

NORME
INTERNATIONALE

ISO
8299

Première édition
1993-06-01

**Détermination de la teneur isotopique et
chimique en uranium et plutonium d'une
solution d'acide nitrique — Méthode par
spectrométrie de masse**
(standards.iteh.ai)

*Determination of isotopic content and concentration of uranium and
plutonium in nitric acid solution — Mass spectrometric method*
[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/67faf975-c150-477b-834a-
c5c5e456c45a/iso-8299-1993](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/67faf975-c150-477b-834a-c5c5e456c45a/iso-8299-1993)

INTERNATIONAL

ISO



Numéro de référence
ISO 8299:1993(F)

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 8299 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 85, *Énergie nucléaire*, sous-comité SC 5, *Technologie du combustible nucléaire*.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/67af975-c150-477b-834a-1993>

L'annexe A fait partie intégrante de la présente Norme internationale.

© ISO 1993

Droits de reproduction réservés. Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Détermination de la teneur isotopique et chimique en uranium et plutonium d'une solution d'acide nitrique — Méthode par spectrométrie de masse

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode de détermination de la teneur isotopique et la concentration en uranium et plutonium des solutions d'entrée de combustibles irradiés dans les réacteurs à eau légère (à eau bouillante ou à fluide sous pression) et des produits finals des usines de retraitement. Cette méthode s'applique également à d'autres combustibles, mais la séparation chimique et la solution de traceur doivent, si nécessaire, être adaptées à chaque type de combustible.

2 Principe de la méthode

Cette méthode est fondée sur des mesures de rapports isotopiques par spectrométrie de masse à ionisation thermique.

La composition isotopique de l'uranium et du plutonium est déterminée par des mesures de rapports isotopiques.

^{238}Pu est déterminé par spectrométrie alpha si les interférences dues à l'isotope ^{238}U ne peuvent être éliminées.

L'échantillon doit être dilué afin d'économiser la quantité de traceur nécessaire et de minimiser le niveau de protection biologique requis.

Une dilution gravimétrique de haute précision est nécessaire pour la mesure des concentrations chimiques.

Étant donné que le plutonium a tendance à s'hydrolyser à faible acidité, une solution d'acide nitrique (HNO_3) de molarité supérieure à 1 mol/l doit être utilisée pour la dilution de l'échantillon.

Pour la mesure des concentrations chimiques, des quantités de traceurs isotopiques pesées avec précision sont ajoutées dans des proportions équivalentes aux isotopes ^{238}U et ^{239}Pu présents dans l'échantillon dilué. Bien que les isotopes ^{233}U et ^{242}Pu soient nor-

malement utilisés comme traceurs, d'autres isotopes séparés (par exemple ^{244}Pu , ^{239}Pu , ^{235}U et ^{236}U) peuvent être utilisés lorsqu'ils sont disponibles et appropriés.

La composition isotopique des traceurs et l'abondance des isotopes ^{238}U et ^{239}Pu dans l'échantillon doivent être connues avec précision. Si les isotopes ^{242}Pu et ^{236}U sont utilisés comme traceurs, il est également nécessaire de mesurer l'abondance de ces isotopes dans l'échantillon.

Après un cycle d'oxydoréduction, pour s'assurer de l'échange isotopique entre le traceur et l'échantillon, une séparation chimique est nécessaire pour éliminer les éléments gênants (par exemple ^{241}Am et les produits de fission).

La composition isotopique d'un produit fini récemment élaboré est normalement mesurée sans purification.

Du plutonium âgé de plus d'une semaine doit être purifié afin d'éliminer ^{241}Am .

La méthode comprend les étapes suivantes:

- dilution par pesée;
- ajout de traceur par pesée;
- échange isotopique;
- purification et séparation par échanges d'ions;
- préparation des filaments;
- mesures par spectrométrie de masse et calcul des concentrations isotopiques des éléments.

On doit prendre soin d'éviter toute contamination inter-échantillon. À ce titre, il est recommandé d'utiliser du matériel de laboratoire jetable (récipients et colonnes, par exemple). Au cours de la méthode, il est indispensable de suivre scrupuleusement les rè-

gles de l'art notamment pour la propreté, l'exactitude de mesure, pour éviter les erreurs dues à l'évaporation, etc.

3 Réactifs

3.1 Matériaux isotopiques de référence, qui comprennent les isotopes concernés et qui sont certifiés à 0,1 % ou mieux pour les rapports isotopiques principaux, tels que CBNM-047a, NBL 128, CEA MIRF, NBL 137 (ex NBS Pu947) pour le plutonium et CBNM-072, CBNM-199, NBL 117, NBL U500 à NBL U930 pour l'uranium.

