



HAL
open science

Mesure isotopique de l'uranium par icp-aes application a la quantification d' ^{235}U par dilution isotopique

O. Vigneau, N. Arnal, C. Winkelmann

► To cite this version:

O. Vigneau, N. Arnal, C. Winkelmann. Mesure isotopique de l'uranium par icp-aes application a la quantification d' ^{235}U par dilution isotopique. SPECTR'ATOM 2016, May 2016, Pau, France. hal-02441974

HAL Id: hal-02441974

<https://cea.hal.science/hal-02441974>

Submitted on 16 Jan 2020

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

cea

Mesure isotopique de l'uranium par ICP-AES : application à la quantification d' ^{235}U par dilution isotopique

Olivier VIGNEAU, Nadège ARNAL,
Christophe WINKELMANN
DEN, DEC, SA3C, LARC

Spectres atomiques et déplacements isotopiques

- La connaissance des déplacements isotopiques dans les spectres atomiques n'est pas nouvelle

Spectrochimica Acta B Vol. 32B pp. 1-57, 1977. Printed in Northern Ireland.

Bibliography on Experimental Optical Isotope Shifts

1918 through October 1976

K. HEILIG

Institut A für Experimentalphysik der Technischen Universität Hannover, D-3 Hannover, West Germany

- Majeure partie 1930-1960
- 666 références : H, He, Li, B, C, N, O, Ne, Na, Mg, Si, Cl, Ar, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Zr, Mo, Ru, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Xe, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu, Hf, W, Re, Os, Ir, Pt, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, Th, U, Pu, Am, Cm

Qu'est ce q'un déplacement isotopique?

N. Bohr, *Philosophical Magazine* (1913): « On the constitution of atoms and molecules »

1^{er} postulat : orbites circulaires stables pour les électrons – chacune d'elle correspond à une énergie définie de l'électron (niveau d'énergie)

2^{ème} postulat : les électrons peuvent passer d'un niveau d'énergie à un autre en absorbant ou en émettant un quantum d'énergie précis $h\nu$, nommé photon

Si un atome possède un niveau d'énergie $E^2 > E^1$ une transition radiative entre les deux niveaux implique un photon possédant une énergie :

$$\Delta E = E^2 - E^1 = h\nu$$

- L'énergie de transition est différente pour deux atomes possédant des masses différentes mais des charges nucléaires et électroniques identiques = l'énergie de transition sera différente pour deux isotopes, « *Isotope Shift in Atomic Spectra* », W. H. King, Springer, 1984
- Cas d'un isotope lourd (L) et isotope léger (l):

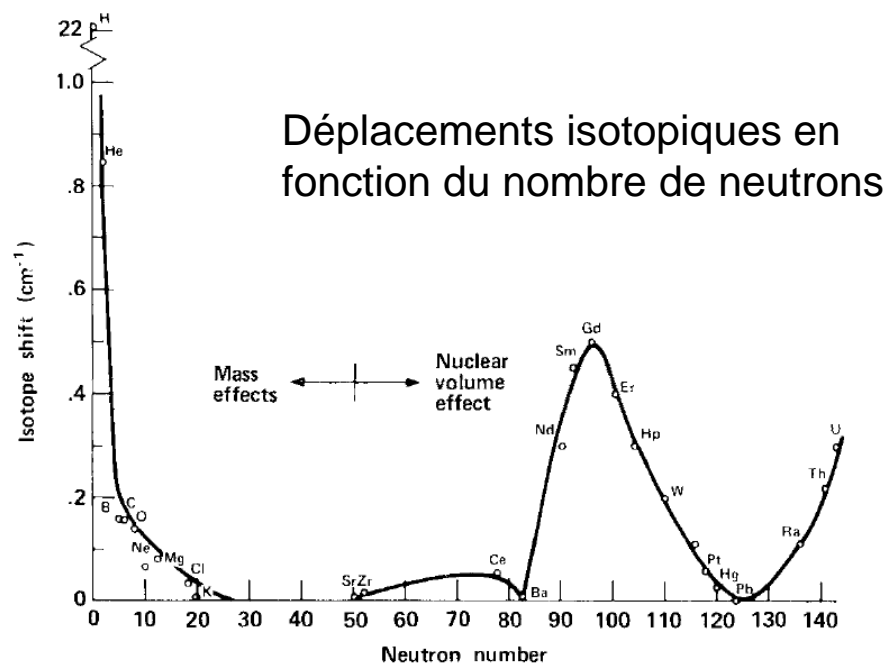
$$E_L^2 - E_L^1 = h\nu_L \text{ et } E_l^2 - E_l^1 = h\nu_l$$

$$\text{Déplacement isotopique : } h\nu_L - h\nu_l = h\Delta\nu$$

Unité : 100 mK = 0,1 cm⁻¹ ~ 3000 MHz ~ 12,3 μeV

Déplacement isotopique et raies d'émission

- Cumul de deux effets influant les niveaux d'énergie des isotopes :
 1. Effet de masse : entraînement du noyau par le cortège électronique (effet de masse normal ou effet de Bohr) et aux corrélations entre le mouvement des électrons gravitant autour du noyau
 2. Effet de volume (ou effet de champ) : la distribution (forme et la taille) des charges du noyau



