Quantification d'uranium 235 dans des chambres à fission miniatures par dilution isotopique à l'aide d'un ICP-MS à multi-collection

Nadège Arnal[1], Olivier Vigneau[1], Christophe Winkelmann[1], Stéphane Breaud[2], Christophe Destouches[2]
CEA CADARACHE, [1]DEN/DEC/SA3C/LARC, [2]DEN/DER/SPEX/LCDI, 13108 Saint-Paul-lez-Durance, FRANCE

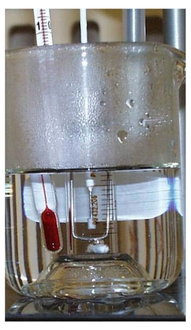
Introduction

La mesure de flux neutroniques au cœur des réacteurs nucléaires utilise des chambres à fission miniatures. Le détecteur est une chambre d'ionisation remplie d'un gaz ionisable dans laquelle est insérée une électrode revêtue d'un dépôt d'uranium 235. La détermination de la quantité de matière fissile déposée initialement sur l'électrode et son incertitude associée sont des paramètres très importants pour la mesure du flux neutronique.
La dilution isotopique associée à la mesure par un ICP-MS à multi-collection (ICP/MS MC) est la méthode préconisée pour effectuer une quantification juste et précise de l'uranium 235 contenu dans un échantillon.
Ainsi, au travers d'un bilan matière sur les solutions d'électro-déposition utilisées pour préparer les électrodes de chambre à fission, la quantité d'uranium 235 déposée est obtenue avec une très faible incertitude.
Les incertitudes sur les quantités d' ^{235}U contenues dans les solutions avant et après électrodépôt sont inférieures à 1% pour des teneurs allant d'une centaine de µg à quelques dizaines de ng.

Chambres à fission miniature

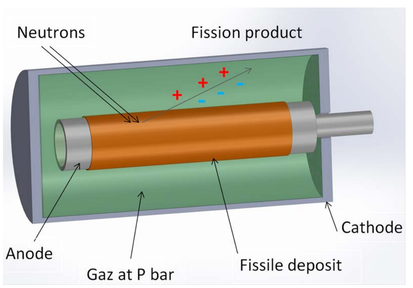
- Détection de neutrons au sein d'un cœur de réacteur nucléaire (« in-core ») ou à l'extérieur de celui-ci (« ex-core »)
- Dépôt d'uranium ou d'un actinide fissile
- Dépôt d'isotope « pur » (^{235}U, ^{239}Pu,…)
- Préparation par électrodéposition par voie aqueuse
- Quantité de matière déposée = donnée importante pour déterminer le flux neutronique

Quantité de ^{235}U déposée ?
Bilan avant et après électrodéposition





Chambre à fission miniature développée par DEN/DER/SPEX et Photonis

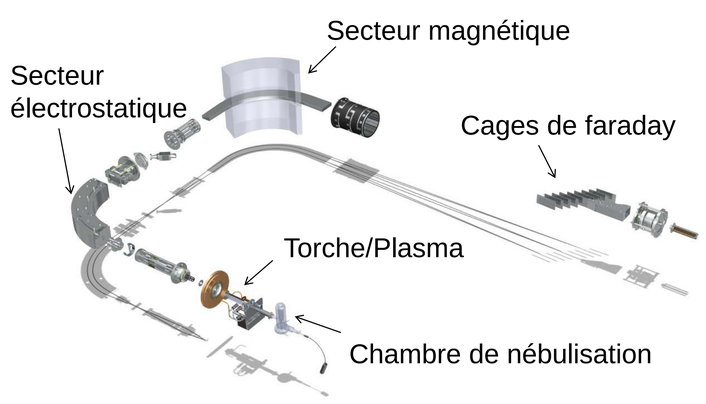


ICP/MS MC

ICP/MS MC Neptune

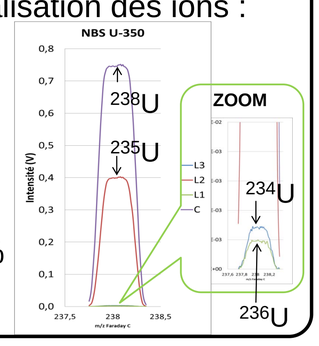


Schéma technique



Caractéristiques

- Multi-collection : 9 cages de faraday combinées à 9 amplificateurs de résistance 10^{10} à 10^{12} Ω
- Deux systèmes de focalisation des ions : secteur électrostatique + secteur magnétique
- Pas d'effet des fluctuations du signal sur les ratios : écart-type relatif < 0,1%



