case quantique) contient au maximum deux électrons, les différents types d'orbitales contiendront donc au maximum le nombre d'électrons suivant (cf. tableau 1-2).

Tableau 1-2 Nombre maximal d'électrons par type d'orbitale.

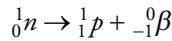
Type d'orbitale	Nombre d'orbitales d'un type donné = nombre de valeurs pour m	Nombre maximal d'électrons
s	1	2
p	3	6
d	5	10
f	7	14
g	9	18

Enfin, à l'intérieur d'une même case quantique (orbitale), les deux électrons s'y trouvant sont chacun caractérisés par leur spin ou moment angulaire de rotation qui

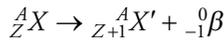
correspond en gros à la façon dont l'électron tourne sur lui-même. Le spin est noté s et, dans le cas des électrons, cette grandeur peut prendre deux valeurs : $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$. Deux électrons du cortège ne pourront posséder les quatre mêmes nombres quantiques (n, l, m, s). C'est le principe d'exclusion de Pauli.

1.2 Les désintégrations radioactives

Comme nous l'avons vu dans le cas des isotopes de l'hydrogène, certains isotopes sont stables et d'autres non. Cette stabilité dépend d'un équilibre entre nombre de protons et de neutrons au sein du noyau. Ainsi, si l'on trace un diagramme (N, Z), on s'aperçoit que les noyaux possédant un excès de neutrons vont être émetteurs β^- c'est-à-dire qu'ils vont avoir tendance à transformer l'un de leurs neutrons en proton selon la réaction suivante :



Réaction qui peut s'écrire d'une manière plus générale en considérant un élément X comme suit :



Cette réaction permet par conséquent d'accéder au noyau de numéro atomique supérieur d'une unité. Elle se traduit par l'expulsion d'un électron (β^-) à partir du noyau atomique.

Ainsi, d'une façon assez générale, dans le cas d'un émetteur β^- , le schéma type de désintégration présentant l'énergie (ou la masse) en fonction du numéro atomique sera le suivant (figure 1-1) :

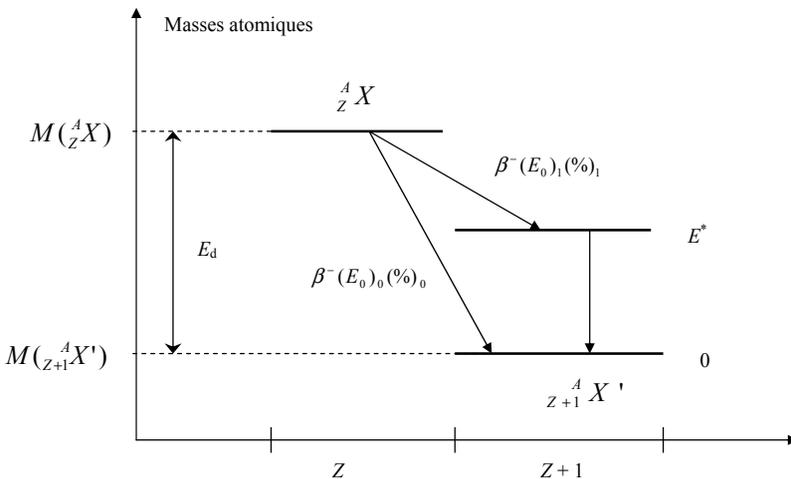
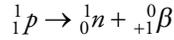
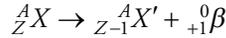


Figure 1-1 Diagramme de désintégration β^- .

Inversement, dans le cas d'un noyau possédant un excès de protons (toujours par rapport à la stabilité), ce noyau aura tendance à transformer un proton en un neutron, ce qui s'écrit :



Ou plus généralement encore :



Dans ce cas, on accède à l'élément de numéro atomique inférieur d'une unité et un positon est émis (anti-particule de l'électron mise en évidence par Anderson en 1932 mais théorisée par P. Dirac en 1931).

Un schéma de désintégration type d'un émetteur β^+ pourra ainsi être donné en figure 1-2.

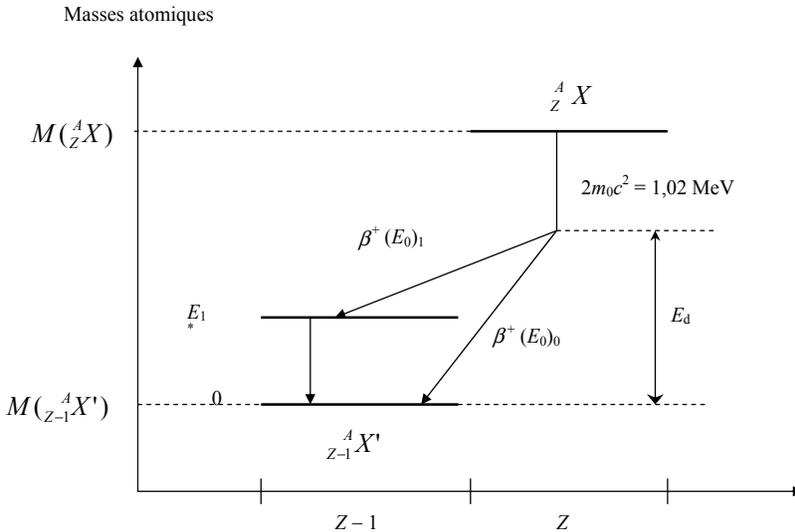
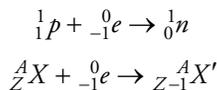
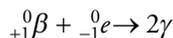


Figure 1-2 Diagramme de désintégration β^+ (à noter que le terme $2m_0c^2$ représente un phénomène d'annihilation entre 1 électron et son anti-particule (positon) générant un rayonnement gamma d'énergie caractéristique de 0,51 MeV).

