



**HAL**  
open science

## Développement et validation d'une méthode de mesure directe du rapport $^{237}\text{Np}/^{238}\text{U}$ dans des combustibles irradiés en MC-ICPMS.

Sébastien Mialle, Anthony Nonell, Hélène Isnard, Céline Cruchet, Céline Caussignac, Mylène Marie, Anaïs Rincel

### ► To cite this version:

Sébastien Mialle, Anthony Nonell, Hélène Isnard, Céline Cruchet, Céline Caussignac, et al.. Développement et validation d'une méthode de mesure directe du rapport  $^{237}\text{Np}/^{238}\text{U}$  dans des combustibles irradiés en MC-ICPMS.. SPECTRATOM 2022, May 2022, Pau, France. cea-03887161

**HAL Id: cea-03887161**

**<https://cea.hal.science/cea-03887161>**

Submitted on 6 Dec 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

# Développement et validation d'une méthode de mesure directe du rapport $^{237}\text{Np}/^{238}\text{U}$ dans des combustibles irradiés en ICPMS-MC

13 Mai 2022

S. Mialle, A. Nonell, H. Isnard, C. Cruchet, C. Caussignac, M. Marie, A. Rincel

Le LANIE est en charge de réaliser des **analyses spécifiques**, de mettre au point des **techniques et protocoles innovants pour l'analyse chimique**, ainsi que de réaliser des **études de spéciation** de radionucléides dans des milieux complexes.

Un des axes de recherche : Analyses isotopiques et élémentaires de haute précision (spectrométrie de masse).

Analyses isotopiques de solutions de **combustibles irradiés**

- Validation des codes de calculs neutroniques
- Obtention de données nucléaires de base
- Gestion des déchets nucléaires

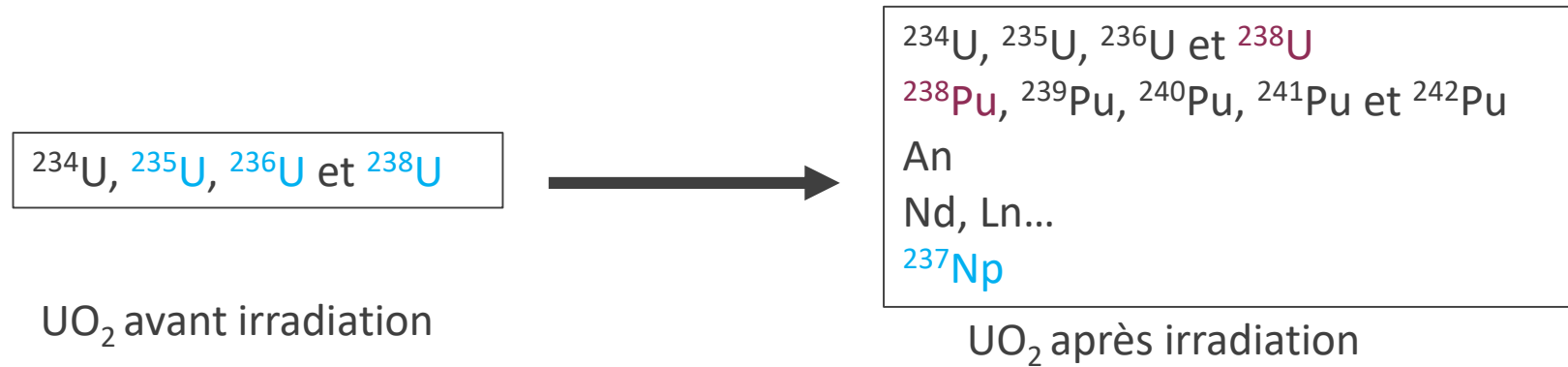
Les techniques de **spectrométrie de masse** en boîtes à gant :

Spectromètres de masse multi collection: TIMS (3), ICPMS MC (1+1)

ICPMS: ICPMS Q (1)



Analyses de 6 pastilles d'oxyde d'uranium dopées en  $^{236}\text{U}$  et irradiées dans un réacteur expérimental.



Après irradiation, les pastilles ont été stockées et dissoutes en milieu nitrique concentré pour analyses plusieurs dizaines d'années plus tard.