3.2 Uranium naturel métal, d'une pureté certifiée à 0,05 % ou mieux, tel que NBL 112 (ex NBS U960), EC-101, CEA-MU-2.

3.3 Plutonium métal, d'une pureté certifiée à 0,05 % ou mieux, tel que NBL 126, EC-201, CEA-MP-2 ou NBS 949, avec une abondance isotopique du ^{239}Pu de 90 % ou plus, connue à $\pm 0,05$ % ou mieux.

3.4 Solution de traceur de ^{233}U , de composition chimique et isotopique certifiée, telle que NBL 111A, CBNM-040-1, NBS U995.¹⁾

3.5 Traceur de Pu, de composition isotopique et chimique certifiée, tel que CBNM-041-1 (solutions de ^{242}Pu) ou NBL 131 (ex NBS Pu996) (nitrate de ^{244}Pu).¹⁾

3.6 Solution de traceur mixte de ^{233}U et de ^{242}Pu , de composition chimique et isotopique certifiée, telle que CBNM-046-2 (peut être utilisée à la place de 3.4, 3.5 ou de leur mélange).¹⁾

3.7 Acide nitrique concentré (HNO_3), solution à 14 mol/l.

3.8 Acide nitrique, solution à 7 mol/l.

3.9 Acide nitrique, solution à 4 mol/l.

3.10 Acide nitrique, solution à 3 mol/l.

3.11 Acide nitrique, solution à 1 mol/l.

3.12 Acide nitrique, solution à 0,2 mol/l, parfaitement exempte d'uranium.

3.13 Sulfate de fer(III) septahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), solution à 42,5 g/l dans H_2SO_4 (0,05 mol/l), fraîchement préparée.

3.14 Nitrite de sodium (NaNO_2), solution à 250 g/l, préparée extemporanément.

3.15 Résine Dowex AG 1 × 4, 100/200 mesh (conditionnée dans une solution d'acide nitrique à 7 mol/l).

Dans un bécher de 1 000 ml, laver 250 ml de résine Dowex 1 × 4, successivement par:

— 500 ml d'eau: deux fois,

— 500 ml de solution d'acide nitrique à 0,2 mol/l (3.12): deux fois,

— 500 ml de solution d'acide nitrique à 4 mol/l (3.9): deux fois,

— 500 ml de solution d'acide nitrique à 7 mol/l (3.8): cinq fois, jusqu'à ce qu'un échantillon de la solution surnageante ne précipite plus à l'ajout de nitrate d'argent.

Utiliser la résine dans les 30 jours. Au-delà de cette période, laver le reste de la résine à l'eau et la jeter aux déchets.

Une détermination du blanc doit être effectuée afin de démontrer que la quantité d'uranium et de plutonium présente dans les réactifs ou récupérée pendant la séparation est inférieure à 0,2 % de la quantité d'uranium ou de plutonium normalement attendue dans le dosage d'un échantillon.

4 Appareillage et équipement de laboratoire

4.1 Équipement de spectrométrie de masse

4.1.1 Spectromètre de masse, informatisé, à ionisation thermique, conçu pour des mesures précises de la composition isotopique et ayant au moins les caractéristiques suivantes:

Résolution: supérieure à 400 à 1 % de la hauteur du pic. Cette résolution doit être mesurée sur les masses d'uranium 235 et 238,

Sensibilité de l'abondance: inférieure à 10^{-5} pour ^{237}U .

Vide: pressions inférieures à 10^{-4} Pa dans la source et à 10^{-5} Pa dans l'analyseur.

Par exemple, un appareil moderne peut atteindre 10^{-5} Pa dans la source et environ 10^{-6} Pa à 10^{-7} Pa dans l'analyseur.

1) Si les traceurs certifiés 3.4, 3.5 ou 3.6 ne sont pas disponibles, des solutions de traceurs peuvent être préparées et étalonnées conformément à la procédure décrite en annexe A.

Ionisation: une source d'ionisation thermique équipée d'assemblages de deux ou trois filaments avec des inserts de filaments jetables. Le filament d'ionisation est composé de rhénium (de 50 μm d'épaisseur et de 0,75 mm de large) très pur et exempt en particulier des éléments alcalins (voir article 11) et d'uranium. Le(s) filament(s) portant l'échantillon est (sont) fait(s) soit de rhénium comme le filament d'ionisation ou de tungstène (25 μm d'épaisseur). Des filaments en tantale peuvent également être utilisés pour l'analyse de plutonium.

Détection: un assemblage mono- ou multidétecteur constitué de préférence d'une ou de plusieurs cages de Faraday. Un multiplicateur d'électrons secondaires ou un détecteur Daly sont souhaitables pour la mesure des isotopes mineurs.

Un ou plusieurs convertisseurs tension/fréquence adaptés et un système de mesure numérique de haute précision pour l'intégration des courants d'ions.

4.1.2 Dispositif de préchauffage et de dégazage des filaments, permettant le nettoyage des filaments montés mais non chargés et comportant si possible une petite cathode pour capturer les ions alcalins.