R. C. Stern, B.B. Snavely, *Ann. NY Acad. Sci.* (1976), 267, 71-80

Effet isotopique dans le cas de l'uranium

- Structure électronique de U

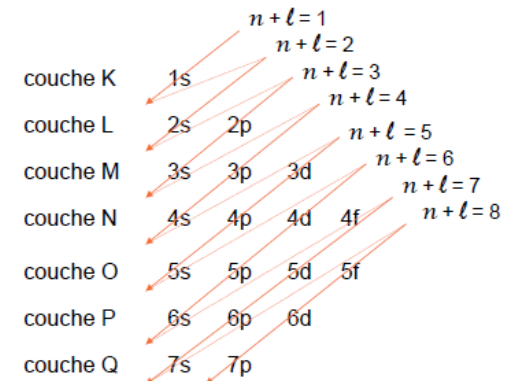
Couche	K			L			M				N				O					P				Q
Sous couche	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	6f	6g	6h	7s		
e ⁻	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3		2	6	1				2		

- Electrons optiques (électrons de valence)

Electrons des couches les plus externes de l'atome concernés lors de transitions correspondant à l'émission d'un photon

Les configurations électroniques de plus basse énergie

- U I = [Rn] 5f³ 6d¹ 7s²
- U II = [Rn] 5f³ 7s² ou [Rn] 5f⁴ 7s



Les effets isotopiques les plus importants mesurés concernent les raies U II

A.R. Striganov et al. Soviet Physics JETP (1956), 2, 277-289

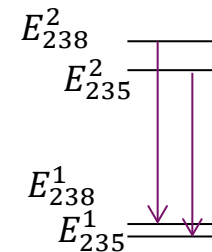
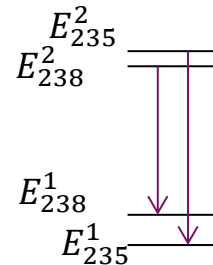
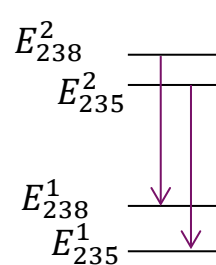
J.C. Van Den Bosch, Physica XV (1949), n° 5-6, 503-522

Niveaux d'énergie U

- L'uranium possède plus de 300 000 raies d'émission (U I et U II)
- Un déplacement isotopique est observable sur plus de 300 raies du spectre de l'uranium (nécessite des résolutions très importantes)
- L'effet peut être négatif ou positif en fonction des niveaux d'énergie initiaux et excités

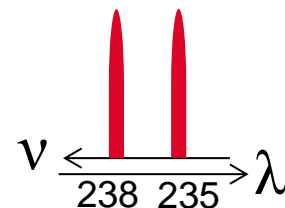
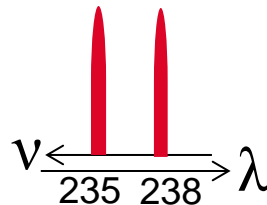
$$E_{238}^2 - E_{238}^1 = h\nu_{238}$$

$$E_{235}^2 - E_{235}^1 = h\nu_{235}$$



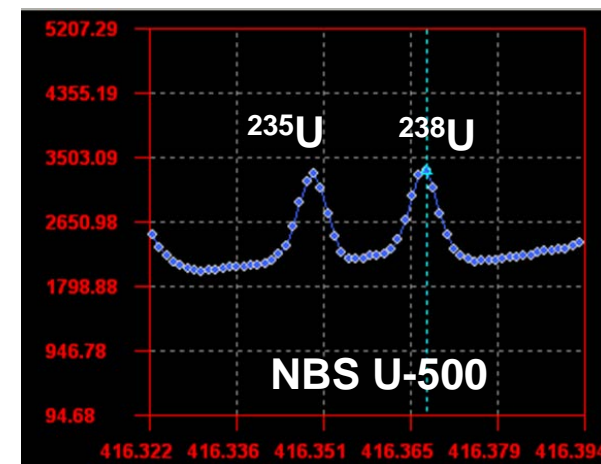
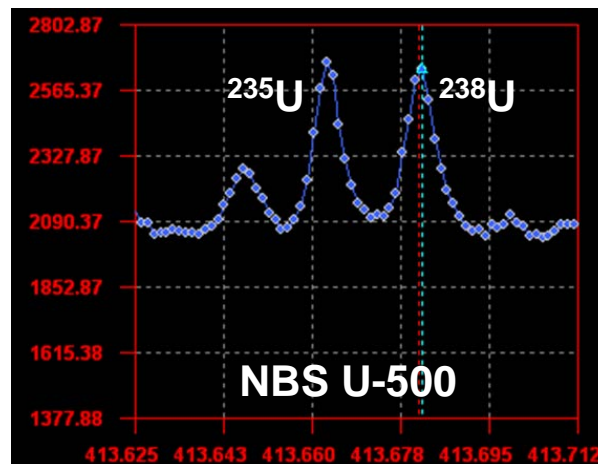
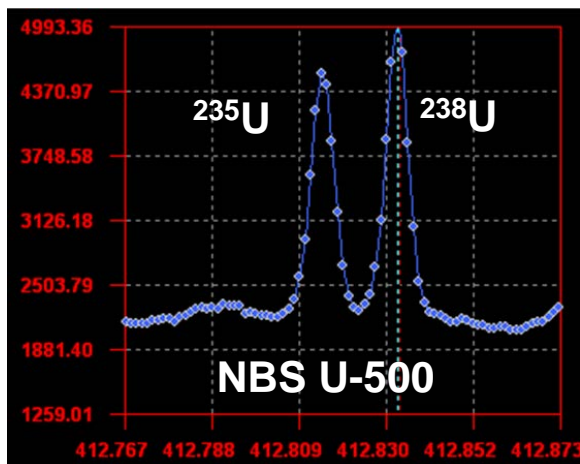
$$h\nu_{238} - h\nu_{235} = h\Delta\nu < 0$$