**Challenge : Détermination du rapport  $^{237}\text{Np}/^{238}\text{U}$ , car les neutroniciens ont besoin de connaître plus précisément la section de capture du  $^{236}\text{U}$**

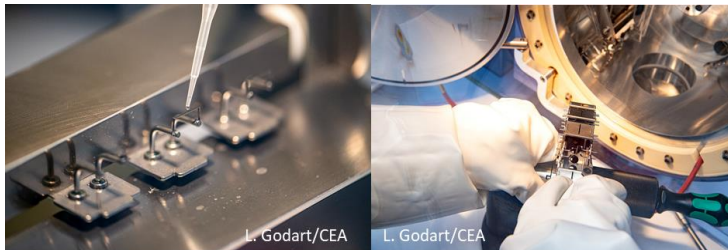
D'après les estimations neutroniques  $^{237}\text{Np}/^{238}\text{U} = 10 - 100 \mu\text{mol}/\text{mol}$

## 1- Uranium Total : IDMS

Traçage par pesées d'une aliquote



Séparation  
Chimique



Mesures par TIMS :  
consommation totale

## 2- Détermination concentration $^{237}\text{Np}$

Préparation des solutions étalons  $^{237}\text{Np}$  par pesées



Etalonnage externe : ICPMS-Q

## 1- Uranium Total : IDMS

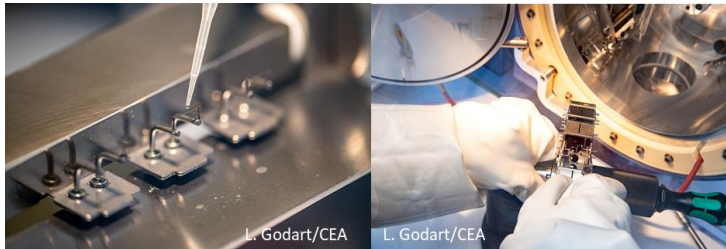
Traçage par pesées d'une aliquote

Séparation  
C

$$C_E = C_T \times \frac{m_T}{m_E} \times \frac{M_E}{M_T} \times \frac{(^{233}\text{U})_T}{(^{238}\text{U})_E} \times \left[ \left( \frac{^{238}\text{U}}{^{233}\text{U}} \right)_M - \left( \frac{^{238}\text{U}}{^{233}\text{U}} \right)_T \right] +$$



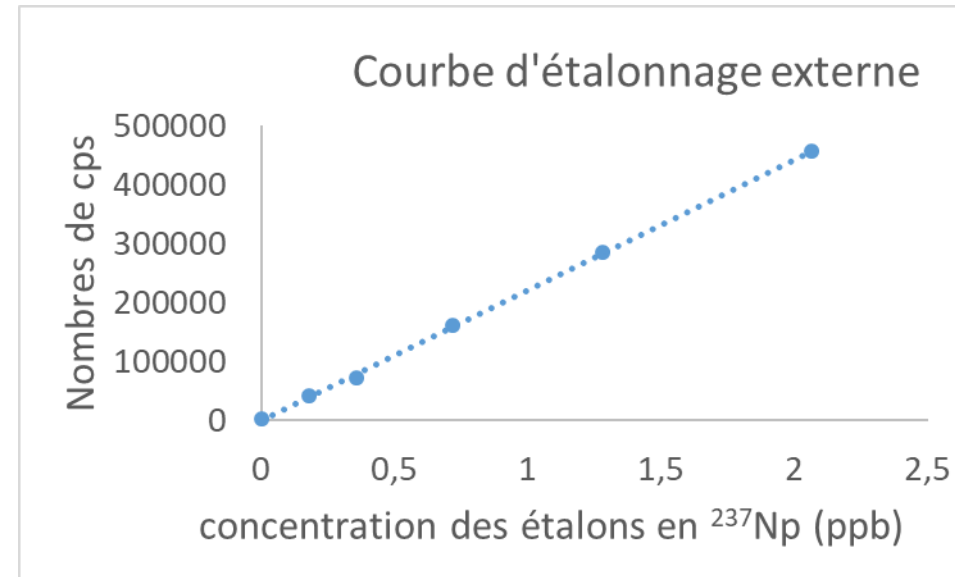
L. Godart/CEA



L. Godart/CEA

L. Godart/CEA

Mesures par TIMS :  
consommation totale  $U_{\text{IDMS}}(k=2) = 0,2 - 0,3 \%$

2- Détermination concentration  $^{237}\text{Np}$ Préparation des solutions étalons  $^{237}\text{Np}$  par pesées=  $^{237}\text{Np}/^{238}\text{U}$ 

