

FR 8902709

CEA-R-5483

CEA-R-5483

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

B11

**FLUORESCENCE X A DISPERSION D'ENERGIE
AVEC MONOCHROMATEUR DE GRAPHITE**
**APPLICATION A L'ANALYSE DE U, Pu,
EN PHASES AQUEUSE ET ORGANIQUE**

par

*T. BERTHOUD, N. DELORME,
P. DELORME, M. IAREMENKO*

INSTITUT DE RECHERCHE TECHNOLOGIQUE
ET DE DEVELOPPEMENT INDUSTRIEL

DIVISION D'ETUDES DE RETRAITEMENT
ET DES DECHETS ET DE CHIMIE APPLIQUEE

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses

Rapport CEA-R-5483

CLASSIFICATION DES RAPPORTS, NOTES ET BIBLIOGRAPHIES CEA

(Classification du système international de documentation nucléaire INIS
de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique)

A 11	Physique théorique générale et physique mathématique	C 50	Santé, radioprotection et environnement
A 12	Physique atomique et physique moléculaire	C 60	Radiologie et médecine nucléaire
A 13	Physique de l'état solide et physique des fluides		
A 14	Physique des plasmas et réactions thermonucléaires	D 10	Isotopes et sources de rayonnements
A 15	Astrohydrique et cosmologie, rayonnement cosmique	D 20	Applications des isotopes et des rayonnements
A 16	Conversion directe d'énergie		
A 17	Physique des basses températures et cryogénie	E 11	Thermodynamique et écoulement des fluides
A 20	Physique des hautes énergies	E 13	Structures mécaniques et équipements
A 30	Physique neutronique et physique nucléaire	E 14	Explosions nucléaires
		E 15	Manutention des matériaux radioactifs
B 11	Analyse chimique et isotopique	E 16	Accélérateurs
B 12	Chimie minérale, chimie organique et chimie-physique	E 17	Essais des matériaux
B 13	Radiochimie et chimie nucléaire	E 20	Réacteurs à fission (généralités)
B 14	Chimie des rayonnements	E 30	Types spécifiques de réacteurs à fission et centrales associées
B 16	Combustibles nucléaires	E 40	Instrumentation
B 22	Métaux et alliages	E 50	Gestion des déchets
B 23	Céramiques et cermet		
B 24	Autres matériaux	F 10	Sociologie et sciences économiques
B 30	Sciences de la terre	F 20	Droit
C 10	Tous les effets et aspects variés de l'irradiation externe en biologie	F 30	Documentation nucléaire
C 20	Effets et cinétique des radioisotopes	F 40	Garanties nucléaires et contrôle de vérification
C 40	Sciences de la vie appliquées	F 50	Méthodes mathématiques et codes pour ordinateur
		F 60	Divers

Rapport CEA-R-5483

Cote-matière de ce rapport : B11

MOTS CLEFS (extraits du thesaurus INIS)

en français

en anglais

ANALYSE PAR FLUORESCENCE X

X - RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

URANIUM

URANIUM

PLUTONIUM

PLUTONIUM

ANALYSEURS DE FLUORESCENCE X

X - RAY FLUORESCENCE ANALYZERS

MONOCHROMATEURS

MONOCHROMATORS

DOMAINE 10 - 100 KEV

KEV RANGE 10 - 100

SENSIBILITE

SENSITIVITY

RAPPORT CEA-R-5483 - T. BERTHOUD, N. DELORME, P. DELORME, M. IAREMENKO

"FLUORESCENCE X A DISPERSION D'ENERGIE AVEC MONOCHROMATEUR (Application à l'analyse de U, Pu, en phases aqueuse et organique)"

Sommaire - Nous décrivons un appareil de fluorescence X à dispersion d'énergie avec monochromateur de graphite développé et construit au laboratoire. Le monochromateur de graphite, élément original de l'appareil, sélectionne une partie de la fluorescence réémise par l'échantillon avant d'être recueillie sur le détecteur. Le rapport signal/fond du pic de fluorescence correspondant à l'élément analysé en sera ainsi augmenté, la limite de détection accessible étant de l'ordre de 100 ppb pour l'uranium.

Nous travaillons, avec cet appareil dans une gamme d'énergie de 0 à 20 Kev, c'est-à-dire que nous avons la possibilité d'exciter l'ensemble des raies L des éléments transuraniens.

Nous montrons la faisabilité de dosage de l'uranium et du plutonium pour des concentrations allant de 0,1 mg/l à 500 mg/l dans des phases aqueuses ou organiques indifféremment. Cet appareil est donc bien adapté à la mesure de l'uranium, du plutonium à bas niveau de concentration dans le procédé, il peut en outre être facilement adaptable à la mesure de ces éléments en ligne et en continu.

1989 - Commissariat à l'Energie Atomique- France

120 pages

RAPPORT CEA-R-5483 - T. BERTHOUD, N. DELORME, P. DELORME, M. IAREMENKO

"ENERGY DISPERSIVE X RAY FLUORESCENCE WITH GRAHITE MONOCHROMATOR - URANIUM AND PLUTONIUM ANALYSES IN AQUEOUS OR ORGANIC MEDIA"

Summary - We describe an energy dispersive X ray fluorescence apparatus equipped with a cylinder graphite monochromator developed in our laboratory.

The graphite monochromator is inserted between the sample and the detector, it permits the selection of the fluorescence X radiation from the sample before collection by the Si-Li diode. Hence, the signal versus noise ratio of the fluorescence peak is increased and the limit of detection of our apparatus for uranium is 0.1 mg/l.

This apparatus is perfectly adapted for the L rays of all the transurarium elements determinations.

We also demonstrate the possibility of determination of uranium or plutonium in either aqueous or organic (TBP) phase. This apparatus is well adapted to control low levels of uranium and plutonium solutions originating from Purex process.

1989 - Commissariat à l'Energie Atomique - France

120 pages

- Rapport CEA-R-5483 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses
Institut de Recherche Technologique et de Développement Industriel
Division d'Etudes de Retraitement et des Déchets et de Chimie Appliquée
Département de Chimie Appliquée et d'Etudes Analytiques
Service d'Etudes Analytiques

FLUORESCENCE X A DISPERSION D'ENERGIE
AVEC MONOCHROMATEUR DE GRAPHITE
APPLICATION A L'ANALYSE DE U, Pu,
EN PHASES AQUEUSE ET ORGANIQUE

par

T. BERTHOUD, N. DELORME, P. DELORME, M. IAREMENKO

- Avril 1989 -

INSTITUT DE RECHERCHE TECHNOLOGIQUE
ET DE DEVELOPPEMENT INDUSTRIEL

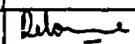
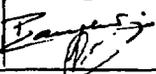
Division : DERDCA
Département : DCAEA
Service : SEA
Section : SEACC
Date : 25.04.88
Fiche action : 6425-06

Page : 1/57

RAPPORT TECHNIQUE SEA N° 810 (1988)

FLUORESCENCE X A DISPERSION D'ENERGIE AVEC MONOCHROMATEUR
DE GRAPHITE
(APPLICATION A L'ANALYSE DE U, Pu, EN PHASES AQUEUSE ET ORGANIQUE)

T.BERTHOUD, N. DELORME, P. DELORME, M. IAREMENKO

Visas	Nom	Signature	Date
Rédacteurs	Mme N.DELORME M. M. IAREMENKO		28-10-88
Chef de Section Chef de Service	M. CAUCHETIER M. CESARIO	 	8-11-88 16/11/88

Les informations contenues dans le présent document sont la propriété du CEA. Il ne peut être reproduit ou transmis à des tiers sans l'autorisation expresse de l'unité émettrice.

D I F F U S I O N

SIEGE

DT.DgN

FONTENAY AUX ROSES

DT.DgN.CRC	
IRDI/CETAMA	✓ COGEMA-La Hague-SL
DERDCA	✓ COGEMA-Marcoule-SL
DERDCA/DRDD	
DERDCA/DIP	
DERDCA/DGR/CIR	
DERDCA/DCAEA	
DERDCA/DCAEA/SCECF	DGR/SEP/SCPR - M. GINISTY
DERDCA/DCAEA/SEA	DCAEA/SEA/SEACC - M. CAUCHETIER
DERDCA/DCAEA/SEA/DOC	DCAEA/SEA/SEACC - M. DRIN
DERDCA/DCAEA/SEA/SCAA (2 ex)	DCAEA/SEA/SEACC - M. MAUCHIEN
DERDCA/DCAEA/SEA/GIA	DCAEA/SEA/SEACC - M. PRADET
DERDCA/DCAEA/SEA/SEACC	
	DERDCA/DIP - M. DENIS
	DERDCA/DIP - M. RUNGE

SACLAY

IRDI - Fonction Cycle du Combustible
DERDCA/DCAEA/SEA/SEAIN (2 ex)

VALRHU.MARCOULE

DERDCA/DIP/SEIP Mr. LAMARQUE
DERDCA/DGR
DERDCA/DCAEA/SEA/SEACC

GRENOBLE

DERDCA/DCAEA/SEA/SRCA (3 ex)

LES AUTEURS

R E S U M E

Nous décrivons un appareil de fluorescence X à dispersion d'énergie avec monochromateur de graphite développé et construit au laboratoire. Le monochromateur de graphite, élément original de l'appareil, sélectionne une partie de la fluorescence réémise par l'échantillon avant d'être recueillie sur le détecteur. Le rapport signal/fond du pic de fluorescence correspondant à l'élément analysé en sera ainsi augmenté, la limite de détection accessible étant de l'ordre de 100 ppb pour l'uranium.

Nous travaillons, avec cet appareil dans une gamme d'énergie de 0 à 20 keV c'est à dire que nous avons la possibilité d'exciter l'ensemble des raies L des éléments transuraniens.