4.1.3 Dispositif de préparation des filaments, permettant un dépôt précis des échantillons sur les filaments nettoyés et un séchage reproductible des échantillons sans contamination interéchantillons.

4.1.4 Pyromètre optique, souhaitable pour mesurer la température du filament ionisant. Alternativement, on étalonnera soigneusement l'intensité du courant d'ion $^{187}\text{Re}^+$ en fonction de la température du filament d'ionisation; on pourra alors utiliser ce courant d'ions pour mesurer et contrôler la température de ce filament.

4.2 Étalonage des instruments

Utiliser des matériaux isotopiques de référence acceptés au niveau international et certifiés à 0,1 % ou mieux pour le rapport des principaux isotopes.

Étalonner les analyses de l'uranium à l'aide d'un mélange de ^{235}U et ^{238}U dans un rapport 1:1, certifié (par exemple NBL U500) ou de ^{233}U et ^{238}U (par exemple NBL 117, CBNM-199), et celles du plutonium à l'aide d'un mélange de ^{239}Pu et ^{240}Pu (par exemple NBL 137, ex NBS Pu947) ou de ^{239}Pu et ^{242}Pu (par exemple NBL 128) ou de ^{239}Pu et ^{244}Pu (par exemple CBNM-047a), dans un rapport voisin de 1:1.

Traiter, préparer et mesurer n échantillons de matériaux isotopiques de référence ($n \geq 10$) en procédant exactement comme pour l'analyse d'échantillons inconnus.

Calculer la moyenne arithmétique, \bar{R}_{ij} , des n mesures du rapport des courants d'ions produits par les isotopes i et j . Comparer cette moyenne à la valeur certifiée $R_{ij}(s)$ du rapport isotopique et calculer un facteur de discrimination B égal à

$$B = [(\bar{R}/R_s)_{ij} - 1]/(M_j - M_i) \quad \dots (1)$$

M_j et M_i sont les masses (poids) atomiques relatives (relatifs) des isotopes j et i .

Le nombre de mesures d'étalonnage, n , est choisi afin de garantir que l'erreur-type de B soit égale ou inférieure à 0,000 1.

L'étalonnage est répété au moins une fois par an ou à chaque fois qu'une dérive importante est détectée, conformément à 4.3, ou suspectée, par exemple après changement d'un élément principal de l'instrument ou de la méthode de préparation des échantillons.

4.3 Linéarité de la méthode et stabilité de l'étalonnage

Vérifier que le spectromètre de masse et la méthode d'analyse donnent une réponse linéaire et des résultats précis pour toute la gamme d'isotopes et de rapports isotopiques à analyser.

À cet effet, procéder régulièrement au traitement, à la préparation et à la mesure d'échantillons de matériaux isotopiques de référence de composition isotopique différente de la même manière que pour les échantillons inconnus couramment analysés.

Calculer les résultats des analyses des matériaux de référence tels que décrits à l'article 8.

Un test statistique démontrant des écarts importants dans le temps ou dans la gamme de rapport isotopique entre les rapports isotopiques mesurés et ceux certifiés indique une dérive de l'étalonnage ou une déviation par rapport à la linéarité.

Dans ces cas des mesures correctives doivent être adoptées.

4.4 Cellule blindée, équipée de télémanipulateurs ou de pinces, permettant d'effectuer à distance la préparation chimique de solutions fortement radioactives.

4.5 Boîte à gants, pour la manutention des solutions diluées pendant les opérations de traçage et le traitement chimique ultérieur.

4.6 Balances analytiques, pour les dilutions gravimétriques et les ajouts de traceurs.

4.7 Pipettes et récipients en plastique jetables.

4.8 Plaque chauffante.

4.9 Fioles et béchers.

4.10 Colonnes échangeuses d'ions jetables

La procédure prescrite dans la présente Norme internationale est établie pour utilisation avec une colonne fatie d'un tube en polyéthylène d'un diamètre de 16 mm, effilée à une extrémité et remplie d'un lit de résine Dowex 1 × 4 de 100/200 mesh (3.15) d'une hauteur de 10 mm ± 1 mm. Une colonne avec des dimensions différentes peut être utilisée, mais le volume des éluants doit être adapté.

5 Préparation chimique

5.1 Préparation du traceur

Préparer avec précision des solutions de traceur étalonné, soit

- deux solutions séparées, l'une contenant 150 µg/g à 200 µg/g de ²³³U, l'autre contenant 1 µg/g à 2 µg/g de ²⁴²Pu, ou
- une seule solution de traceur mixte contenant 150 µg/g à 200 µg/g de ²³³U et 1 µg/g à 2 µg/g de ²⁴²Pu.

Le volume à préparer dépend de la disponibilité des isotopes. Un exemple de la procédure de préparation et d'étalonnage est donné dans l'annexe A.