$U(k=2) = 2 - 3 \%$

$U_{\text{et}}(k=2) = 2 - 3 \%$

Etalonnage externe : ICPMS-Q

X-series

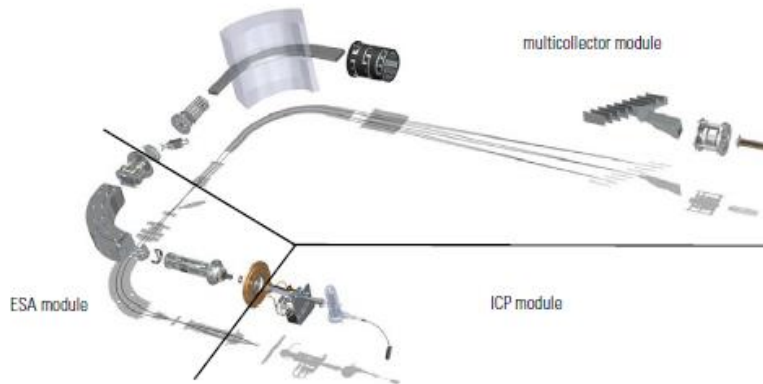
Méthode longue et fastidieuse

Multiplication des étapes en BâG

Sensibilité en abondance ICPMS –Q : 2 ppm limitante pour les pastilles à 10  $\mu\text{mol/mol}$

## Mesure directe du rapport $^{237}\text{Np}/^{238}\text{U}$ sur le Neptune Plus (ICPMS-MC)

Diminuer les incertitudes de mesure



Présence du filtre à retard de potentiel en amont du SEM : sensibilité en abondance améliorée (facteur 100)

Large gamme dynamique de l'instrument (cages de Faraday / SEM) : mesures simultanées  $^{238}\text{U}$  et  $^{237}\text{Np}$



Pré-requis :

Absence de séparation chimique : la quantité de  $^{238}\text{Pu}$  doit être négligeable par rapport à la quantité  $^{238}\text{U}$ .

Echantillons	$^{237}\text{Np}/^{238}\text{U}^*$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$^{238}\text{Pu}/^{238}\text{U}^*$ ( $\text{mol/mol}$ )
1	80	$8 \times 10^{-7}$
2	30	$7 \times 10^{-7}$
3	60	$8 \times 10^{-7}$
4	80	$1 \times 10^{-6}$
5	90	$1 \times 10^{-6}$
6	30	$2 \times 10^{-7}$

\* *Ordre de grandeur*

Principe :

Courbe d'étalonnage pour différents rapports  $^{237}\text{Np}/^{238}\text{U}$  qui encadrent l'échantillon à mesurer en utilisant le SEM pour le  $^{237}\text{Np}$  et une cage de Faraday pour  $^{238}\text{U}$

Solutions Etalons :

préparées **par pesées** à partir d'une solution U naturel et d'une solution  $^{237}\text{Np}$  produites par la CETAMA.

Concentrées à 200 ppb en Uranium avec des rapports  $^{237}\text{Np}/^{238}\text{U}$  variables

	L3	L2	L1	C (SEM)	H1	temps d'intégration(s)	cycles/bloc	bloc
Np Méthode/blanc	$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{236}\text{U}$	$^{237}\text{Np}$	$^{238}\text{U}$	8s	10	3/1



Optimisation et calibration usuelles de l'instrument:

Gains et lignes de bases des cages de Faraday

Optimisation du signal sur une solution d'uranium à 200 ppb

Spécificités liées à l'utilisation du SEM et du RPQ :

Nettoyage éventuel du SEM en envoyant un signal faible sur celui-ci (1h-2h)