Dilution isotopique

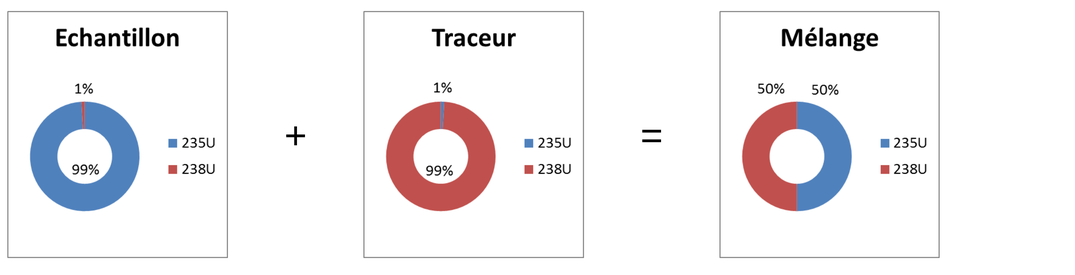
Principe

1) Détermination du ratio ($^{238}U/^{235}U$) de l'échantillon inconnu : R_E
2) Mélange de quantités parfaitement connues de l'échantillon et du traceur (matériau de référence certifié en isotopie et en concentration), pour atteindre idéalement un ratio ($^{238}U/^{235}U$) du mélange proche de 1
3) Détermination du ratio ($^{238}U/^{235}U$) du mélange : R_M

Les compositions isotopiques sont déterminées par la méthode dite de « sample standard bracketing » : encadrement de l'échantillon avec un étalon d'uranium isotopiquement certifié et possédant une isotopie et des teneurs en U similaires

Application à la détermination de la teneur en 235U

Quantités de ^{235}U et ^{238}U dans l'échantillon, le traceur et le mélange

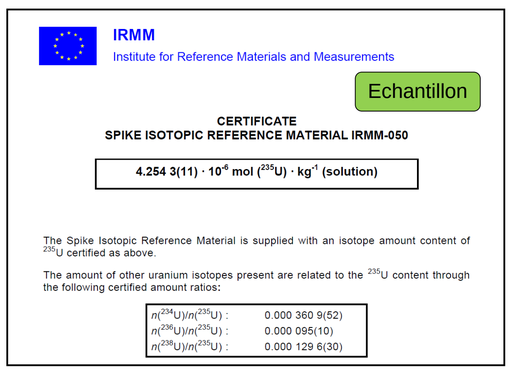


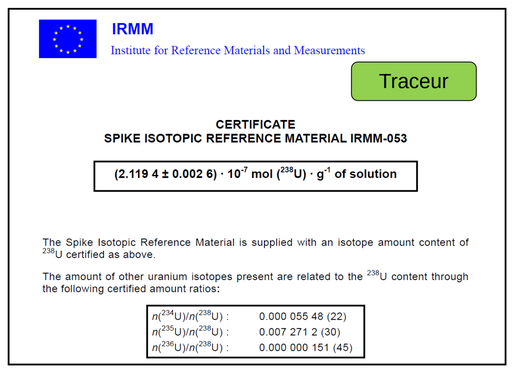
$$R_E = \frac{n_E^{238U}}{n_E^{235U}} \qquad R_T = \frac{n_T^{238U}}{n_T^{235U}} \qquad R_M = \frac{n_M^{238U}}{n_M^{235U}} = \frac{n_E^{238U} + n_T^{238U}}{n_E^{235U} + n_T^{235U}}$$

$$C_E^{235U} = C_T^{238U} \times \frac{m_T}{m_E} \times \frac{1}{R_T} \times \frac{R_T - R_M}{R_M - R_E}$$

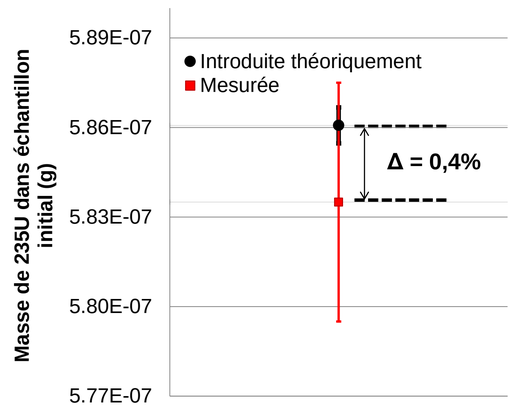
$n_{E,T,M}^{I}$ nombre d'atomes d'isotope I (^{235}U ou ^{238}U) dans l'échantillon (E), le traceur (T) ou le mélange (M)
C_T^{238U} et R_T donnés par le certificat d'analyse du traceur
m_T et m_E obtenues par les pesées lors du mélange
R_E déterminé par la mesure de la composition isotopique de l'échantillon
R_M déterminé par la mesure de la composition isotopique du mélange

Validation de la méthode





- Pesée de 0,5861 g de IRMM-050 correspond à 586,07 ng théorique de ^{235}U
- Traitement chimique
- Mélange
- Mesures par ICP/MS MC



Incertitudes élargies à k=2

Conclusion

Le spectromètre de masse à couplage plasma induit équipé d'un système de multicollection est l'instrument approprié pour mesurer des rapports isotopiques précis (écarts-types relatifs sur les ratios inférieur à 0,1%).

Combiné avec la méthode de dilution isotopique , l'ICP-MS MC permet de mesurer des quantités précises (incertitudes inférieures à 1%) d'un isotope contenu dans un échantillon inconnu.

Cette méthode analytique ne nécessite pas de calibration externe. Des matériaux de référence certifiés en isotopie et en concentration ainsi qu'une balance de précision sont seulement exigés.