5.2 Dilution de l'échantillon de la solution d'entrée

Une solution d'entrée typique contient 250 g/l à 300 g/l d'uranium et 2 g/l à 3 g/l de plutonium lorsque le taux de combustion est d'environ 30 000 MWj/t. Cette solution hautement radioactive est manipulée dans une cellule blindée où elle est diluée par pesée de 200 à 2 000 fois avec de la solution d'acide nitrique à 1 mol/l (3.11).

Effectuer au moins deux dilutions semblables sur chaque charge de solution d'entrée.

À titre d'exemple, une dilution typique peut être effectuée comme suit.

Transvaser dans une fiole tarée de 100 ml, 2 ml de la solution d'entrée A, pesée à 0,1 mg près (m_1) et contenant 500 mg à 600 mg d'uranium et 4 mg à 6 mg de plutonium.

Diluer à 100 ml avec de la solution d'acide nitrique à 1 mol/l, déterminer à 10 mg près, la masse m_2 de la solution B diluée et bien mélanger.

Dans une autre fiole tarée de 100 ml, transvaser 5 ml de la solution B, pesée à 0,1 mg près (m'_1).

Diluer à 100 ml avec de la solution d'acide nitrique à 1 mol/l, déterminer à 10 mg près, la masse m'_2 de la solution diluée C ainsi obtenue et bien mélanger.

Le facteur de dilution, F , est égal à

$$F = \frac{m_2 m'_2}{m_1 m'_1} \quad \dots (2)$$

Transvaser un échantillon d'environ 6 ml de solution C vers une installation adaptée.

5.3 Préparation pour le dosage de la teneur

Les opérations suivantes sont effectuées au moins une fois après chaque dilution de la solution d'entrée, obtenue selon 5.2.

5.3.1 Ajout du traceur

La quantité de ²³³U (et de ²⁴²Pu) ajoutée doit être comparable à la quantité de ²³⁸U (et de ²³⁹Pu) présente dans la solution C.

Transvaser dans un récipient taré en plastique d'une contenance de 60 ml, 2 ml de solution de traceur, pesée avec précision à 0,1 mg près (m_S).

Ajouter 2 ml de solution C pesée avec précision à 0,1 mg près (m_C) et mélanger vigoureusement sans éblouir. S'assurer que tout le liquide est bien mélangé en mouillant la paroi interne du récipient.

5.3.2 Echange isotopique

S'il y a un risque que le plutonium se présente sous forme de polymère dans l'échantillon ou le traceur, il est recommandé après ajout du traceur, de chauffer l'échantillon sous reflux en présence de solution d'acide fluorhydrique à 0,1 mol/l (une goutte), puis de complexer l'excès de fluorure à l'aide d'Al⁺⁺⁺ avant de poursuivre (par exemple du nitrate d'aluminium).

Un cycle de valence redox est effectué afin de mettre tous les isotopes de plutonium à l'état tétravalent avant la séparation par échange d'ions.

Ajouter 1 ml de la solution de sulfate de fer(II) septahydraté (3.13), dans le récipient de 60 ml.

Mélanger et attendre 5 min pour une réduction complète de Pu(VI) en Pu(III) ou Pu(IV).

Ajouter 1 ml de solution de nitrite de sodium (3.14) afin de réoxyder tout le plutonium à l'état tétravalent, et agiter pendant 5 min.

5.3.3 Séparation par échange d'ions

Ajouter 8 ml d'acide nitrique concentré (3.7) dans le récipient de 60 ml et mélanger afin d'obtenir 14 ml de solution D en acide nitrique à 7 mol/l (3.8).

Transvaser la solution D sur la colonne échangeuse d'ions, contenant 2 ml de résine conditionnée dans la solution d'acide nitrique à 7 mol/l.

Laver la colonne trois fois avec 15 ml de solution d'acide nitrique à 4 mol/l (3.9). Jeter l'éluat contenant l'américium et les produits de fission.

Laver à nouveau avec 15 ml de solution d'acide nitrique à 4 mol/l. Recueillir l'éluat D' dans un bécher en verre. Il sera utilisé pour le dosage de l'uranium.

Laver avec 15 ml de solution d'acide nitrique à 4 mol/l et jeter l'éluat.

Laver ensuite avec 10 ml de solution d'acide nitrique à 0,2 mol/l (3.12), recueillir l'éluat D'' dans le bécher en verre; il sera utilisé pour le dosage du plutonium.

Évaporer les éluats D' et D'' jusqu'à siccité totale.

Reprendre deux ou trois fois avec 50 μ l d'acide nitrique concentré et évaporer à sec pour éliminer les matières organiques.

Redissoudre finalement avec quelques gouttes de solution d'acide nitrique à 0,2 mol/l. Les solutions obtenues sont prêtes pour le dépôt sur les filaments utilisés pour la spectrométrie de masse.