Vérification du plat de pic sur le SEM à l'aide de la solution tune à 0,040 ppb en U : Si nécessaire optimisation du Suppressor du RPQ

Vérification du bruit de fond électronique (< 0,2 cps)

Mesure du gain SEM/FAR de la solution tune à 0,04 ppb **en début et en fin** de session analytique (n'intervient pas dans les calculs)



Paramètres	Spécif. attendues
DKN	< 0,2 cps sur 5 min
Gain SEM (yield)	> 80%

Corrections à apporter :

Correction du **blanc d'acide**

Les pastilles dopées en  $^{236}\text{U}$  : **correction d'hydrures**  
 $^{236}\text{UH}^+$  nécessaire car interférent avec  $^{237}\text{Np}$ .

**Mesure du taux d'hydrures sur  $^{238}\text{UH}^+ / ^{238}\text{U}^+$**  en utilisant une solution d'U à 200 ppb.

**Sensibilité en abondance** : malgré la présence du RQP, le pic d' $^{238}\text{U}$  peut apporter une contribution non négligeable sur le  $^{237}\text{Np}$ ..

**Mesure du rapport  $^{237}/^{238}\text{U}$**  dans une solution d'U à 200 ppb

Paramètres	Spécif attendues	Réel
hydrures	Env. $1 \times 10^{-5}$	$< 3 \times 10^{-5}$
Sensibilité en abondance	$< 1 \times 10^{-6}$	$< 1,5 \times 10^{-6}$

Le taux d'hydrures reste constant durant une session analytique (  $< 0,003 \%$  )

La sensibilité en abondance se dégrade légèrement au cours d'une session analytique

Ex : début session 0,7 ppm fin session 1 ppm

Blanc – sensibilité en abondance

Sensibilité en abondance

Blanc – Hydrure

Hydrure

Blanc-Etalon 0

Etalon 0

Blanc-Etalon 1

Etalon 1

....

Blanc Echantillon A

Echantillon A

...