$$h\nu_{238} - h\nu_{235} = h\Delta\nu > 0$$



- Plusieurs régions du spectre dans le domaine de l'UV sont exploitables pour des résolutions d'environ 10 pm (majeur partie raies U II)

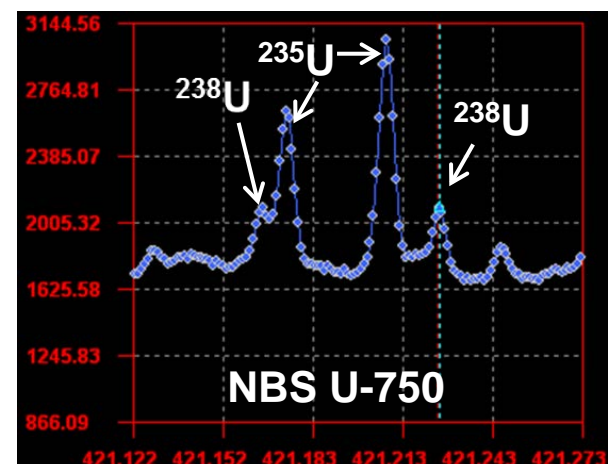
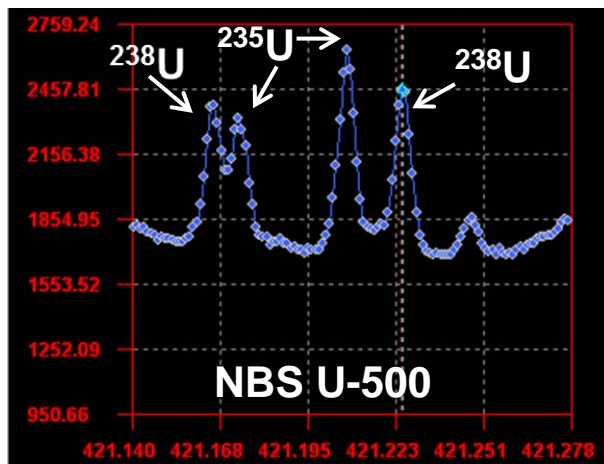
Exemples de spectres U avec effet isotopique



412,833 nm (^{238}U , $\Delta=17$ pm)

413,681 nm (^{238}U , $\Delta=17$ pm)

416,368 nm (^{238}U , $\Delta=20$ pm)



421,164 nm (^{238}U , $\Delta=7$ pm) / 421,225 nm (^{238}U , $\Delta=18$ pm)