Les opérations 5.2 et 5.3 sont présentées sous forme de diagramme à la figure 1.

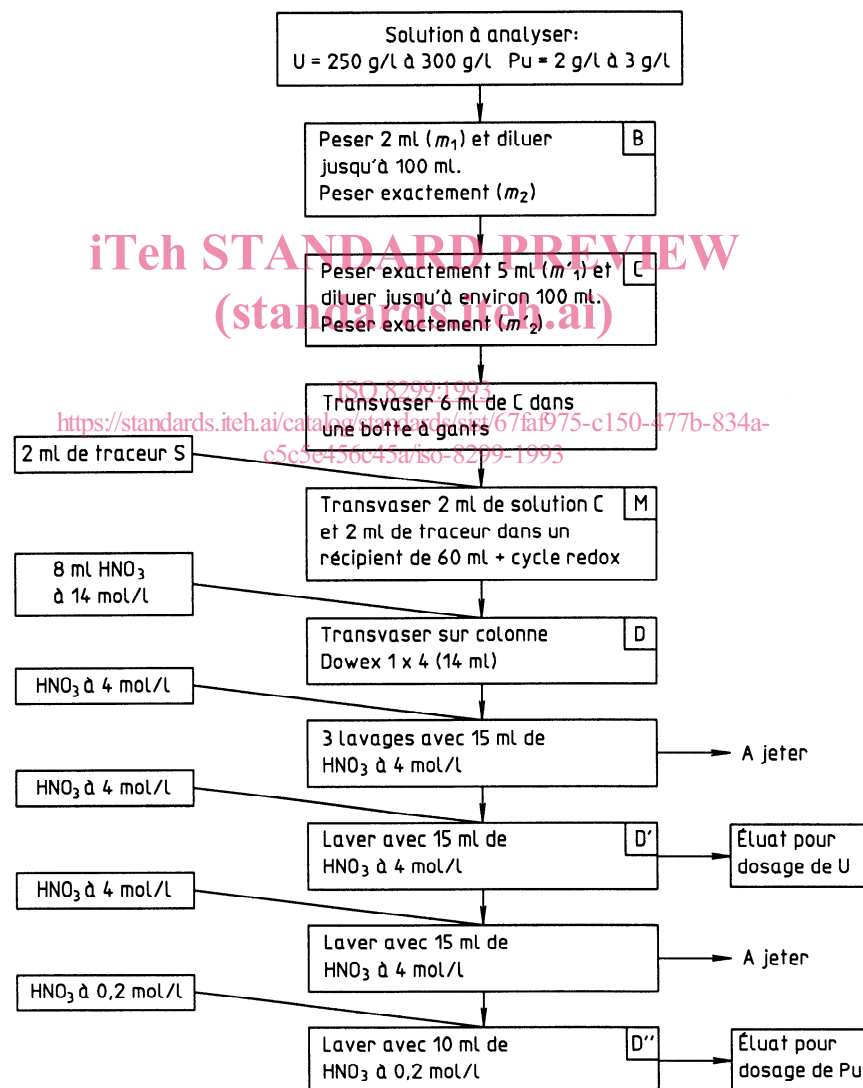


Figure 1 — Dosages des teneurs en U et Pu

5.4 Préparation pour l'analyse isotopique

Effectuer les opérations décrites en 5.2.

Transvaser 4 ml de solution C dans un récipient en plastique de 60 ml.

Effectuer un cycle redox tel que décrit en 5.3.2.

Ajouter 8 ml d'acide nitrique concentré et mélanger.

Transvaser la solution E obtenue sur la colonne échangeuse d'ions.

Laver trois fois avec 15 ml de solution d'acide nitrique à 4 mol/l et jeter l'éluat.

Relaver avec 10 ml de solution d'acide nitrique à 4 mol/l et recueillir l'éluat E' dans un bécher en verre pour l'analyse isotopique de l'uranium.

Laver encore 4 fois avec 15 ml de solution d'acide nitrique à 4 mol/l afin d'éliminer l'uranium et d'éviter l'interférence de ^{238}U sur l'analyse isotopique du plutonium. Jeter l'éluat. Ces lavages répétés sont nécessaires pour obtenir un facteur de décontamination d'environ 10^4 pour l'uranium.

Laver maintenant avec 10 ml de solution d'acide nitrique à 0,2 mol/l et recueillir l'éluat E'' dans un bécher en verre pour l'analyse isotopique du plutonium.

Faire évaporer les éluats E' et E'' jusqu'à siccité totale.

Redissoudre finalement dans quelques gouttes de solution d'acide nitrique à 0,2 mol/l. Les solutions obtenues sont prêtes pour le dépôt sur les filaments utilisés pour la spectrométrie de masse.

Les opérations 5.2 et 5.4 sont présentées sous forme de diagramme à la figure 2.