Blanc-Etalon X

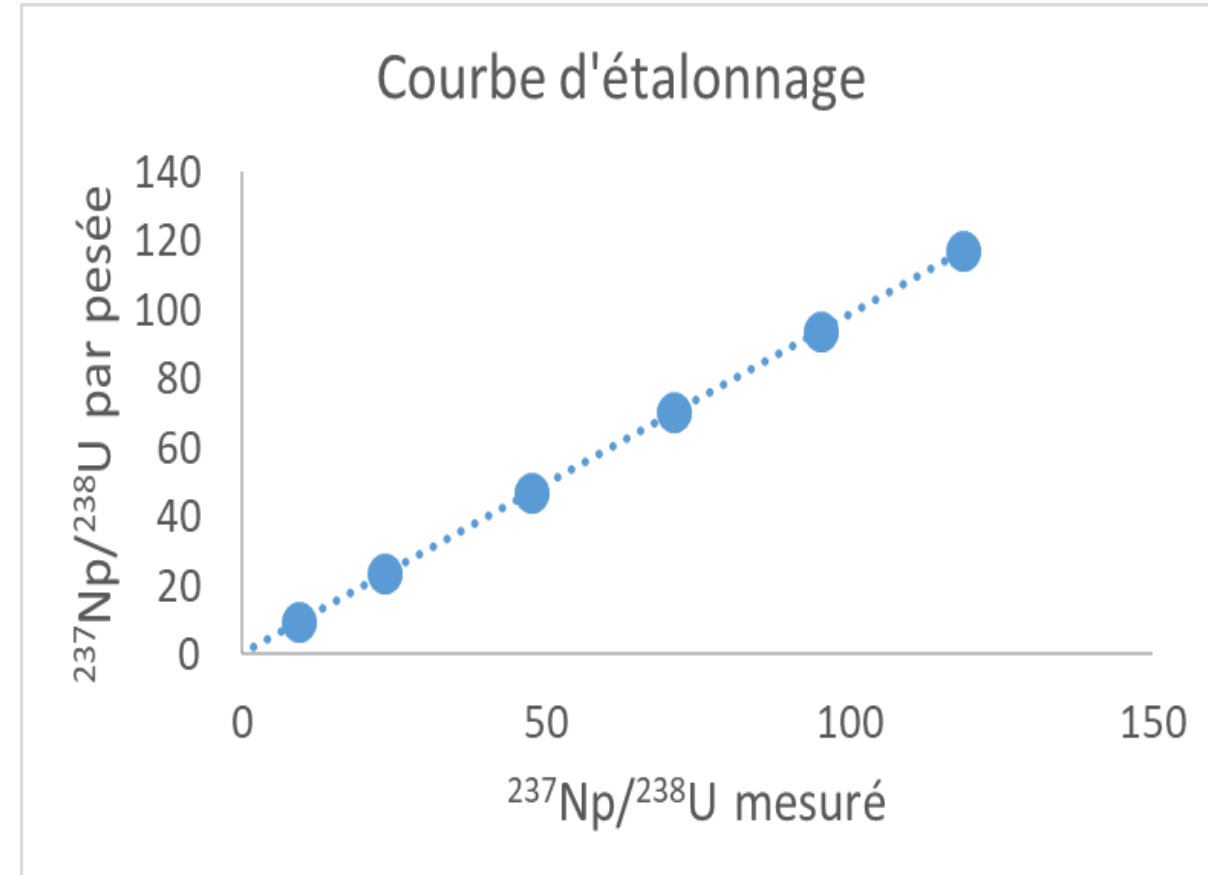
Etalon X

Blanc – Hydrure

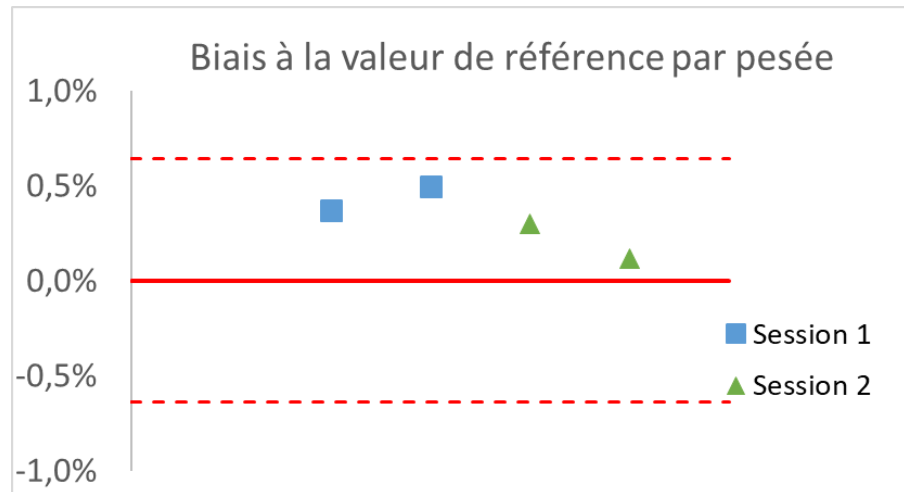
Hydrure

Blanc – sensibilité en abondance

Sensibilité en abondance

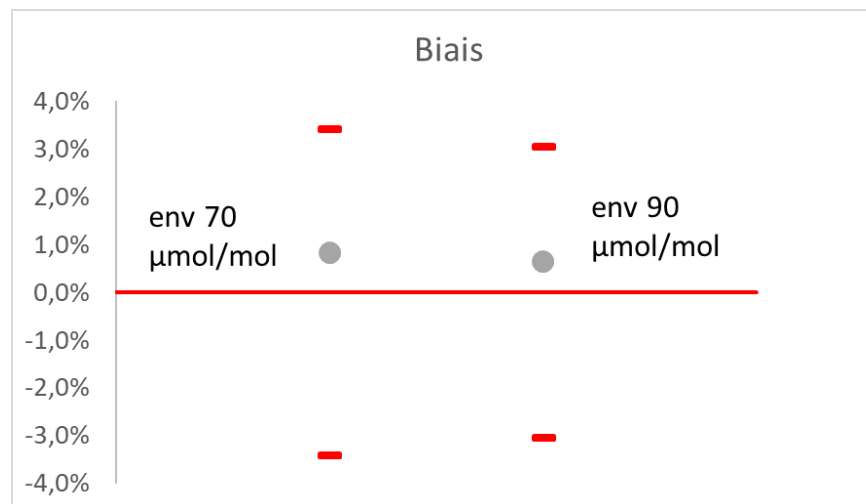


Echantillon dit de « référence » avec  $^{237}\text{Np}/^{238}\text{U} = 30 \mu\text{mol/mol}$  préparé par pesées et mesuré par ICPMS-MC