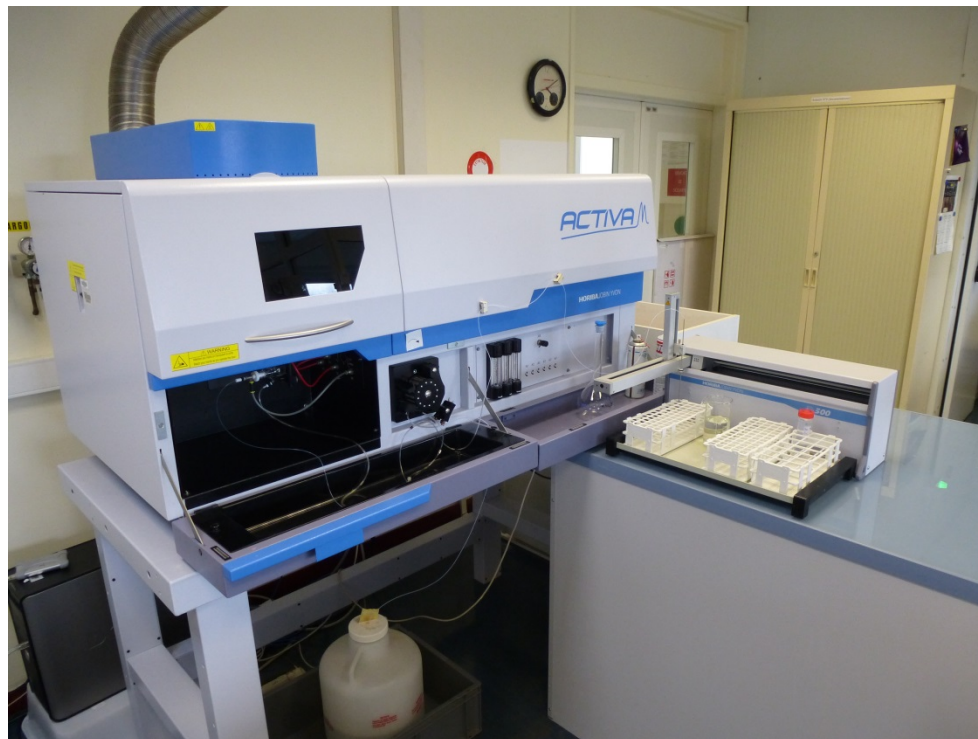
ICP/AES ACTIVA M - Jobin Yvon - Horiba

Système optique : Czerny-Turner

Détecteur type CCD avec une fenêtre spectrale de 8 à 16 nm (mesure simultanée)

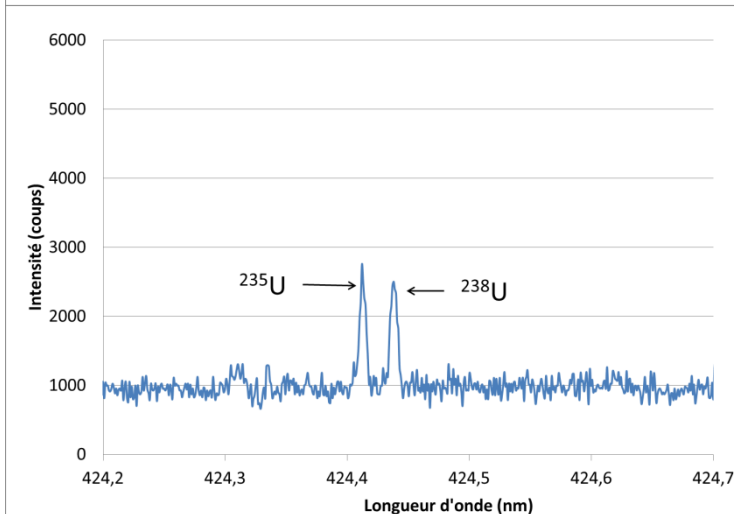
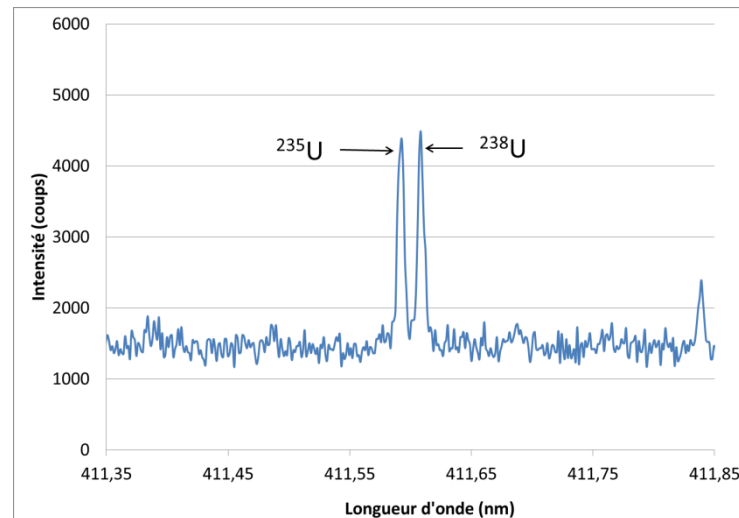
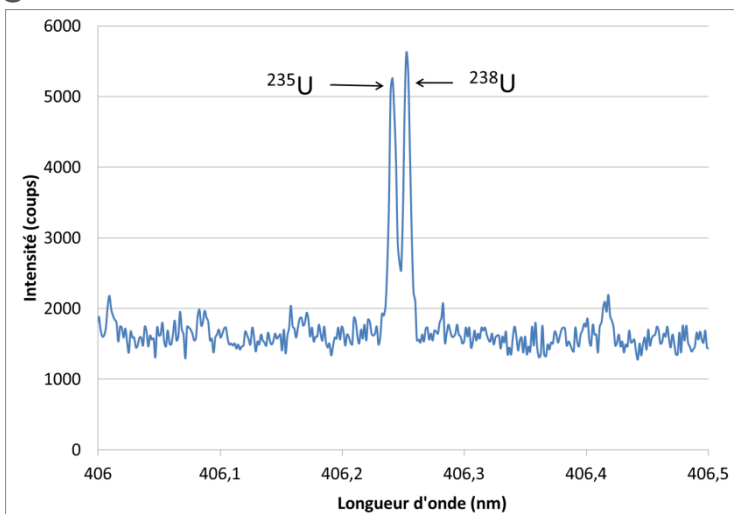
Résolution constante :