Nous montrons la faisabilité de dosage de l'uranium et du plutonium pour des concentrations allant de 0,1 mg/l à 500 mg/l dans des phases aqueuses ou organiques indifféremment. Cet appareil est donc bien adapté à la mesure de l'uranium, du plutonium à bas niveau de concentration dans le procédé, il peut en outre être facilement adaptable à la mesure de ces éléments en ligne et en continu.

MOTS CLES

FLUORESCENCE X
DISPERSION D'ENERGIE
ACTINIDES
ANALYSE
RETRAITEMENT
URANIUM
PLUTONIUM

S O M M A I R E

INTRODUCTION

I. DEVELOPPEMENT D'UN APPAREIL EXPERIMENTAL DE FLUORESCENCE X A DISPERSION D'ENERGIE

1. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

1.1. Constitution

1.2. Principe

1.3. Choix des différents composants

1.3.1. Source de rayons X primaires

1.3.2. Puissance du générateur

1.3.3. Choix du filtre

2. MONOCHROMATEUR

2.1. Transmission

2.2. Constitution du monochromateur

2.3. Géométrie du monochromateur

2.4. Rayon de la fente d'entrée

2.5. Calcul de la distance fente d'entrée-monochromateur

2.6. Bande passante en énergie

3. DETECTION ET TRAITEMENT DU SIGNAL

3.1. Le détecteur

3.2. L'analyseur

3.3. Le calculateur

II RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. MISE AU POINT DU DOSAGE

1.1. Préparation des solutions

1.2. Résultats

1.2.1. Solution d'uranium 0,5 mg/l < U < 50mg/l phase aqueuse

1.2.2. Solution d'uranium 50mg/l < U < 500mg/l phase aqueuse

1.2.3. Solution d'uranium phase organique 1 mg/l < U < 150mg/l

1.2.4. Solution d'uranium en phase organique 100 mg/l < U < 1000mg/l

1.2.5. Reproductibilité

1.2.6. Limite de détection

2. DOSAGE DU PLUTONIUM

3. ETUDE DU MELANGE U-Pu - Simulation par le couple (Th, U)

4. ADAPTATION DE LA METHODE A LA MESURE EN LIGNE

CONCLUSION

**FLUORESCENCE X A DISPERSION D'ENERGIE AVEC MONOCHROMATEUR
DE GRAPHITE**
(APPLICATION A L'ANALYSE DE U, Pu, EN PHASES AQUEUSE ET ORGANIQUE)

INTRODUCTION

La Technique d'analyse de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde a prouvé depuis de nombreuses années ses capacités en analyse de routine sur les échantillons les plus variés.

Les principaux avantages sont rappelés ci-dessous :

- C'est une technique non destructive
- L'analyse d'échantillons peut s'effectuer sous diverses formes : solide, liquide, pastille.
- Les temps d'analyses sont relativement courts
- Les limites de détection sont de l'ordre de 10 ppm.

Appliquée à l'analyse de routine sur des grandes quantités d'échantillons, cette technique a connu depuis plus de 20 ans un essor important dans le milieu industriel tant pour le contrôle de matériaux (alliages, ciments...) que pour les analyses plus "fines" en laboratoire (échantillons archéologiques par exemple).

En fluorescence X à dispersion de longueur d'onde, l'échantillon à analyser est irradié par des rayons X issus d'un tube à rayons X d'anticathode déterminée (Rh, Au, W). Cette irradiation provoque une absorption des RX par l'élément à doser qui réémet une fluorescence X caractéristique.

L'émission de fluorescence est ensuite canalisée à l'aide de fentes puis d'un collimateur afin de produire un rayonnement parallèle qui sera ensuite diffracté sur un cristal analyseur.

C'est ainsi que, suivant l'angle d'incidence θ (rayonnement X - cristal) une longueur d'onde spécifique sera diffractée ($2d \sin \theta = n \lambda_j$). Le détecteur placé suivant un angle 2θ collectera l'ensemble des photons de longueur d'onde λ_j .

Ce dispositif permet une très grande sélectivité en longueur d'onde (à condition que le rayonnement de fluorescence soit strictement parallèle), donc une très grande résolution, au détriment cependant de la luminosité, donc de la limite de détection.

Dans les années 70, sont apparus les premiers détecteurs Ge-Li ou Si-Li, utilisés en fluorescence X; ce qui a conduit à opposer à la technique de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde celle qui utilise la dispersion d'énergie.

Ces détecteurs ont la capacité en effet de collecter les photons de fluorescence sous un très grand angle solide et de les analyser en énergie. Ces systèmes de détection sont donc très performants du point de vue de la luminosité (donc abaissement de la limite de détection) et permettent surtout d'effectuer une analyse simultanée de plusieurs éléments d'un même échantillon.

La principale limitation de la technique provient du fait que le détecteur peut collecter toute une gamme d'énergie et en particulier tous les bruits de fond parasites. C'est pourquoi depuis les années 80 les études en fluorescence X à dispersion d'énergie ont porté essentiellement sur les limitations des bruits parasites tout en ayant garde de ne pas diminuer la luminosité du système.

Nous avons dans cette optique développé un appareillage de fluorescence X, à partir d'un travail effectué par les Soviétiques BERDIKOV, GREGOREV, et IOKHIN (ref1,2,3) incluant entre l'échantillon et le détecteur un monochromateur de graphite dont le rôle est de sélectionner une partie de la fluorescence réémise avant d'être recueillie sur le détecteur.

Il s'agit en fait d'un filtre d'une certaine bande passante d'énergie, variable, qui permet d'éliminer les radiations parasites et de ne collecter que le rayonnement utile.

Ce système a été conçu et réalisé au Laboratoire par :
BERTHOUD T., DELORME P., FLORESTAN J., DELORME N., avec pour objectifs analytiques la mesure de l'uranium et du plutonium simultanément à bas niveaux de concentration.

La première partie de ce rapport sera consacrée au dispositif expérimental et en particulier à la description et au fonctionnement du monochromateur de graphite, la deuxième partie sera consacrée à l'étude et la mise au point du système ainsi qu'aux résultats obtenus.

I - DEVELOPPEMENT D'UN APPAREIL EXPERIMENTAL DE FLUORESCENCE X A DISPERSION D'ENERGIE.

La structure de l'appareil a été reprise du système SIEMENS SRS 200 de fluorescence X en dispersion de longueur d'onde, en particulier :

- Le châssis
- La platine porte-échantillon
- Le passeur d'échantillons (réalisé précédemment par P. DELORME).
- Le support du tube
- Le tube et son alimentation.

Ont été assemblés dans nos laboratoires :

- La fente d'entrée
- Le système porteur du monochromateur
- Le système de déplacement du monochromateur
- Le monochromateur et les pastilles absorbantes en tungstène
- Le détecteur et son électronique
- L'analyseur multicanal
- Le micro-ordinateur et ses interfaces.

1. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

1-1. Constitution

Comme le montre la Figure 1, cet appareil est constitué d'un tube à rayons X de Rhodium (50 kV, 10 mA) émettant un faisceau de rayons X primaires. Le porte-source pour échantillons liquides est positionné au-dessus des rayons X. Entre le faisceau de rayons X primaires et la solution à analyser est intercalé un filtre de molybdène afin de rendre ce faisceau primaire monochromatique. La fluorescence induite par le rayonnement primaire est ensuite recueillie par le détecteur. Ce détecteur est une diode Silicium dopée au Lithium Si (Li) de section 80 mm² refroidie par azote liquide.

Entre l'échantillon et le détecteur sont positionnés la fente d'entrée de même section que la surface du détecteur et le monochromateur de graphite.

Les distances fente d'entrée - monochromateur et monochromateur - détecteur sont mobiles et indépendantes l'une de l'autre.

Le monochromateur de graphite est inséré dans un tube de tungstène afin d'arrêter les rayons X.

1-2. principe général de fonctionnement du monochromateur

Le monochromateur de graphite est constitué de lamelles de graphite (monocristaux de graphite découpés suivant le plan 2 000) disposées sur la circonférence d'un cylindre mobile sur l'axe échantillon-détecteur. La fluorescence X caractéristique de cet échantillon est diffractée par les monocristaux de graphite. La variation de la distance fente d'entrée-monochromateur induit une variation de l'angle d'incidence des rayons X sur celui-ci.

On a ainsi suivant la relation de Bragg

$$2 d_i \sin \theta_i = n \lambda_i$$

Pour un ordre de diffraction $n = 1$

$$2 d_i \sin \theta_i = \lambda_i$$

./.

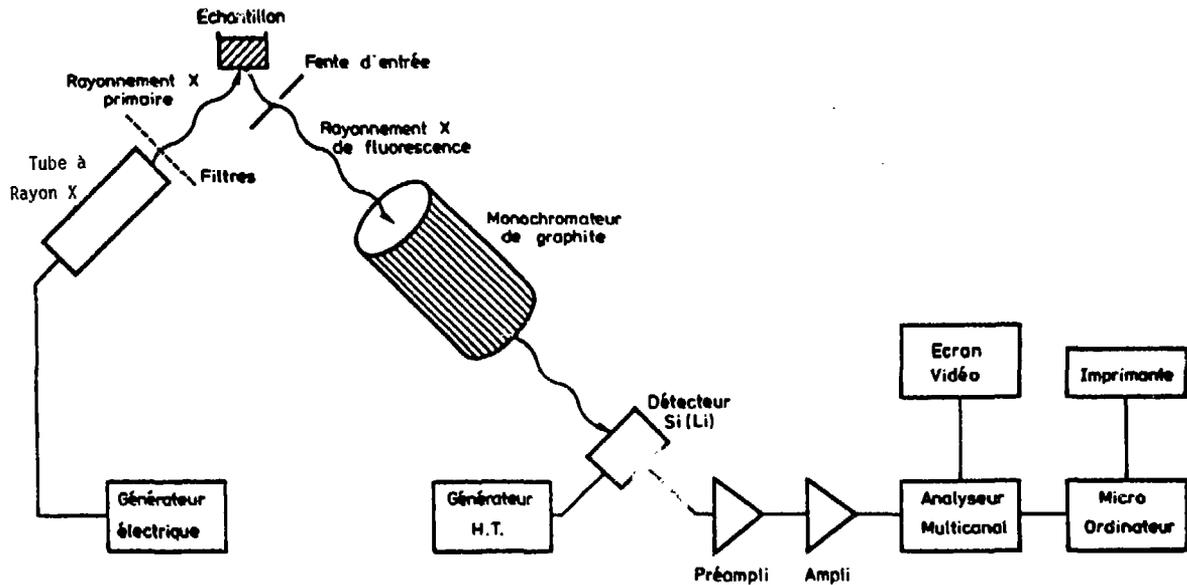


Figure 1 - Schéma de principe de fonctionnement du spectromètre de fluorescence X en dispersion d'énergie avec monochromateur de graphite.