6 Préparation du filament

6.1 Purification des filaments

Purifier les filaments par dégazage dans une enceinte à vide pendant 10 min à 30 min à environ 2 000 °C.

6.2 Procédure de dépôt de l'échantillon

Déposer sur un filament d'échantillon préparé avec soin, 5 μl à 10 μl des solutions d'uranium et de plutonium obtenues après séparation par échange d'ions, ce qui correspond à 0,5 μg à 2 μg d'uranium et 0,05 μg à 0,5 μg de plutonium (la quantité dépend du spectromètre utilisé).

Essayer de déposer l'échantillon au centre du filament sous la forme d'un point précis.

Chauffer progressivement le filament jusqu'à 90 °C à 100 °C afin d'évaporer le solvant uniformément en utilisant, par exemple, du courant électrique.

Porter alors le filament à incandescence pendant 10 s afin de détruire le nitrate et de fixer les oxydes sur le filament.

Éviter les températures supérieures à 600 °C.

La température du filament pendant les phases finales du dépôt de l'échantillon est un facteur critique qui doit être surveillé de près afin d'éviter des variations importantes du fractionnement entre deux essais.

NOTE 1 Il est important de bien reproduire tous les paramètres qui gouvernent la qualité du dépôt d'une analyse à l'autre: acidité, concentrations des éléments ($\pm 30\%$), pureté chimique, notamment en ce qui concerne les éléments alcalins, quantité ($\pm 30\%$) et position du dépôt, et méthode de chauffage.

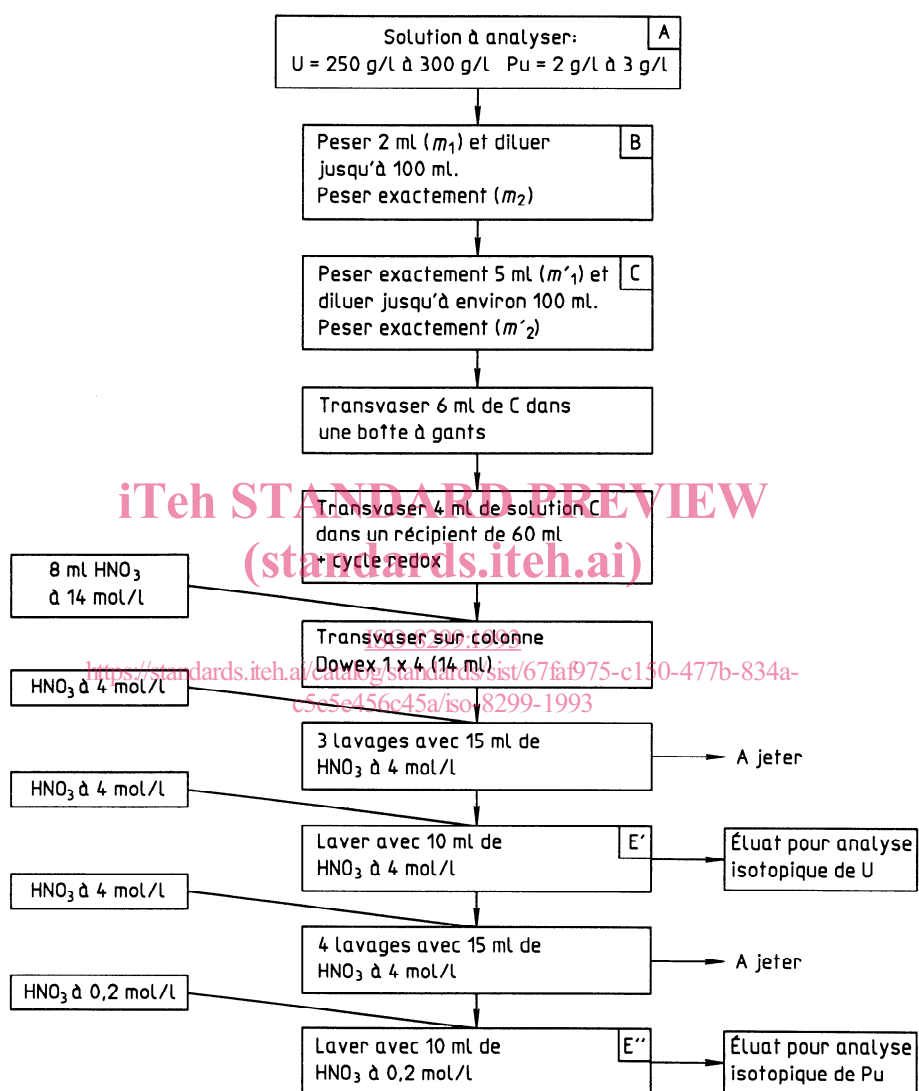


Figure 2 — Analyse isotopique de U et Pu

7 Mesure isotopique par spectrométrie de masse

7.1 Placer les assemblages de filaments dans la source du spectromètre de masse (la plupart des instruments modernes permettent l'installation simultanée de plusieurs assemblages dans la source), fermer la source et pomper afin d'obtenir une pression inférieure à 10^{-5} Pa (10^{-7} torr) dans la source.