$$\text{Biais}(\%) = \frac{\text{Valeur MC} - \text{Pesées}}{\text{Pesées}}$$

2 échantillons ont été analysés par les 2 techniques ICPMS-MC et ICPMS-Q



$$\text{Biais}(\%) = \frac{\text{Valeur MC} - \text{Valeur Quad}}{\text{Valeur Quad}}$$

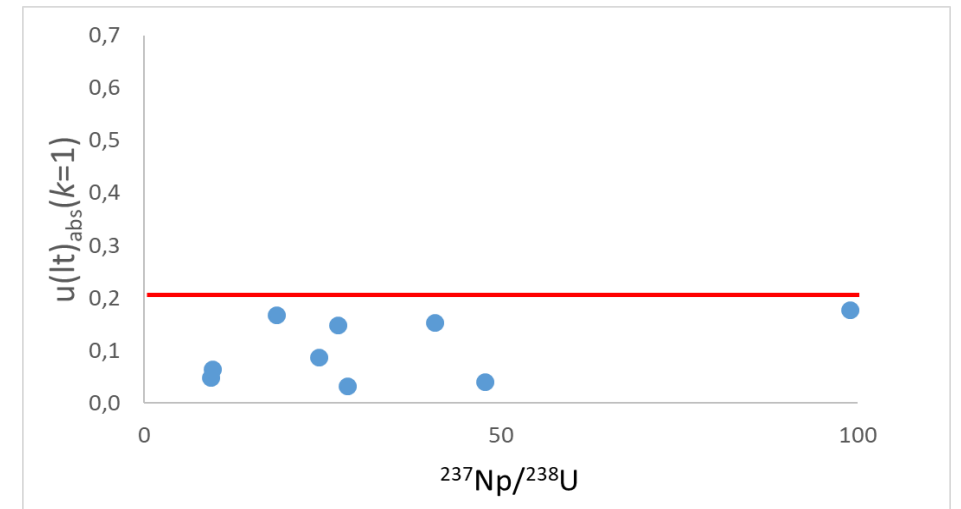
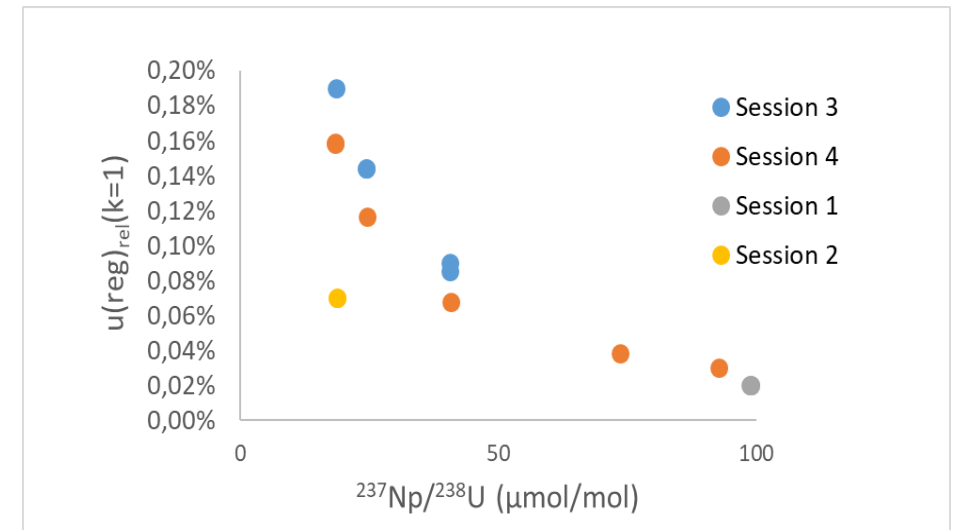
## Sources d'incertitudes :