Si on considère θ l'angle d'incidence de la fluorescence X sur le monochromateur un rayonnement de longueur d'onde λ sera réfléchi pour une distance fente d'entrée monochromateur d .

L'intérêt primordial du monochromateur de graphite est donc de diminuer toutes les radiations qui ne sont pas contenues dans la bande passante correspondant à la zone analytique.

1-3. Choix des différents composants

1.3.1 - Source de rayons X primaires.

Deux tubes à rayons X étaient à notre disposition : un tube à anticathode de Rhodium, le deuxième à anticathode de molybdène.

Le choix du tube est guidé par deux critères :

- 1) Exciter au minimum à une énergie supérieure ou égale à l'énergie de la discontinuité d'absorption des éléments Plutonium et Uranium qui sont respectivement 16,3 keV et 17,2 keV.
- 2) L'énergie de la raie de diffusion Compton doit être la plus éloignée possible de la raie analytique pour ne pas interférer.

Le spectre du faisceau de rayons X émis par le tube présente un pic principal K_{α} à la longueur d'onde λ_K . Ce faisceau interagit avec le milieu liquide et diffuse à une longueur d'onde λ'_K (raie de diffusion Compton) telle que :

$$\lambda'_K = \lambda_K + \Delta\lambda = \lambda_K + 0,024 (1 - \cos\theta)$$

avec θ = angle d'observation entre le tube rayons X et le détecteur = 90°

Les énergies des raies de diffusion Compton du Rhodium et du Molybdène sont :

$$\begin{aligned} \text{Rh (Z = 45)} \quad \cos \theta &= \cos 90^\circ = 0 \\ &= \lambda + \Delta\lambda = \lambda + 0,024 \\ &= \lambda_K + 0,024. \end{aligned}$$

./.

$$\lambda_{K\alpha_{1,2}} \text{ du Rhodium} = 0,615 \text{ \AA}$$

$$\lambda' \text{ Rh} = 0,639 \text{ \AA} \text{ ----}$$

$$E' = 19,4 \text{ KeV}$$

Rh

$$\text{Mo (Z = 42)} \quad \lambda_{K\alpha_{1,2}} \text{ du molybdène} = 0,711 \text{ \AA}$$

$$\lambda' \text{ Mo} = 0,735 \text{ \AA} \text{ ---}$$

$$E' = 16,4 \text{ KeV}$$

Mo

Le choix s'est donc porté sur le tube à anticathode du Rhodium. Des essais ont confirmé ce choix. Le rapport signal sur fond a été mesuré pour une solution d'uranium à 30 mg/l. Le même échantillon a été excité par le rayonnement issu des 2 tubes (Rhodium puis Molybdène). Dans les deux cas, le rayonnement a été au préalable filtré par des plaques d'argent de différentes épaisseurs. Le tableau 1 permet de comparer le signal sur fond obtenu pour les 2 tubes :

TABLEAU 1.

Épaisseur des filtres d'Argent	Signal sur fond pour le tube Rh	Signal sur fond pour le tube Mo
250 μm	5,36	3,31
220 μm	4,97	2,82
210 μm	2,68	2,41
160 μm	2,41	1,59

1.3.2. Puissance du générateur

Les performances analytiques de l'analyse par fluorescence X dépendent de la distribution spectrale du rayonnement X primaire émis par le tube et de son intensité. L'optimisation des conditions d'analyse dépend de ces deux paramètres.

La distribution spectrale dépend de la nature de l'anticathode ainsi que de la tension appliquée au tube. L'intensité du rayonnement émis par le tube dépend de cette tension. La longueur d'onde minimale produite et l'intensité maximale peuvent être prévues par les relations suivantes :

$$\lambda_0 = \frac{12,4}{KV}$$

$$I_{max} = \frac{3}{2} \lambda_0$$

λ_0 : longueur d'onde minimale en Å

KV : tension aux bornes du tube en kilovolts.

Un élément n'émettra une raie $K\alpha$ que si l'énergie du rayonnement incident est supérieure à l'énergie de la discontinuité d'absorption du niveau K. Ce seuil d'excitation exprimé en KeV correspond à la valeur de la tension minimale V_k appliquée au tube.

La valeur de la tension minimale à appliquer "V fonctionnement" pour obtenir le meilleur rapport de l'intensité de la raie $K\alpha$ sur l'intensité du fond continu est fournie par la formule empirique suivante :

$$V \text{ fonctionnement} = 3 V_k$$

1.3.3. Choix du filtre

Le filtrage du rayonnement X émis par le tube est nécessité par deux facteurs.

- 1) Rendre le rayonnement X émergeant du tube monochromatique pour optimiser la sélectivité de l'excitation de l'échantillon. En effet l'intensité de la radiation Bremsstrahlung, qui est à l'origine du fond continu, est atténuée.
- 2) Ne pas éblouir le détecteur : les détecteurs solides de type Si (Li) ou Ge (Li) peuvent collecter une radiation sous un grand angle solide mais l'inconvénient majeur est que ce type de détecteur est aisément saturable : il est donc nécessaire et impératif de travailler avec de faibles puissances de générateur ou d'utiliser des filtres.

Les filtres vont donc être choisis pour que les raies caractéristiques (issues du filtre) aient une énergie supérieure aux discontinuités d'absorption des éléments à doser et pour obtenir une diminution du fond continu sous la raie analytique.

Sur la figure ci-dessous sont représentés les coefficients d'absorption massique des différents filtres pour la raie $K\alpha$ du Rhodium et $L\alpha$ de l'Uranium.

Coefficient d'absorption massique
en cm^2/g pour la raie $K\alpha$ Rh

Coefficient d'absorption massique
pour la raie $L\alpha$ U en cm^2/g .

- Mo 82	- Ge 126
- Ge 41	- Zn 107
- Zn 35	- Ag 50
- Ag 17	- Rh 44
- Rh 15	- Mo 37

Tableau 2.: Coefficients d'absorption massique des différents éléments pour les raies $K\alpha$ du Rh et $L\alpha$ de l'U.

Le tableau ci-dessous présente les rapports des coefficients d'absorption massique pour la raie L α de l'Uranium et la raie K α du tube et les énergies K α issues des différents filtres utilisés.

Elément considéré (filtre)	μ L α U	Energie des raies K α KeV
	μ K α Rh	
Ge	3,07	9,77
Zn	3,06	8,64
Ag	2,9	22,16
Rh	2,93	20,21
Mo	0,45	17,48

TABLEAU 3.

Au vu du tableau 2, le choix du tube s'est donc porté sur le Rhodium. Le tableau suivant nous montre que les filtres d'Argent ou de Rhodium peuvent être utilisés compte tenu des énergies de leurs raies K α en KeV et de l'atténuation concomitante de la raie d'Uranium. Voyons comment varie le rapport signal sur fond en fonction de l'épaisseur des filtres d'argent. Ces mesures sont faites avec un tube de Rhodium pour une tension V = 50 KV, il n'est pas nécessaire de chauffer le filament car, à cette tension, il y a malgré tout extraction des électrons. (les électrons arrachés induisent dans le filament un courant d'intensité I = 250 μ A). Les comptages sont effectués sur une solution d'uranium à 30 mg/l pendant 200 s.

Epaisseur des filtres d'Ag.	Rapport signal/ fond
250 μ m	5,61
230 μ m	4,54
220 μ m	3,73
210 μ m	2,68
160 μ m	2,31

TABLEAU 4.

Le faisceau de rayons X émergent du filtre est rendu plus monochromatique à mesure que l'épaisseur augmente. Ceci conduit, pour des épaisseurs croissantes du filtre, à une augmentation du rapport signal/fond. Mais il faut trouver un compromis car l'intensité du rayonnement X primaire et du rayonnement de fluorescence diminue à mesure que l'épaisseur du filtre augmente. (tableau 4).

L'utilisation des filtres de Rhodium est plus favorable car la raie K_{α} du Rhodium à 20,2 Kev est plus proche de la discontinuité d'absorption LIII de l'Uranium à 17,2 Kev . Ainsi à l'épaisseur de filtre et puissance du tube égales, l'intensité du rayonnement de fluorescence X de l'Uranium serait plus grande avec les filtres de Rhodium plutôt qu'avec les filtres d'Argent .

Il faut donc maintenant rechercher le meilleur compromis entre l'épaisseur d'un filtre d'argent et l'éblouissement relatif du détecteur.

Cet éblouissement du détecteur est mesurable par une grandeur que l'on dénomme le "temps mort". Ce temps mort est l'espace de temps qui est neutralisé après chaque impulsion arrivant sur le détecteur et pendant lequel l'appareil ne peut plus enregistrer de nouvelles impulsions. Ainsi quand le nombre de photons reçus par le détecteur par unité de temps augmente, le nombre de coups qu'il enregistre cesse de lui être égal.