7.2 Effectuer la mesure conformément au manuel d'instructions du spectromètre de masse.

7.3 Dégazer l'échantillon en chauffant les filaments d'échantillons à une température choisie au préalable. Arrêter le chauffage des filaments après 15 min et pomper sans chauffer pendant environ 30 min pour une analyse de bilan et environ 15 min pour des mesures de contrôle de procédé. Le dégazage est considéré comme essentiel pour les mesures effectuées avec des détecteurs d'électrons très sensibles pour lesquels les molécules organiques et inorganiques causent même à l'état de traces des interférences importantes. Le dégazage est également essentiel avec des détecteurs cagés de Faraday classiques lorsque l'échantillon contient de petites quantités d'impuretés organiques.

NOTE 2 Le dégazage de l'échantillon peut être considéré comme optionnel pour l'analyse isotopique de l'uranium et du plutonium mais il est fortement recommandé pour obtenir la meilleure exactitude.

7.4 Remettre le filament d'ionisation à chauffer afin d'obtenir le signal du principal isotope du filament (par exemple le pic de ^{187}Re) et régler la source pour obtenir l'intensité maximale.

7.5 Ajuster la température du filament d'ionisation à $2\,080\text{ °C} \pm 50\text{ °C}$. Vérifier la température en utilisant un pyromètre optique ou en mesurant le courant d'ions $^{187}\text{Re}^+$. Si, à cette phase, le courant d'ions de l'isotope principal du filament (par exemple le courant d'ions ^{187}Re) est instable, arrêter l'analyse.

7.6 Sinon, augmenter alors le courant du filament d'échantillon progressivement afin d'obtenir un signal U^+ ou Pu^+ fixé à l'avance.

Régler la source pour obtenir un signal d'intensité maximale.

7.7 Attendre 20 min à 30 min afin d'obtenir une émission de signaux régulière et réajuster les courants de chauffage du filament d'échantillon afin de maintenir l'intensité du signal de U^+ ou de Pu^+ .

Régler à nouveau la source pour obtenir l'intensité maximale.

7.8 Ajuster la somme des courants d'ions des isotopes à analyser à une valeur préalablement fixée à environ 80 % de la gamme du système d'amplification de courant (environ 10^{-12} A).

Commencer la mesure dès que les courants d'ions commencent à décroître lentement et de manière uniforme.

Utiliser exactement les mêmes temps et séquences de collecte des données pour les analyses d'échantillons et pour les mesures d'étalonnage.

7.9 Quand on travaille avec un détecteur unique, la mesure des rapports isotopiques est faite de préférence par «saut-de-pic» plutôt que par balayage continu du spectre de masse. La hauteur de la ligne de base est mesurée au moins une fois à chaque cycle de mesure des rapports isotopiques.

7.10 Le temps d'observation du sommet de pic dépend de plusieurs facteurs: la réponse du circuit de mesures, la stabilité d'émission, la vitesse de décroissance des signaux, le temps nécessaire au circuit de commutation des aimants pour atteindre l'équilibre et l'exactitude voulue des mesures. De manière générale, il faut un délai de 2 s minimum pour la stabilisation des circuits après avoir commuté des pics, lorsque les rapports isotopiques se situent dans la plage de 0,02 à 50. Pour avoir des mesures précises de rapports isotopiques plus élevés, de plus longs délais seront nécessaires afin de minimiser les effets des réponses du système et ceux-ci devront être définis pour chaque circuit de mesure/spectromètre de masse.

8 Calculs des résultats

8.1 Calcul des rapports isotopiques

Les rapports moyens des courants d'ions bruts sont obtenus par interpolation et en tenant compte des facteurs d'échelle appropriés. Utiliser 3, 4, 5, 6, 8, 8', 9, 0, 1, 2 et 4' pour désigner respectivement les isotopes ^{233}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu et ^{244}Pu , et \bar{R}_{ij} pour désigner le rapport moyen des courants d'ions i et j .

Les rapports isotopiques \bar{R}'_{ij} , corrigés des effets de discrimination de masse, sont calculés comme suit:

$$\bar{R}'_{ij} = \bar{R}_{ij} [1 + (M_j - M_i)B]^{-1} \quad \dots (3)$$

où B est le facteur de discrimination de masse.

8.2 Calculs de l'abondance isotopique

L'abondance isotopique A_i pour l'isotope i contenu dans un échantillon est calculée comme suit:

$$A_i = \frac{\bar{R}'_{ij}}{\sum_k \bar{R}'_{kj}} \quad \dots (4)$$

où tous les rapports isotopiques sont mesurés par rapport au même isotope j .