- Incertitudes des matériaux de référence utilisés + dilution

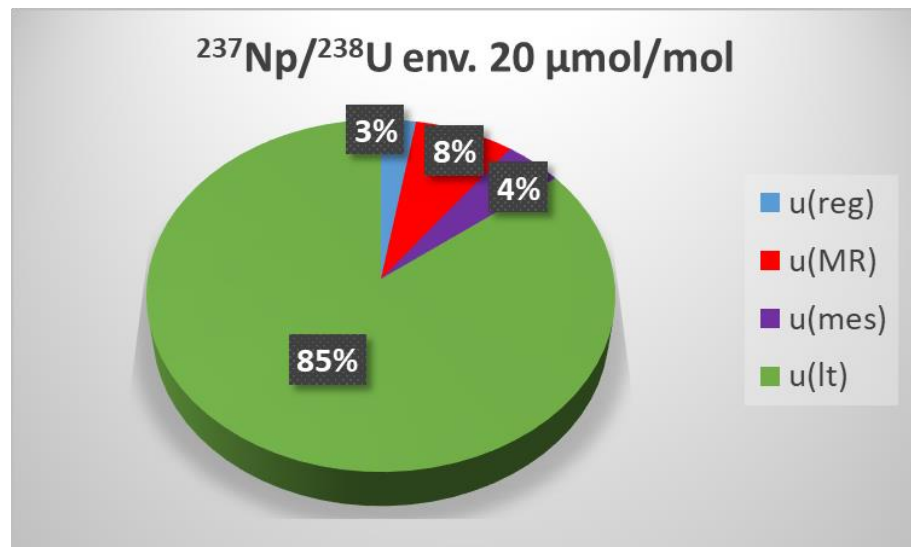
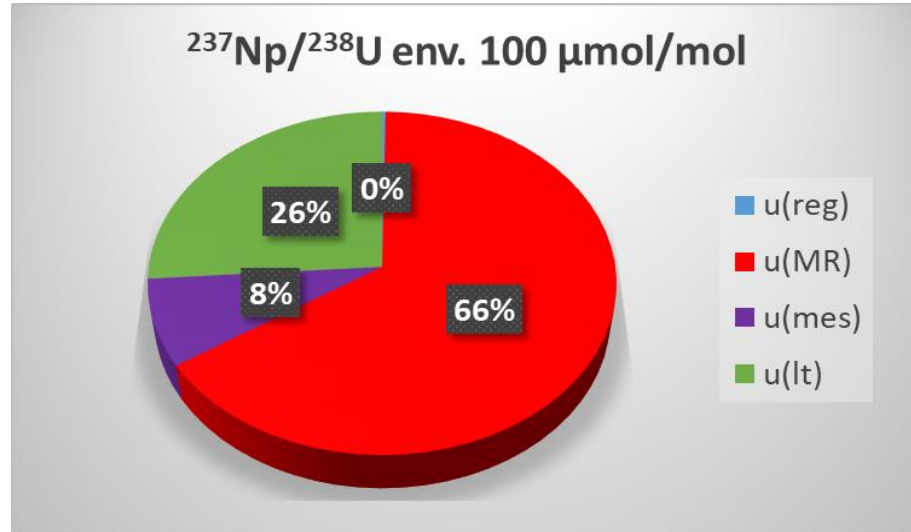
$$u(\text{MR})_{\text{rel}}(k=1) = 0,32 \%$$

Cette incertitude comprend :