Soit τ le temps mort du détecteur : si pendant 1 seconde N chocs ont été comptés, l'appareil a été neutralisé pendant $1 - N \tau$ secondes. D'une façon pratique, on augmente le temps réel de comptage pour compenser ces pertes. Le temps mort en % de l'analyseur est calculé par ce dernier par la relation suivante :

$$TM \% = \frac{TV - TA}{TV} \times 100$$

TM : temps mort - TV : temps vrai - TA : temps actif.

Le tableau ci-dessous reproduit la valeur moyenne des cinq rapports signal/fond correspondant à chaque temps mort. (Ces mesures ont été faites à temps de comptage égal).

Temps mort	9 %	12 %	15 %	19 %	30 %	49 %
S/F	0,43	0,48	0,71	0,55	0,51	0,41

TABLEAU 5.

Le meilleur de ces rapports est donc obtenu lorsqu'on utilise un tube Rhodium avec un filtre d'Ag de 300 μ m d'épaisseur pour une puissance de générateur de 55 watts, si le temps mort est de 15 %.

2 - LE MONOCHROMATEUR

A l'énergie E_D des raies de fluorescence émises par les éléments à doser correspond un intervalle de distance échantillon-monochromateur pour lequel il y a diffraction. La distance échantillon-monochromateur définit une bande passante en énergie. Les radiations dont l'énergie est comprise dans la bande passante sont réfléchies sur les parois du monochromateur et dirigées sur le détecteur. Les radiations en dehors de cette fenêtre en énergie sont atténuées voire éliminées.

Les propriétés de ce monochromateur dépendent de la nature de l'élément qui le constitue et de sa géométrie.

Dans le chapitre qui suit nous allons voir pourquoi le graphite a été choisi comme élément réflecteur et quels sont les critères qui nous ont conduit à opter pour une forme cylindrique.

2.1 - Transmission

L'élément qui compose le monochromateur doit avant tout absorber le moins possible de rayonnement. D'après la loi de Bragg et Pierce, le coefficient d'absorption massique est une fonction de Z^3 telle que :

$$\mu = C \lambda^{-3} Z^3$$

- μ : coefficient d'absorption massique
 Z : numéro atomique
 λ : longueur d'onde.

C'est pourquoi il est préférable de choisir les cristaux parmi les éléments légers plutôt que parmi les éléments lourds pour réduire cette absorption. Ces cristaux doivent donc avoir un facteur de réflexion important. Ce facteur se détermine de la manière suivante :

Eclairons un cristal par un faisceau monochromatique d'intensité I_0 . L'intensité du faisceau diffracté dépend alors de la nature du cristal. Lorsqu'il est en position de diffraction, le pouvoir réflecteur de ce cristal est le rapport de l'intensité diffractée à l'intensité du faisceau incident.

$$P = \frac{E}{I_0}$$

I_0 est donc l'intensité du faisceau reçu par le détecteur en direct et E est l'intensité du faisceau reçu par le détecteur après réflexion sur le monochromateur.

Le tableau ci-après compare les pouvoirs réflecteurs relatifs de différents cristaux. Ces pouvoirs réflecteurs ont été mesurés pour la raie du cuivre $K\alpha$ à 8,04 KeV.

Les valeurs de ce tableau nous indiquent que le graphite comparé aux autres cristaux est meilleur réflecteur. Notre préoccupation étant d'obtenir une intensité transmise maximale, le graphite a donc été retenu parmi les autres cristaux pour constituer le monochromateur.

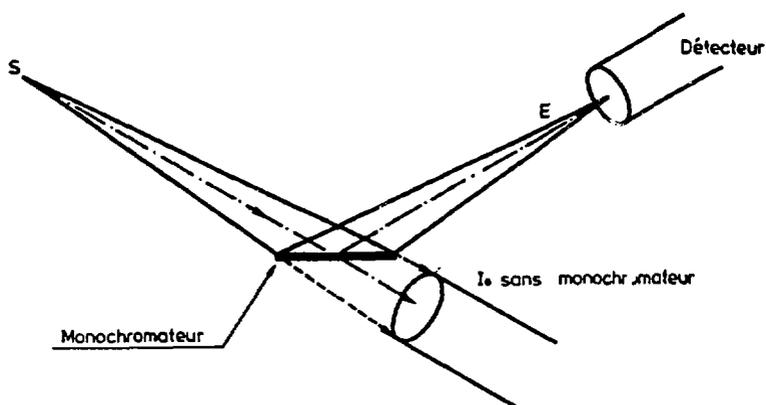


Figure 2 - Schéma de principe de détermination du pouvoir réflecteur d'un cristal.

TABLEAU 6 - Pouvoir réflecteur relatif de différents cristaux comparés à un cristal LiF.

CRISTAL	PLAN	DISTANCE(Å)	CALCULE	OBSERVE
Graphite	0002	6,71	7	4 à 6
Be	0002	3,58	2,4	1,5
Diamant	111	4,12	1,4	
LiF	200	4,02	1,0	1,0
Cu	111	4,19	0,86	
Ge	111	6,52	0,46	
SiO ₂	1011	6,69	0,33	0,43
NaCl	200	5,64	0,29	0,4
Si	111	6,27	0,26	
CaF ₂	111	6,31	0,15	0,2

Les cristaux de graphite qui constituent le monochromateur sont en fait un assemblage de cristaux désorientés les uns par rapport aux autres. Ces imperfections sont réparties dans la masse du cristal et ne sont pas localisées. Ce type de structure du cristal est appelé structure mosaïque.

2-2 Constitution du monochromateur

Le monochromateur est un cylindre de 60 mm de long et 42 mm de diamètre. Il est constitué de 45 lamelles de graphite dont les dimensions sont 60 mm de longueur, 3 mm de largeur et 2 mm d'épaisseur. Le montage des lamelles de graphite s'effectue à l'aide d'un moyeu amovible. Les lamelles sont glissées entre une enveloppe de tungstène et le moyeu. Le moyeu est retiré lorsque toutes les lamelles ont pris place et se maintiennent entre elles.

La figure 3 nous montre le schéma de construction du monochromateur et des différentes pièces qui le constituent. Une semelle en dural (repère 5) est fixée sur un bâti. Cette semelle sert de support à une vis d'entraînement (repère 4) sur laquelle se déplace la noix (repère 6) entraînant dans son mouvement le cylindre mobile en laiton (repère 3) ainsi que le

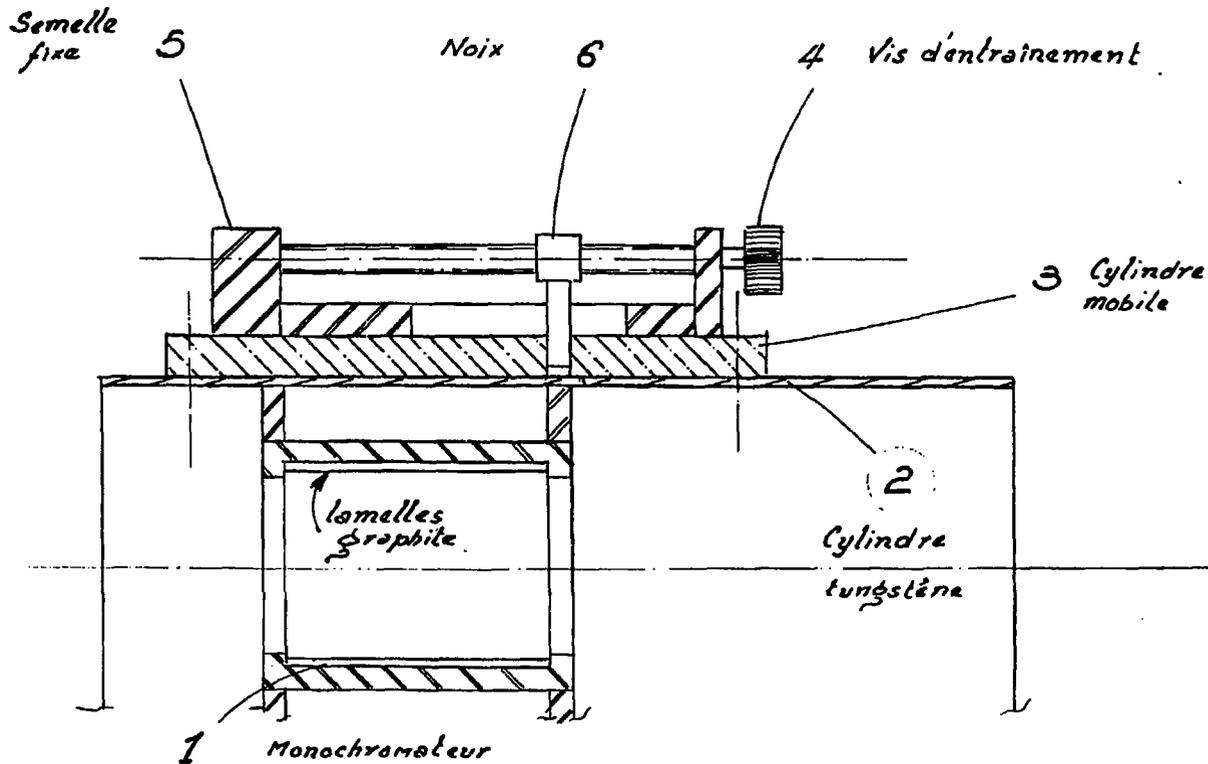


Figure 3 - Schéma de construction du monochromateur.

cylindre de tungstène (repère 2) et le monochromateur (repère 1). Les pièces suivantes : monochromateur, cylindre de tungstène et cylindre en laiton sont reliées entre elles, l'ensemble est donc mécaniquement solidaire.

2-3 - Géométrie du monochromateur

La forme cylindrique du monochromateur permet de collecter une fraction importante du rayonnement de fluorescence. De plus, cette géométrie permet de diriger sur le détecteur le rayonnement diffracté suivant un angle solide important.