- De 120 à 430 nm: $R=10 \text{ pm}$ - réseau holographique comportant $4343 \text{ traits.mm}^{-1}$
- De 430 à 800 nm: $R=16 \text{ pm}$ - réseau holographique comportant $2400 \text{ traits.mm}^{-1}$



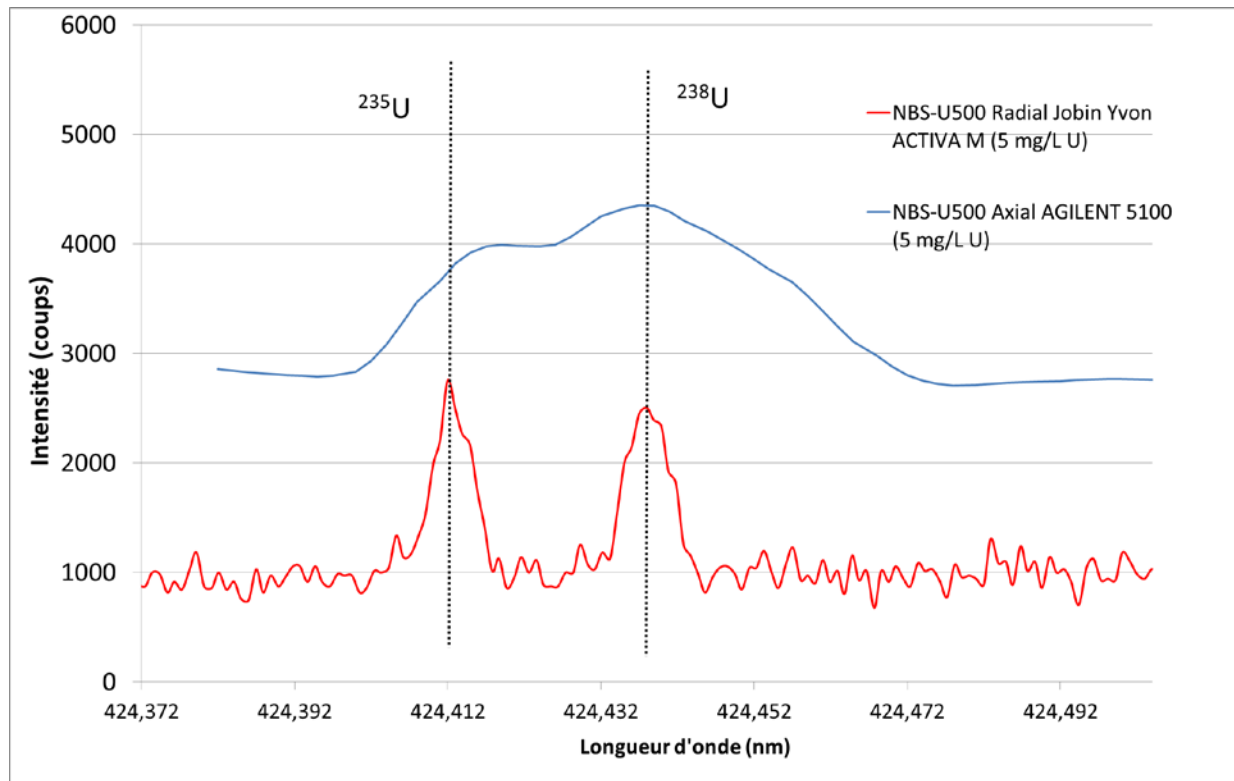
Effet isotopique

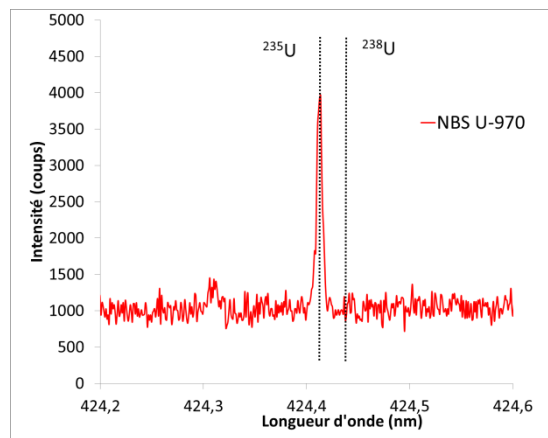
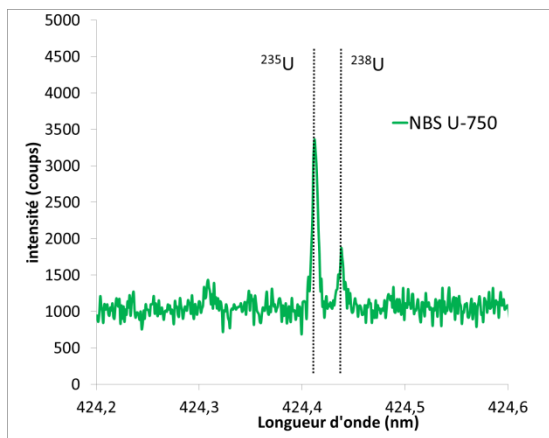
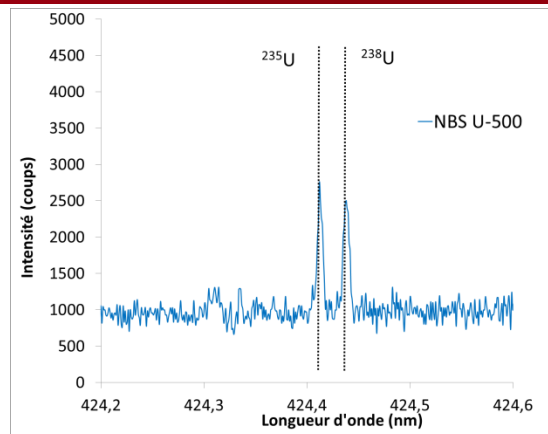
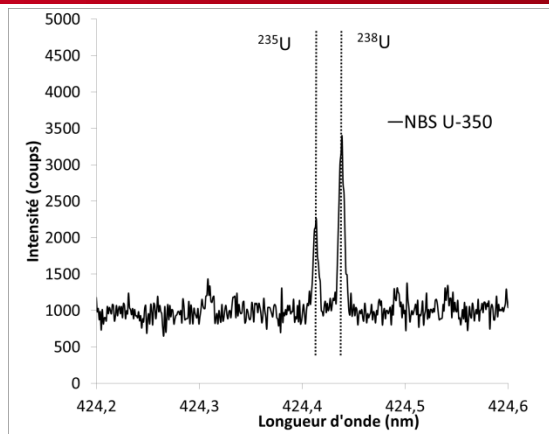
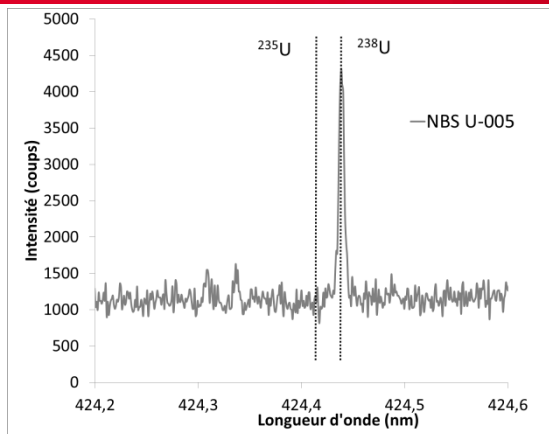
3 régions étudiées (UV) - matériau NBS-U500 (49,7% ^{235}U , 49,7% ^{238}U) – $[\text{U}] = 5 \text{ mg.L}^{-1}$



Longueur d'onde (nm)		$\Delta\lambda(\text{pm})$
^{235}U	^{238}U	
406,241	406,253	12
411,593	411,608	15
424,412	424,437	25

JY Horiba ACTIVA M vs AGILENT 5100



Variation du ratio isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 

- Fenêtre spectrale de 8 nm
- Résolution instrumentale de 10 pm
- Ecart de 25 pm

mesure simultanée des ions
 ^{235}U et ^{238}U

Mesure $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ par méthode « Sample Standard Bracketing »

Le ratio $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ mesuré pour un MRC diffère du ratio « vrai »

Exemple : NBS U-500 - 26 mesures sur 5 jours différents