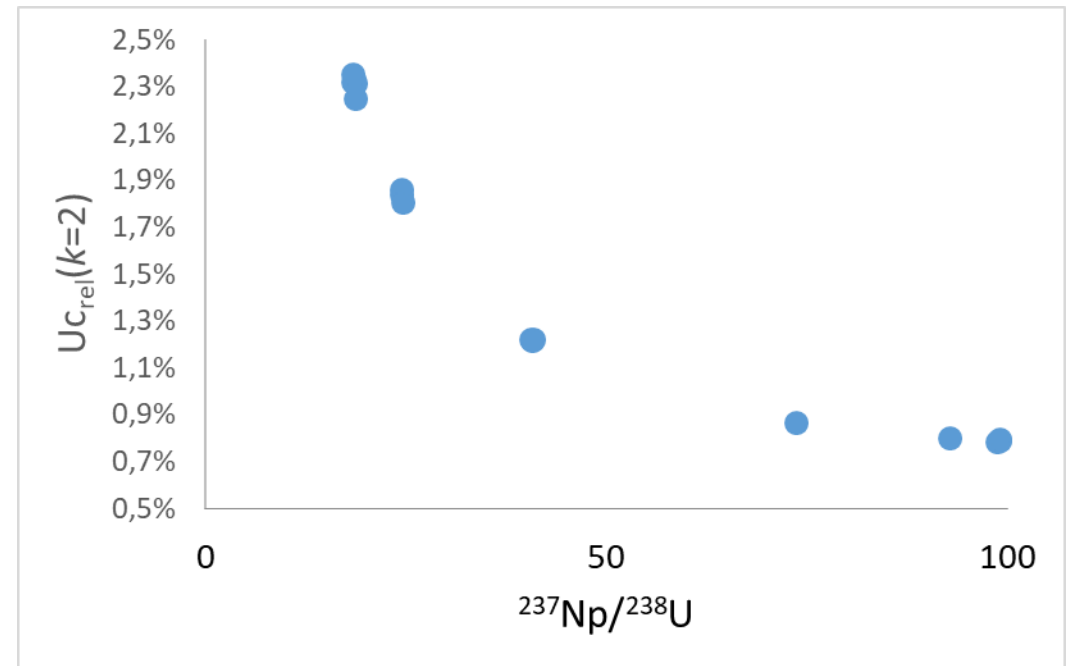
- l'incertitude de la solution  $^{237}\text{Np}$   $u[^{237}\text{Np}]_{\text{rel}}(k=1) = 0,3 \%$ ,
- l'incertitude de la solution  $^{238}\text{U}$   $u[^{238}\text{U}]_{\text{rel}}(k=1) = 0,09 \%$
- l'incertitude associée aux pesées et dilutions
- Incertitudes sur la mesure du rapport  $^{237}\text{Np}/^{238}\text{U}$  dans l'échantillon entre  $u(\text{mes})_{\text{rel}}(k=1) = 0,1 - 0,3 \%$
- Incertitudes de la régression linéaire  $u(\text{reg})_{\text{rel}}(k=1) = 0,02 \%$  -  $0,2 \%$ .
- Certains échantillons ont été analysés sur le « long terme », c'est-à-dire, plusieurs dans différentes sessions analytiques  $u(\text{lt})_{\text{abs}}(k=1) = 0,2$



## Poids de chaque composante de l'incertitude



## Incertitudes combinées étendues (k=2)



Une nouvelle méthode de la mesure directe du rapport  $^{237}\text{Np}/^{238}\text{U}$  a été mise au point sur le Neptune Plus

Cette méthode permet de mesurer des rapports élémentaires qui auraient été difficilement analysables en ICPMS-Q  
(**rapport  $^{237}\text{Np}/^{238}\text{U}$  env. 20  $\mu\text{mol}/\text{mol}$** )

Plus facile à mettre en œuvre que la méthode « classique » IDMS +ICPMSQ : **Gain de temps, diminution de la dose reçue, réduction des déchets**

Incertitudes comprises **entre 1 et 3 %**

Echantillon	<b><math>U_{\text{rel}}(k=2)</math> MC-ICPMS</b>	$U_{\text{rel}}(k=2)$ ICPMS+IDMS
70 $\mu\text{mol}/\text{mol}$	<b>0,87 %</b>	3,4 %
90 $\mu\text{mol}/\text{mol}$	<b>0,80 %</b>	3,0 %

Impact des différentes méthodes de calculs (étude toujours en cours)

Finalisation du calcul d'incertitudes et vérification



**Merci de votre attention**

Remerciements : Equipe du Projet GESTN : B. Roque, J.F Lebrat, E. Buravand, D. Bernard, T. Nicol