Comme nous allons le voir, dans le cas d'une détection simultanée des raies d'Uranium et de Plutonium, l'angle de diffraction moyen de ces raies est égal à $\theta = 7,59^\circ$. Le détecteur est placé sur le trajet optique des rayons diffractés, l'angle solide correspondant est alors égal à :

$$\Omega = 2 \pi (1 - \cos \theta)$$

$$\Omega = 2 \pi (1 - \cos 7,59^\circ) = 0,055 \text{ sr}$$

Le schéma ci-dessous nous montre le principe de diffraction du rayonnement dans le monochromateur.

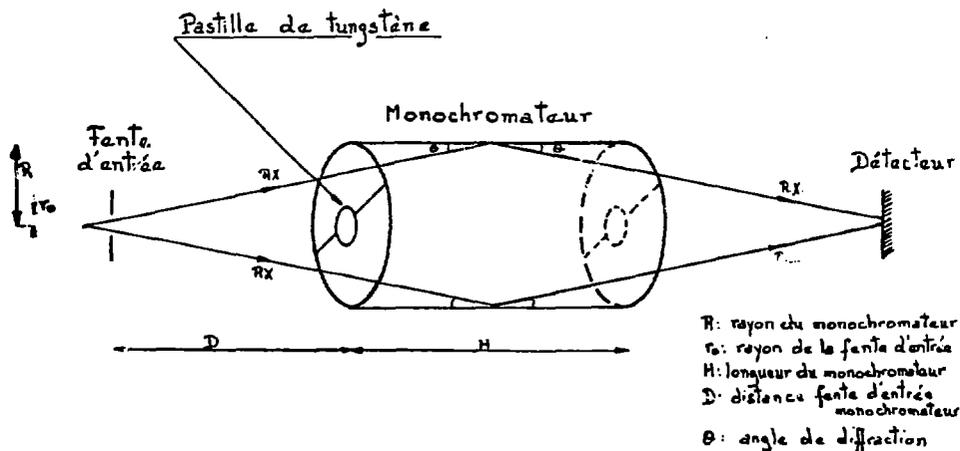


Figure 4. - Réflexion du rayonnement X sur les parois du monochromateur.

Des pastilles de tungstène ont été disposées de part et d'autre du cylindre. Ces pastilles de diamètre égal à 20 mm et de 2 mm d'épaisseur, sont fixées sur la pièce en dural par des montants en tungstène. Elles servent d'obturateur, empêchant le rayonnement d'arriver directement sur le détecteur. Le rayonnement doit donc être obligatoirement réfléchi sur les parois du monochromateur pour arriver au détecteur. Ces pastilles présentent un autre intérêt dans le cas où l'échantillon à analyser est une solution fortement radioactive, car elles protègent le détecteur des radiations et l'empêchent d'être ébloui.

2-4 - Calcul du rayon r_0 de la fente d'entrée

Les paramètres de construction et les paramètres de réglage de l'appareil sont liés. Le monochromateur a une longueur de 60 mm, cette longueur est imposée par la dimension des lamelles de graphite. En effet, la longueur maximale que le constructeur puisse nous fournir est 60 mm.

Voyons quels sont les critères d'optimisation du montage qui permettent de calculer le rayon r_0 de la fente d'entrée. Le montage est optimisé, lorsque pour un faisceau de rayons X, de longueur d'onde λ et d'angle de diffraction θ :

- toute la longueur H du monochromateur est utilisée, et en même temps :
- toute la surface du diaphragme est employée.

Suivant que l'on augmente ou diminue la distance D, les surfaces utilisées du diaphragme et du cylindre de graphite vont varier.

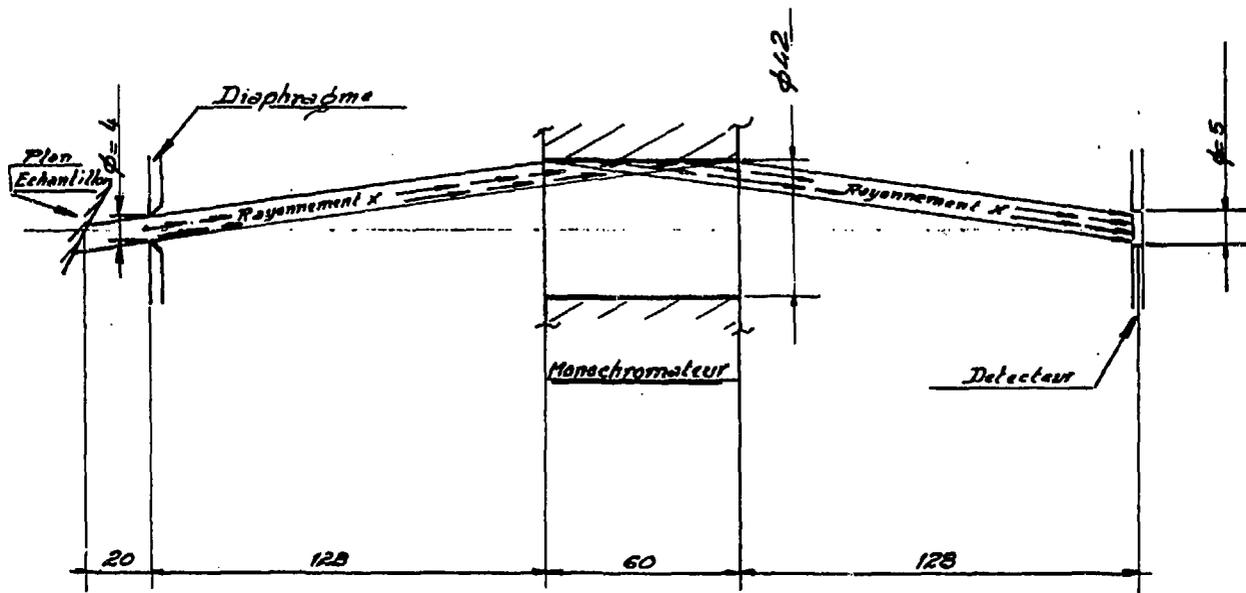


Figure 5 - Fente d'entrée - monochromateur et détecteur sont en configurations symétrique.

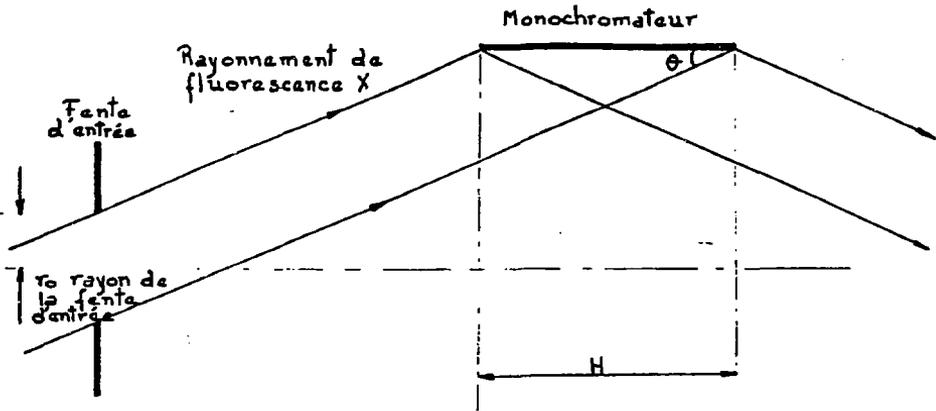


Figure 6.

Nous avons donc la relation suivante :

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{2 r_0}{H} \quad r_{0 \text{ opt}} = \operatorname{tg} \theta \times \frac{H}{2}$$

L'appareil étant conçu pour doser simultanément l'uranium et le plutonium, les paramètres sont calculés pour une détection optimale des raies L de ces éléments.

Ce dispositif est donc optimisé pour une longueur d'onde λ moyenne comprise entre la raie $L_{\alpha 1}$ de l'uranium et la raie $L_{\alpha 1}$ du plutonium :

$$\begin{aligned} \lambda_{L_{\alpha 1}}^{\text{U}} &= \lambda_1 = 0,911 \text{ \AA} \\ \lambda_{L_{\alpha 1}}^{\text{Pu}} &= \lambda_2 = 0,862 \text{ \AA} \\ \lambda &= \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} = 0,886 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La distance inter-réticulaire de plans (0,0,2) du graphite est égale à :

$$d = 3,35 \text{ \AA}$$

./.

Calculons l'angle de diffraction d'un rayon de longueur d'onde $\lambda = 0,886 \text{ \AA}$:

$$2 d \sin \theta = \lambda \quad \theta = \text{arc sin } \frac{\lambda}{2d} = \text{arc sin } \frac{0,886}{6,71} \quad \theta = 7,59^\circ$$

Ordre de diffraction : $n = 1$.

Le rayon de la fente d'entrée est donc :

$$r_0 = \frac{H \operatorname{tg} \theta}{2} = \frac{60 \cdot 0,133}{2} = 4 \text{ mm}$$

$$r_0 = 4 \text{ mm}$$

2-5 - Calcul de la distance fente d'entrée-monochromateur

La distance D se calcule de la manière suivante :

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{2 r_0}{H} = \frac{R - r_0}{D} \quad \text{ou bien} \quad \operatorname{tg} \theta = \frac{R + r_0}{O + H}$$

$$\text{ou encore} \quad \operatorname{tg} \theta = \frac{R}{D + H/2}$$

$$D = \frac{R - r_0}{\operatorname{tg} \theta} \quad \text{ou bien} \quad D = \frac{R}{\operatorname{tg} \theta} - \frac{H}{2}$$

Tout changement de la distance O désoptimise le montage pour la longueur d'onde $\lambda = 0,886 \text{ \AA}$. Une augmentation de D favorise les longueurs d'onde plus courtes (énergies plus grandes) donc les éléments de numéros atomiques supérieurs.