Par exemple, dans le cas d'uranium où les isotopes ^{232}U , ^{233}U et ^{237}U sont habituellement absents, l'abondance isotopique de ^{235}U dans l'uranium est donné par

$$A_5 = \frac{\bar{R}'_{5/8}}{\bar{R}'_{4/8} + \bar{R}'_{5/8} + \bar{R}'_{6/8} + \bar{R}'_{8/8}} \quad \dots (5)$$

Dans le cas de plutonium où les isotopes ^{236}Pu et ^{244}Pu sont habituellement absents, l'abondance isotopique du ^{239}Pu est égale à

$$A_9 = \frac{\bar{R}'_{9/9}}{\bar{R}'_{8/9} + \bar{R}'_{9/9} + \bar{R}'_{0/9} + \bar{R}'_{1/9} + \bar{R}'_{2/9}} \quad \dots (6)$$

Le pourcentage atomique, At_i , pour l'isotope i est égale à

$$At_i = A_i \times 100$$

NOTES

3 Dans le cas d'une séparation incomplète d'uranium de plutonium dans les échantillons qui contiennent les deux éléments, le rapport isotopique $\bar{R}'_{8/9}$ devrait être déterminé par la spectrométrie alpha, compte tenu des interférences éventuelles provenant de ^{238}U en spectrométrie de masse. Le rapport d'activité alpha des isotopes ^{238}Pu et ($^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$) de la solution C sans traceur, devrait être mesuré dans la semaine qui suit la purification (voir article 5), surtout si l'abondance de ^{241}Pu est élevée, puisqu'il y a interférence de ^{241}Am , lequel se reformera par décroissance bêta de ^{241}Pu .

4 Le rapport isotopique $\bar{R}'_{8/9}$ est calculé de préférence comme suit, en utilisant le rapport des activités des isotopes ^{238}Pu et des isotopes (^{239}Pu et ^{240}Pu), $R(\alpha)$, mesurées par spectrométrie alpha:

$$R'_{8/9} = R(\alpha)T_8 \left(\frac{1}{T_9} + \frac{R'_{0/9}}{T_0} \right) \quad \dots (8)$$

où

- T_8 est la période de l'isotope ^{238}Pu (= 87,7 ans);
- T_9 est la période de l'isotope ^{239}Pu (= 24 110 ans);
- T_0 est la période de l'isotope ^{240}Pu (= 6 563 ans);
- $R'_{0/9}$ est le rapport isotopique de ^{240}Pu et ^{239}Pu obtenu par spectrométrie de masse.

8.3 Calcul du pourcentage isotopique massique

On convertit le pourcentage atomique en pourcentage massique d'après l'équation suivante:

$$G_i = \frac{At_i M_i}{\sum_k (At_k M_k)} \times 100 \quad \dots (9)$$

où M_i est la masse atomique de l'isotope i , avec

$$M_3(^{233}\text{U}) = 233,039 \text{ 6}$$

$$M_4(^{234}\text{U}) = 234,040 \text{ 9}$$

$$M_5(^{235}\text{U}) = 235,043 \text{ 9}$$

$$M_6(^{236}\text{U}) = 236,045 \text{ 6}$$

$$M_8(^{238}\text{U}) = 238,050 \text{ 8}$$

$$M_8(^{238}\text{Pu}) = 238,049 \text{ 6}$$

$$M_9(^{239}\text{Pu}) = 239,052 \text{ 2}$$

$$M_0(^{240}\text{Pu}) = 240,053 \text{ 8}$$

$$M_1(^{241}\text{Pu}) = 241,056 \text{ 8}$$

$$M_2(^{242}\text{Pu}) = 242,058 \text{ 7}$$

$$M_4(^{244}\text{Pu}) = 244,064 \text{ 2}$$

8.4 Calcul de la teneur

Les teneurs en uranium, C_A^{U} , et en plutonium C_A^{Pu} , en grammes par kilogramme d'uranium et de plutonium, respectivement, sont données par les formules suivantes:

$$C_A^{\text{U}} = C_S^{\text{U}} \times \frac{G_{3S}}{G_{8C}} \times \frac{M_8}{M_3} \times \frac{m_S}{m_C} \times \left[1 - \frac{(\bar{R}'_{3/8})_M}{(\bar{R}'_{3/8})_S} \right] \times F \quad \dots (10)$$

$$C_A^{\text{Pu}} = C_S^{\text{Pu}} \times \frac{G_{2S}}{G_{9C}} \times \frac{M_9}{M_2} \times \frac{m_S}{m_C} \times \left[1 - \frac{(\bar{R}'_{2/9})_S}{(\bar{R}'_{2/9})_M} \right] \times F \quad \dots (11)$$

où

$$C_S^{\text{U}} \text{ et } C_S^{\text{Pu}}$$

sont les teneurs, en grammes par kilogramme d'uranium et de plutonium totaux