Notons que le même résultat (transformation d'un proton en neutron) peut être obtenu par la capture d'un électron d'une couche interne (K le plus souvent), par le noyau. C'est la désintégration par capture électronique :



L'annihilation électron/positon représentée en figure 1-2 peut s'exprimer par ailleurs par l'équation suivante :



Le schéma de désintégration est alors donné par la figure 1-3.

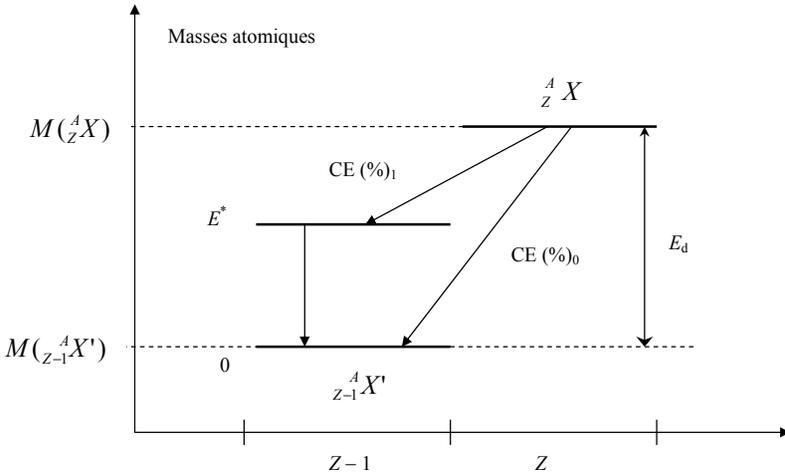
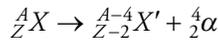


Figure 1-3 Diagramme de désintégration liée à la capture électronique.

Enfin, les éléments de masse atomique élevée (actinides par exemple) se désintègrent généralement par émission d'une particule alpha (groupe de deux protons et de deux neutrons), ce qui permet une stabilisation rapide du noyau décrite par la réaction suivante :



La figure 1-4 présente cette désintégration dite α :

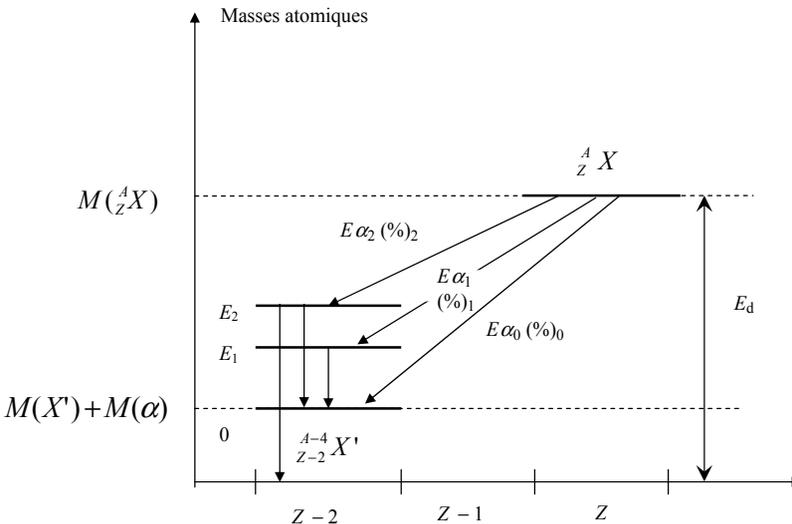


Figure 1-4 Schéma de désintégration α .

régime d'ionisation primaire 36
rendement de comptage 44
rendement global 72
rendement lumineux 43
rendements spécifiques 72
Résine Échangeuse d'Anions 91
Résine Imprégnée par Solvant 79
rétention 81
risques radiochimiques 126

S

scintillateur 39
scintillateur à puits 42
scintillateur liquide 41
scintillateur solide 42
scintillation liquide 121
section de capture 96
section efficace de A 94
sélectivité 82
sensibilité 107
séparation/concentration 67
séparation pré-analytique 77
seuil de décision 125
solubilisation/dissolution 64

solution de scintillation 38
sorbonne 131
sources des incertitudes 139
spectrométrie alpha 120
spectrométrie gamma 48, 120
stabilité 16
structure atomique 13
substitution 111
support solide d'extraction 84

T

techniques chromatographiques 77
temps de comptage actif 53
temps de rétention 81
traçabilité des échantillons 116
traceurs 105
tube photomultiplicateur 40

U

unité de masse atomique 19

Z

z-score 124

PROfil

Précis de radiochimie et analyse de radionucléides

Manuel pratique et exercices résolus

Méryl Brothier et Alain Dodi

Ce livre, rédigé dans un esprit pédagogique, offre un panorama des principales techniques d'analyses des radionucléides et des bonnes pratiques du radiochimiste. Il détaille pragmatiquement les éléments théoriques de bases de ce domaine relativement large et les illustre par des exemples, des protocoles/outils expérimentaux, des applications numériques et des exercices corrigés.

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants des premiers cycles universitaires scientifiques voire au-delà ainsi qu'aux techniciens, ingénieurs et personnels de laboratoires confrontés à des problématiques d'analyses radiochimiques.

Les auteurs sont tous deux ingénieurs-chercheurs au CEA. Ils sont également Habilités à Diriger des Recherches et enseignent à l'Université d'Aix-Marseille.

978-2-7598-2407-6



9 782759 824076

edp sciences
www.edpsciences.org

Les ouvrages de la collection PROfil ont pour vocation la transmission des savoirs professionnels dans différentes disciplines. Ils sont rédigés par des experts reconnus dans leurs domaines et contribuent à la formation et l'information des professionnels.