Suivant la longueur d'onde du rayonnement de fluorescence émis par l'élément à doser, on calcule la distance fente d'entrée-monochromateur la plus favorable. Cette distance étant celle pour laquelle le rayonnement couvre la longueur maximale du monochromateur. Dans le cas d'une détection simultanée de l'Uranium et du Plutonium, la valeur de la distance optimale à appliquer pour un rayon du monochromateur fixé à 21 mm est :

$$D = \frac{21}{0,133} - 30 = 128 \text{ mm}$$

Le monochromateur est donc positionné à 128 mm de la fente d'entrée lorsqu'on effectue le dosage d'une solution d'Uranium et de Plutonium.

2-6 - Bande passante en énergie

Le faisceau de rayons X émis par l'échantillon est divergent. Cette divergence du rayonnement nous conduit à calculer la bande passante en énergie du monochromateur dans le cas où celui-ci est positionné pour diffracter à la fois le signal de l'Uranium et du Plutonium.

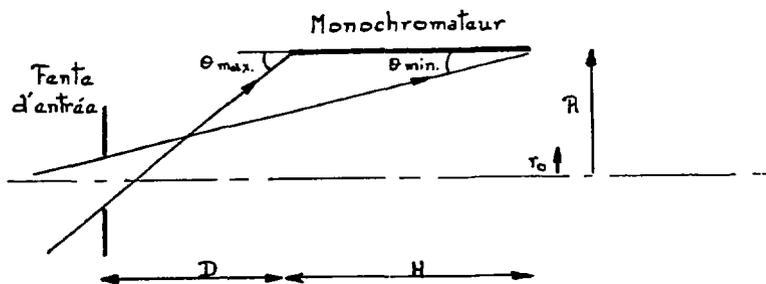


Figure 7. - Représentation des angles maximal et minimal de diffraction admis dans le monochromateur.

De la figure 7 nous pouvons déduire l'énergie minimale admise par le monochromateur (E_{\min}) ainsi que l'énergie maximale (E_{\max}) :

$$\operatorname{tg} \theta_{\max} = \frac{R + r_0}{D}$$

$$\operatorname{tg} \theta_{\max} = \frac{21 + 4}{128} = 0,195$$

$$\theta_{\max} = \operatorname{arc} \operatorname{tg} (0,195) = 11,05^\circ$$

$$2d \sin \theta_{\max} = \lambda_{\max} \quad \lambda_{\max} = 1,29 \text{ \AA} \quad E_{\min} = \underline{\underline{9,6 \text{ KeV}}}$$

Il en est de même pour l'énergie maximale :

$$\operatorname{tg} \theta_{\min} = \frac{R - r_0}{D + H} = \frac{21 - 4}{128 + 60} = 0,0904$$

$$\theta_{\min} = \operatorname{arc} \operatorname{tg} (0,0904) = 5,17$$

$$\lambda_{\min} = 0,604 \text{ \AA} \quad E_{\max} = \underline{\underline{20,5 \text{ KeV}}}$$

Dans ce cas de figure, l'énergie du rayonnement X de fluorescence pouvant parvenir au détecteur, est comprise entre 9,6 KeV et 20,5 KeV. Les rayons dont l'énergie est située en dehors de cette bande passante, ne sont pas diffractés par le monochromateur et sont exclus.

Dans cette configuration, pour une bande passante en énergie du monochromateur définie comme ci-dessus, le détecteur peut recevoir les raies de fluorescence X des éléments suivants : (voir tableau 7)

TABLEAU 7.

Elément	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf
E(KeV)	12,03	12,34	12,65	12,97	3,29	13,61	13,94	14,28	14,62	14,96	15,31	15,66
	8,83°	8,61°	8,40°	8,19°	7,99°	7,80°	7,61°	7,44°	7,26°	7,10°	6,93°	6,78°

E : énergie de la raie $L\alpha$ en KeV

θ : angle de diffraction en degrés

Pour mettre en évidence la bande passante en énergie du monochromateur, nous allons faire varier la position de ce dernier par rapport à la fente d'entrée puis celle du détecteur par rapport au monochromateur.

Pour quantifier l'influence des déplacements et suivre les modifications apportés aux spectres, nous allons réaliser les comptages sur une solution mixte de thorium à 80 mg/l et d'uranium à 20 mg/l.

Les distances optimales fente d'entrée-monochromateur pour les raies L du thorium et de l'uranium calculées sont :

- pour le thorium $L_1 = 12,966 \text{ KeV} \text{ --- } D = 116 \text{ mm}$

- pour l'uranium $L_1 = 13,6 \text{ KeV} \text{ --- } D = 123 \text{ mm}$

Le cylindre de graphite est placé dans celui du tungstène de telle manière que la distance fente d'entrée-monochromateur de 115 mm corresponde au 0 de notre échelle arbitraire. Ainsi la distance optimale fente d'entrée-monochromateur : pour le thorium de 116 mm correspond à un déplacement $L = 1 \text{ mm}$ du monochromateur et pour l'uranium de 123 mm correspond à $L = 8 \text{ mm}$.

Le zéro de l'échelle de déplacement du détecteur correspond à une distance monochromateur-détecteur de 115 mm.

Le détecteur va être déplacé de 16 mm, en position optimale pour recueillir la raie L_{α} de l'uranium (voir tableau 8).

TABLEAU 8.

Déplacement du monochromateur (mm)	1	2	5	8	11	14
Signal du Th (nombre de coups)	48021	47995	47335	45094	42877	40019
Signal de l'U	14412	14520	15319	16347	16125	15838

Le taux de comptage pour une raie est maximal lorsque le monochromateur est centré sur cette raie. Ainsi ce taux de comptage pour la raie L_{α} du thorium est le plus grand à la position 116 mm qui correspond à celle obtenue par le calcul. La position calculée précédemment pour l'uranium est aussi vérifiée expérimentalement car à 123 mm le taux de comptage pour cette raie est maximal.

Le déplacement du détecteur va aussi modifier le comptage des raies L_{α} de l'uranium et L_{α} du thorium. Pour une abscisse double de celle du monochromateur, le détecteur va être situé au point le plus favorable pour recueillir le maximum de signaux de fluorescence de l'élément considéré.

Lorsque le monochromateur est "centré" sur la raie de l'élément à doser A et qu'il y a à équidistance entre fente d'entrée-monochromateur et monochromateur-détecteur, la configuration est dite symétrique. Dans cette configuration, un maximum de photons d'énergie E_A sont réfléchis par le monochromateur et reçus par la diode.

Dans certains cas, on préfère favoriser une raie au détriment d'une autre en décentrant le dispositif. Pour un échantillon contenant à la fois du Th et de l'U, en déplaçant en configuration symétrique le monochromateur et le détecteur vers la position optimale de l'U, on atténue le flux de photons E_{Th} reçus par le détecteur.

Dans le tableau ci-dessous figurent les valeurs des comptages pour une solution d'Uranium à 0,5 mg/l et de Thorium à 10 mg/l pour différentes positions du monochromateur et du détecteur. Le déplacement du détecteur est double de celui du monochromateur.

Déplacement du Monochromateur	0	1	3	5	6	8	10
Déplacement Détecteur	0	2	6	10	12	16	20
Signal Th	23064	23431	23108	22690	22422	20122	18075
Signal U	1115	1121	1352	1387	1562	1567	1423
<u>Signal Th</u> <u>Signal U</u>	20,7	20,9	17,1	16,4	14,4	12,8	12,7

TABLEAU 9.

Les taux de comptage du thorium et de l'uranium, respectivement aux positions 1 et 8 du monochromateur, sont plus élevés. Lorsqu'on s'éloigne des positions optimales, la mesure de l'intensité des raies correspondantes diminue. Ces déplacements permettent de limiter les effets de chevauchement de raies pouvant gêner le dosage et atténuer les effets de matrice éventuels auxquels serait sujet l'élément à analyser.

3 - DETECTION ET TRAITEMENT DU SIGNAL

3-1 - Le détecteur

La diode de silicium dopée au lithium Si (Li) est une diode de 80 mm² de surface. Ce détecteur, dont le rayon est sensiblement égal à 5 mm, est l'image optique de la fente d'entrée de 4 mm de rayon. La surface du détecteur a été choisie légèrement supérieure à la surface de la fente d'entrée pour pouvoir rattraper la divergence des rayons induite par le monochromateur. La résolution du détecteur est égale à 180 eV pour la raie K_{α} du manganèse (Mn) à 5,894 KeV. Cette mesure est faite en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic du manganèse.

Le détecteur est mobile tout comme le monochromateur. La diode se déplace dans le sens de propagation du rayonnement de fluorescence X et ce déplacement est assuré par une came à commande manuelle.

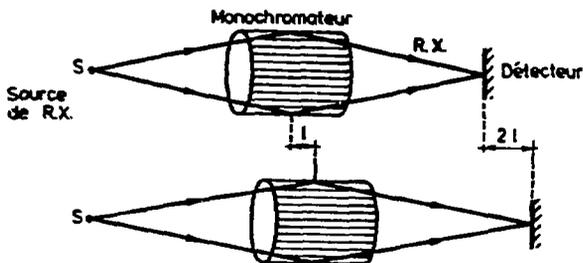


Figure 8. Déplacement du monochromateur et du détecteur.

Le monochromateur et le détecteur sont dits en position symétrique lorsque l'image de fente d'entrée se forme sur le détecteur. Le monochromateur est alors à mi-distance de la fente d'entrée et du détecteur.

3-2 - L'analyseur

Le spectre de l'échantillon étudié, après traitement, s'affiche sur l'écran de l'analyseur. L'analyseur utilisé est un CANBERRA de la série 85 qui offre la possibilité de garder en mémoire un certain nombre de spectres, de donner la valeur du temps mort ou d'intégrer entre des limites fixées, la surface d'un ou de plusieurs pics (régions d'intérêt). En outre, il peut aussi amplifier certaines portions du spectre, identifier l'énergie des pics demandés ou faire apparaître simultanément deux spectres afin de les comparer.