$$R_{\text{mesuré NBS U-500}}^{235\text{U}/238\text{U}} = 0,962 \pm 0,004 \text{ (moyenne } \pm t \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}})$$

$$R_{\text{théorique NBS U-500}}^{235\text{U}/238\text{U}} = 0,9997 \pm 0,0009$$

Biais mesuré est toujours >1 – biais instrumental

Méthode SSB : *J. Vogl, W. Pritzkow, JAAS (2010), 25, 923-932*

Encadre la mesure $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ de l'échantillon par la mesure $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ d'un matériau de référence isotopiquement certifié (isotopie proche)

Détermine un facteur correctif K comme étant égal à : $K = \frac{R_{\text{théorique MRC}}^{235\text{U}/238\text{U}}}{R_{\text{mesuré MRC}}^{235\text{U}/238\text{U}}}$ puis

applique à l'échantillon

Si on définit $R_{\text{mes Ech}}^{235\text{U}/238\text{U}} = \frac{I_{\text{mes Ech}}^{235\text{U}}}{I_{\text{mes Ech}}^{238\text{U}}}$, alors $R_{\text{Corr Ech}}^{235\text{U}/238\text{U}} = K \times R_{\text{mes Ech}}^{235\text{U}/238\text{U}}$

Application de la méthode SSB

Utilisation de NBS U-500 comme standard isotopique pour déterminer le ratio $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ du NBS U-350 par la méthode SSB ($[\text{U}] \sim 2 \text{ mg.L}^{-1}$).