Il peut procéder aussi à des soustractions de spectres (par exemple du blanc en mémoire), ou réaliser, grâce au micro-processeur, une série de comptages répétitifs, et la sortie des résultats sur imprimante, sur bande magnétique ou sur micro-ordinateur.

3-3 - Le calculateur

L'analyseur multicanal est interfacé avec un micro-ordinateur Hewlett-Packard 9826. Cette liaison se fait par l'intermédiaire d'une interface série de type RS 232.

Le calculateur de 512 K de mémoire vive possède un microprocesseur de 16 bits Motorola MC 68000. On dispose aussi d'un lecteur de disquettes intégré pour stocker les données. L'imprimante Hewlett-Packard nous sert à reproduire sur papier non seulement les résultats des analyses mais aussi les spectres affichés sur l'écran de l'analyseur.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1- Mise au point du dosage d'uranium

1-1 : Préparation des solutions

Les solutions d'uranium à diverses concentrations ont été préparées par dilutions successives à partir d'une solution mère d'uranium en phase aqueuse de concentration 51,675 g/l. Deux gammes de concentrations ont été choisies pour vérifier la linéarité des courbes d'étalonnage.

La première : de 0,5 mg/l ----- 50 mg/l

La deuxième : de 50 mg/l ----- 500 mg/l

Il est à noter, dès à présent, qu'aux fortes concentrations > 500 mg/l, les courbes d'étalonnage ne sont plus linéaires en fonction de la concentration du fait du phénomène d'autoabsorption et qu'il n'est pas envisageable de travailler dans cette zone de concentrations (figure 9).

Comme nous l'avons vu précédemment, il faut donc déterminer des conditions opératoires différentes selon que la concentration de la solution est comprise entre 0,1 mg/l --- 50 mg/l et 50 mg/l --- 500 mg/l.

A partir des solutions mères en phase aqueuse, nous effectuons une série de dilutions soit dans l'acide nitrique 2N soit dans le mélange 30 % TBP (70 % TPH). Etant donné la très grande dilution effectuée de la solution mère dans la phase organique, nous considérons que la solution obtenue est homogène.

1.2 : Résultats

1-2-1- Solution d'uranium 0,5 mg/l $< U <$ 50 mg/l en phase aqueuse

Le temps d'intégration est de 400s. La tension du générateur est de 50 KV pour une intensité du filament de 9mA.

MODELISATION COURBE DE L'U DE 0 A 400 g/l

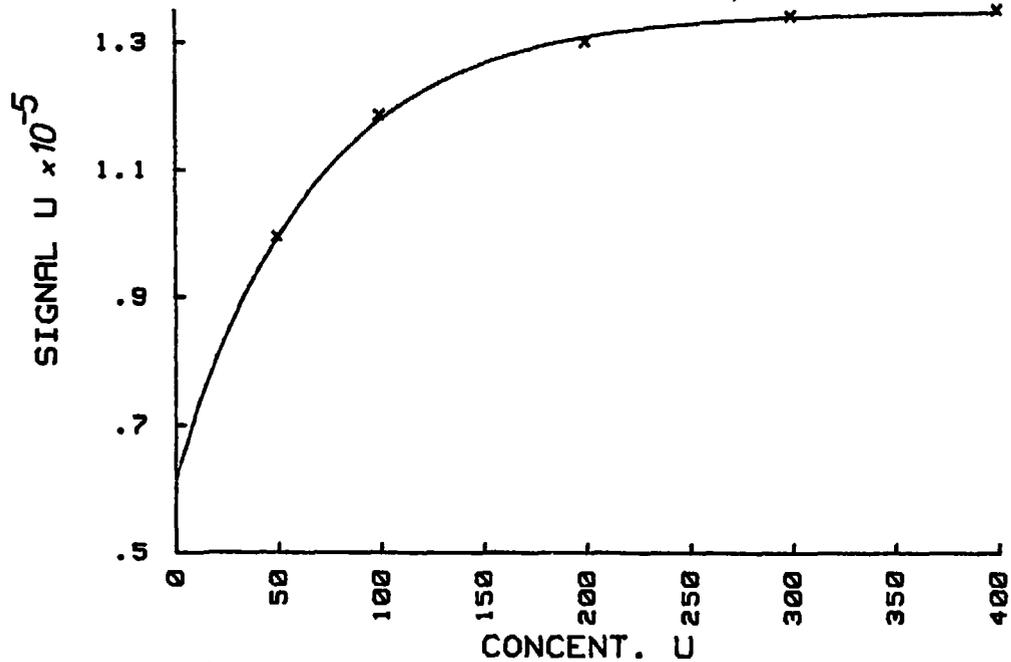


Figure :9

Concentration en U (mg/l)	Intensité brute du pic	Intensité du pic-blanc	Temps mort en %
0,5167	14.360)	1455)	8 %
	14.758) 14545	1794) 1639	8 %
	14.518)	1665)	8 %
5,167	23.370)	10238)	8 %
	23.145) 23148	10079) 10106	8 %
	22.929)	9998)	8 %
25,8375	62.834)	49794)	8 %
	62.845) 62980	49779) 49922	8 %
	63.260)	50194)	8 %
51,675	108579)	95513)	9 %
	108104) 108280	95038) 95215	9 %
	108157)	95091)	9 %

TABLEAU 10

droite d'équation

- Ordonnée à l'origine - 0,55 mg/l⁻¹
 - Pente 0,00054 mg/l⁻¹
- Coefficient de corrélation 0,9997

$$C \text{ (mg/l)} = 0,00054 \times - 0,55$$

1-2-2 - Solution d'uranium 50 mg/l < U < 500 mg/l en phase aqueuse.

- Le temps d'analyse est fixé à 200s
- l'intensité du filament : 9 mA
- La tension du générateur : 40 kV.

Concentration en U (mg/l)	Intensité brute du pic	Intensité du pic-blanc	Temps mort en %
51,675	29.609)	26.065)	3 %
	29.610) 29422	26.066) 25878	3 %
	29.048)	25.878)	3 %
103,35	52.910)	49366)	4 %
	52.319) 52813	49775) 49602	4 %
	52.929)	49998)	4 %
258,375	124112)	120568)	6 %
	125098) 124393	121554) 120849	6 %
	123969)	120425)	6 %
516,675	239795)	236251)	10 %
	238693) 238741	235149) 235197	10 %
	237736)	234192)	10 %

TABLEAU 17.

L'équation de la droite obtenue est :

$$C \text{ (mg/l)} = 0,0022 X - 7,16$$

- Ordonnée à l'origine - 7,16 mg^l-¹
- Pente 0,0022 mg^l-¹

Coefficient de corrélation 0,99995

1-2-3 - Solutions d'uranium phase organique 1 mg/l < U < 150 mg/L

Les solutions d'uranium en phase organique ont été préparées à partir d'une solution-mère en phase aqueuse puis diluées dans une solution simulant la phase organique utilisée dans le procédé (TBP 30 % dans le TPH).

Les conditions d'analyse pour ces solutions ont été les suivantes :

U. EN MILIEU TBP DE 1 A 100 mg/l

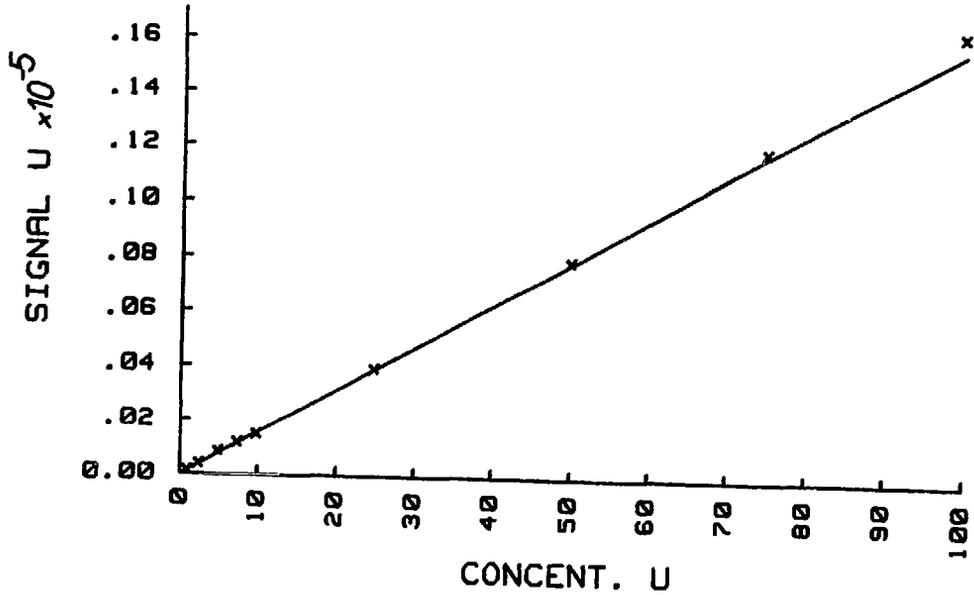


Figure 10.

- . Tension du générateur : 35 kV
- . Intensité du filament : 5 mA
- . Temps d'analyse : 300s.
- . Temps mort 8 %.

Les bornes d'intégration du pic d'uranium sont 13,3 keV et 13,6 KeV. Les résultats obtenus sont notés dans le tableau suivant :

Concentration (mg/l)	Signal (nbre de coups)
1	153
2,5	408
5	859
7,5	1197
10	1520
25	3949
50	7940
75	11951
100	16362

TABLEAU 13.

On obtient ainsi la courbe d'étalonnage suivante : (Fig.10).

$$C(\text{mg/l}) = 0,0061 X + 0,284$$

1-2-4 - Solutions d'uranium en phase organique 100 mg/U/1000 mg/l.