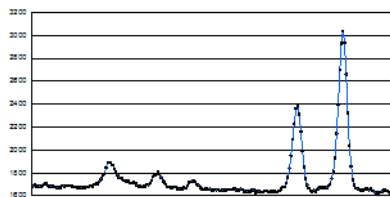
Jour 1	Intensités nettes			R mes	Rthéo / Rmes (NBS U-500)	R corrigé NBS U-350	R corrigé (moyen) NBS U-350	R théorique NBS	Ecart justesse %
	U	^{235}U	^{238}U						
	385,957	424,412	424,437						
NBS U-500	17199	917	954	0,9617	1,0395			0,9997	
NBS U-350	18907	709	1347	0,5261		0,5481			
NBS U-500	17378	929	970	0,9577	1,0439		0,5473	0,5465	0,14
NBS U-350	19094	707	1345	0,5258		0,5465			
NBS U-500	17307	928	961	0,9661	1,0347			0,9997	

Jour 2	Intensités nettes			R mes	Rthéo / Rmes (NBS U-500)	R corrigé NBS U-350	R corrigé (moyen) NBS U-350	R théorique NBS	Ecart justesse %
	U	^{235}U	^{238}U						
	385,957	424,412	424,437						
NBS U-500	17172	912	947	0,9639	1,0371			0,9997	
NBS U-350	19123	700	1331	0,5259		0,5482			
NBS U-500	17228	915	959	0,9543	1,0476		0,5460	0,5465	-0,09
NBS U-350	19006	701	1344	0,5218		0,5438			
NBS U-500	17331	920	954	0,9643	1,0367			0,9997	

$$R_{\text{corrigé NBS U-350}}^{235\text{U}/238\text{U}} = 0,547 \pm 0,010$$

$$R_{\text{théorique NBS U-350}}^{235\text{U}/238\text{U}} = 0,5465 \pm 0,0006$$

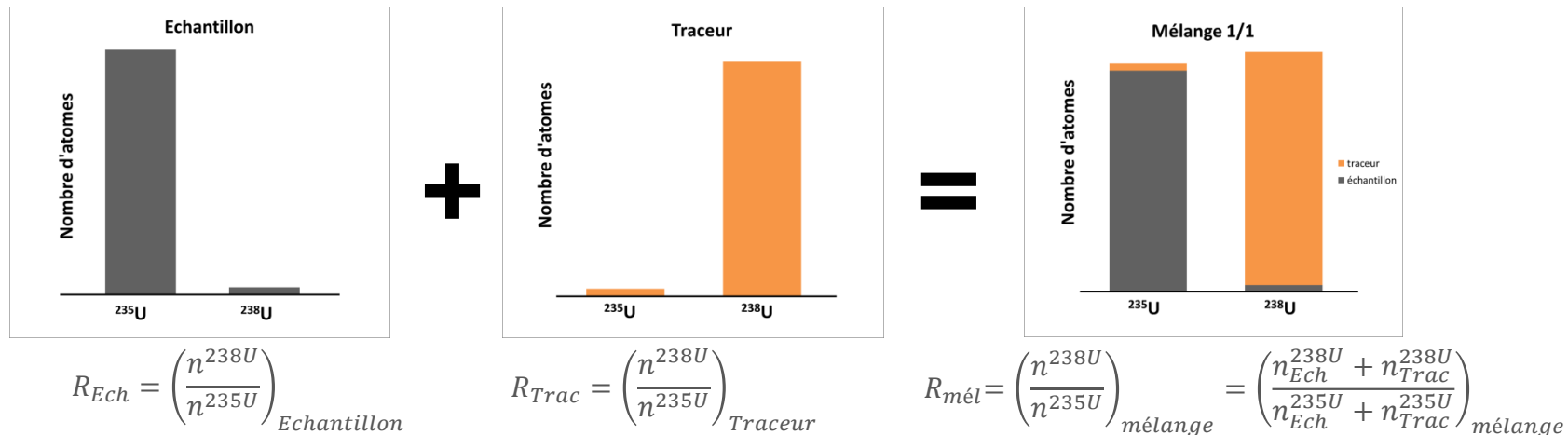
CADA



mesure juste et précise
du ratio $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ grâce à
la mesure simultanée

Dilution isotopique en spectrométrie d'émission atomique (IDAES)

- Echantillon de teneur inconnue en ^{235}U
 - Utilisation d'un traceur (MRC isotopie et teneur en ^{238}U)
- 1) Mélange de quantités maîtrisées de traceur et d'échantillon (pesées précises)



2) Détermination du $R_{mél}$ par la méthode SSB

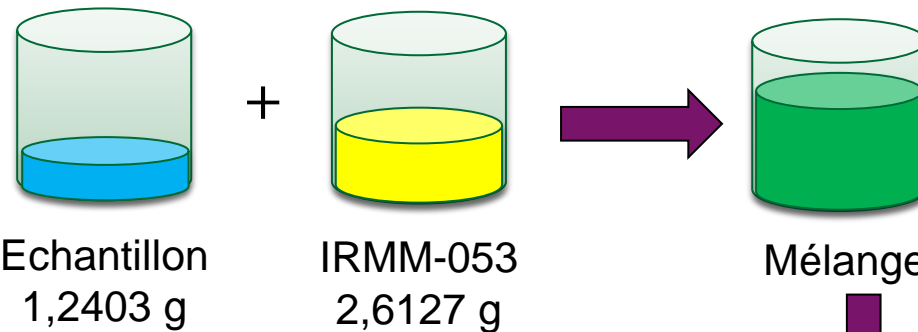
3) Détermination de la teneur en ^{235}U (C_{Ech}^{235U}) dans l'échantillon en utilisant l'équation de la dilution isotopique

$$C_{Ech}^{235U} = C_{Trac}^{238U} \times \frac{m_{Trac}}{m_{Ech}} \times \frac{1}{R_{Trac}} \times \frac{R_{Trac} - R_{mél}}{R_{mél} - R_{Ech}}$$

Certificat (under C_{Trac}^{238U})
 CAL (under C_{Trac}^{238U})
 Pesées (under $\frac{m_{Trac}}{m_{Ech}}$)
 Certificat (under $\frac{1}{R_{Trac}}$)
 Mesure (under $R_{mél}$)
 Mesure (under R_{Ech})

Application de la méthode IDAES - comparaison IDMS (MC ICP/MS)

- Echantillon contenant de l'uranium hautement enrichi en ^{235}U : solution de NBS U-930 dont teneur en ^{235}U comprise entre 50 et 100 $\mu\text{g.g}^{-1}$
- Traceur enrichi en ^{238}U : IRMM-053
- Mesure ICP/AES et MC ICP/MS en adaptant [U] – dilution n'a pas d'impact sur le ratio



Dilué 15 fois



IDMS

Dilué 20 fois

2 principes différents de
mesure physique

[U] ~ 250 $\mu\text{g.L}^{-1}$

Mesure simultanée $^{235}\text{U}^+$ et $^{238}\text{U}^+$



IDAES

[U] ~ 5 mg.L^{-1}

Mesure simultanée $\gamma^{235}\text{U}$ et $\gamma^{238}\text{U}$

Détermination du $R_{mél}$ par méthode SSB ICP/AES et MC ICP/MS

- Mesure du ratio selon la méthode SSB (NBS U-500 standard isotopique)
ICP/AES & MC ICP/MS

	Intensités nettes		Ratio U238/U235 mesuré	K	Ratio U238/U235 corrigé	Ratio U238/U235 théorique	Ecart justesse %	Ratio U238/U235 mélange corrigé
	235U	238U						
Echantillon	424,412 nm	424,437 nm						
HNO3 2%								
NBS U-500	1600	1786	1,1164	0,8960				
HNO3 2%								
Contrôle de Justesse NBS U-350	1240	2521	2,0325		1,8305	1,8299	0,03	
HNO3 2%								
NBS U-500	1633	1804	1,1050	0,9052				
HNO3 2%								
NBS U-500	1646	1811	1,1004	0,9090				
HNO3 2%								
Mélange	1695	2784	1,6425		1,4942			
HNO3 2%								
NBS U-500	1646	1808	1,0988	0,9104				1,4945
HNO3 2%								
Mélange	1711	2802	1,6380		1,4948			
HNO3 2%								
NBS U-500	1655	1810	1,0935	0,9148				
HNO3 2%								
Contrôle de Justesse NBS U-350	1275	2543	1,9939		1,8278	1,8299	-0,11	
HNO3 2%								
NBS U-500	1660	1808	1,0889	0,9186				
HNO3 2%								

Instrument	$R_{mél}$
ICP/AES	1,495 ± 0,046
MC ICP/MS	1,4955 ± 0,0022

Résultats et comparaison IDAES et IDMS

- Equation de la dilution isotopique :

$$C_{Ech}^{235U} = C_{Trac}^{238U} \times \frac{m_{Trac}}{m_{Ech}} \times \frac{1}{R_{Trac}} \times \frac{R_{Trac} - R_{mél}}{R_{mél} - R_{Ech}}$$

Méthode	Teneur en ²³⁵ U NBS U-930 (µg.g ⁻¹)
IDAES	72,4 ± 2,4
IDMS	72,37 ± 0,16

- Différence entre les deux valeurs obtenues par IDMS et IDAES est inférieure à 0,1% (justesse de la mesure)
- Précision de la méthode IDAES : 3,3 % - méthode IDMS : < 0,5%
- Précision supérieure de l'IDMS compte tenu de la grande précision de la mesure MC ICP/MS

Conclusions & perspectives

- **Mesure de ratio isotopique juste par ICP/AES est réalisable grâce à la mesure simultanée des signaux et à la méthode SSB**
- **Justesse de la mesure de ratio (tel que $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) permet l'emploi de la dilution isotopique par ICP/AES : méthode IDAES**
- **Justesse de la mesure est comparable à celle obtenue par MC ICP/MS (méthode de référence)**
- **Précision supérieure de la méthode IDMS / IDAES**
- **Mesures du même mélange est réalisé à l'aide de deux instruments de mesure reposant sur des principes physiques différents = Validation de la méthode IDAES**
- **Travailler sur l'amélioration de la précision de mesure (nombre de répliques, nébulisation...)**

Remerciements

- Michel TABARANT (CEA SACLAY)
- Nadège ARNAL et Christophe WINKELMANN (CEA Cadarache)