Les conditions d'analyse sont identiques à celles du paragraphe précédent. On obtient alors la courbe d'étalonnage suivante : (Fig.11).

1-2-5 - Reproductibilité

Un échantillon d'uranium en phase organique de concentration environ 10,8 mg/l a été traité selon le mode opératoire suivant :

- Temps d'analyse : 400 s
- Intensité du filament : 9mA
- Puissance du générateur : 50 kV.

U. EN MILIEU TBP 30% DE 100 A 1000 mg/l

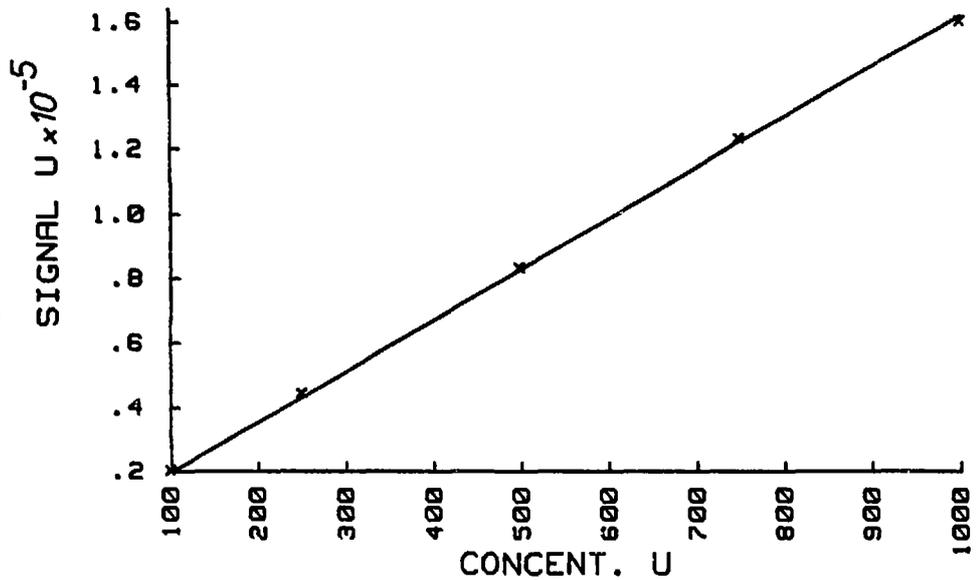


Figure 11

Les 9 mesures ont été effectuées sur l'échantillon et sont enregistrées dans le tableau suivant sans changement de position :

	INT	INT-INT blanc	Temps mort	U (mg/l)
1	39468	30527	8 %	10,74
2	39149	30208	8 %	10,69
3	40150	31209	8 %	11,04
4	39588	31452	8 %	11,15
5	39201	31065	8 %	10,98
6	38927	30791	8 %	10,85
7	38532	29591	8 %	10,31
8	38203	30067	8 %	10,53
9	40065	31114	8 %	11,00

TABLEAU 13.

Ecart type : $0,26 \text{ mg l}^{-1}$, soit écart-type relatif = 2,4 %

Moyenne : 10,8 mg/l.

Intervalle de confiance : $10,8 \pm \frac{2,306 \times 0,26}{\sqrt{9}}$

$$C_U = 10,8 \pm 0,2 \text{ mg/l} \quad \text{soit } 1,8 \%$$

De la même manière un échantillon de concentration environ 180 mg/l d'uranium en phase organique a été analysé dans les conditions suivantes : Temps 200s - intensité du filament : 5 mA puissance du générateur : 35 kV. On obtient le tableau suivant indiquant la reproductibilité des 10 mesures effectuées :

	INT	INT-INT blanc	Temps mort	U mg/L
1	44867	43246	1 %	184,3
2	45376	43755	1 %	186,6
3	45414	43793	1 %	186,8
4	45444	43823	1 %	186,9
5	45373	43752	1 %	186,6
6	45206	43585	1 %	185,8
7	45373	43752	1 %	186,6
8	45366	43745	1 %	186,5
9	45919	44298	1 %	184,5
10	45208	43587	1 %	185,8

TABLEAU 14

Ecart-type : 0,94 mg^l-1, écart-type relatif : 0,5 %.

Moyenne de la concentration en U : 186 mg/l

Intervalle de confiance : $186 \pm \frac{2,262 \times 0,94}{\sqrt{10}}$

186 ± 0,7 mg/l soit 0,4%

1-2-6 - Limite de détection

La limite de détection est définie comme la plus petite concentration d'un élément qui peut être détectée. Cette valeur, pour un appareil donné, dépend du rapport signal sur fond, du taux de comptage et du temps d'analyse.

La déviation standard du fond (racine carrée de l'intensité due au blanc) est le facteur déterminant pour établir cette limite de détection. Le signal minimal visible est donc proportionnel à la déviation standard :

$$s_m = k \sqrt{N_B}$$

S_m : signal minimal

$k = 3$: au niveau de probabilité de 99 %

$\sqrt{N_B}$: déviation standard du blanc.

Considérons la relation linéaire de l'intensité de la raie de fluorescence X en fonction de la concentration de l'échantillon :

$$N = H \times C$$

N : intensité de la raie

H : pente de la droite de calibration

C : concentration de l'élément.

La concentration limite détectable vaut donc :

INTENSITE

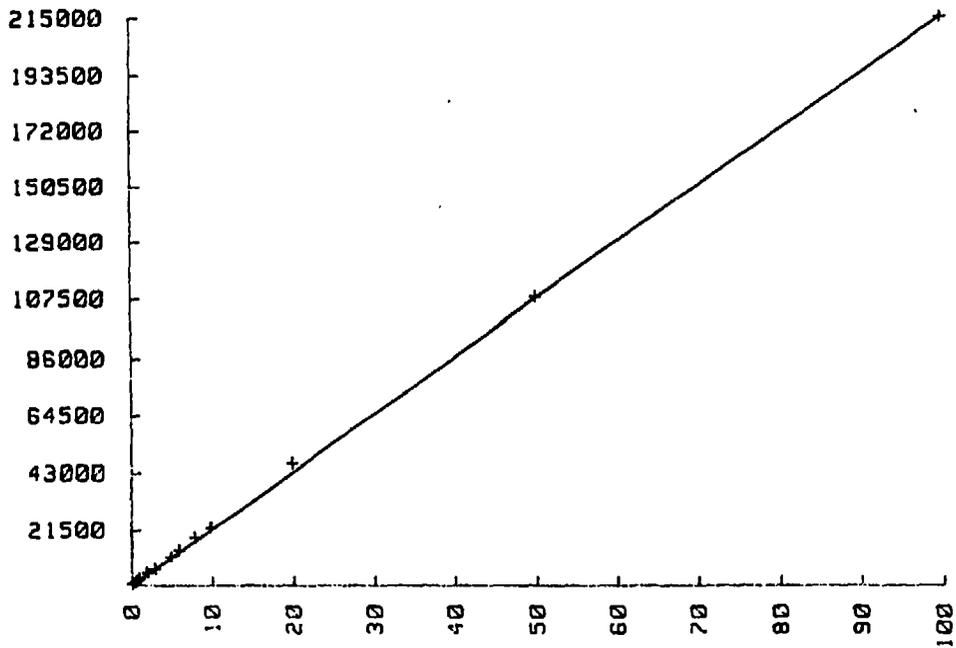


Figure 12.

CONC. U

$$C_L = \frac{3}{H} \sqrt{N_B}$$

N_B : comptage sur le blanc

C_L : concentration limite détectable.

Cette limite de détection du signal d'uranium a été déterminée en utilisant un tube de rhodium et un filtre de rhodium de 250 μm d'épaisseur. Cette concentration limite est extrapolée à partir d'étalons de concentrations supérieures. (voir Figure 12)

La pente de cette droite d'étalonnage est égale à :

$$H = \frac{22450 \text{ impulsions}}{10 \text{ mg.l}^{-1}}$$

$$C_L = \frac{3}{2245} \sqrt{4834} \text{ mg.l}^{-1}$$

$$C_L = 0,093 \text{ mg.l}^{-1}$$

$$C_L = 93 \text{ ppb}$$

2 - Etude du dosage du plutonium

L'étude de faisabilité des dosages de plutonium a été réalisée dans des conditions de sécurité (mise sous enveloppe vinyle d'un flacon de polyéthylène contenant la solution) ne nécessitant pas la mise en boîte à gants de l'appareil.

Nous disposons d'une solution de plutonium en acide nitrique 1 N, que nous avons diluée pour obtenir des échantillons de concentration allant de 1 à 40 mg/l. Le comptage du blanc, retranché à celui des échantillons, est réalisé sur une solution HNO_3 1 N contenue dans un flacon de polyéthylène et sous enveloppe vinyle.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- . Tension du générateur : 50 kV
- . Intensité du générateur : 9 mA
- . Temps d'analyse : 400s.
- . Temps mort 7-9 %.

L'intégration du pic du plutonium a été faite entre 14,0 keV et 14,6 keV.

La droite d'étalonnage obtenue dans ces conditions est présentée figure 13.

On peut noter sur cette droite la présence d'un fond important dû à l'utilisation d'une poche de vinyle entourant les échantillons. Un spectre du Pu à 1mg/l soustrait d'un blanc (HNO_3 1N) est présenté en figure 14.

3 - Etudes du mélange U-Pu, simulation par le couple (Th, U)

Un spectre d'un mélange binaire de concentration en U 20 mg/l et en Pu 20 mg/l en milieu nitrique 1 N est présenté fig.15 il a été réalisé dans les mêmes conditions que dans le paragraphe précédent pour le Plutonium seul. Cependant pour des études plus approfondies ce mélange a été simulé par le couple (Th, U) car l'appareil n'était pas en boîte à gants.

./.

DROITE D'ETALONNAGE DU Pu

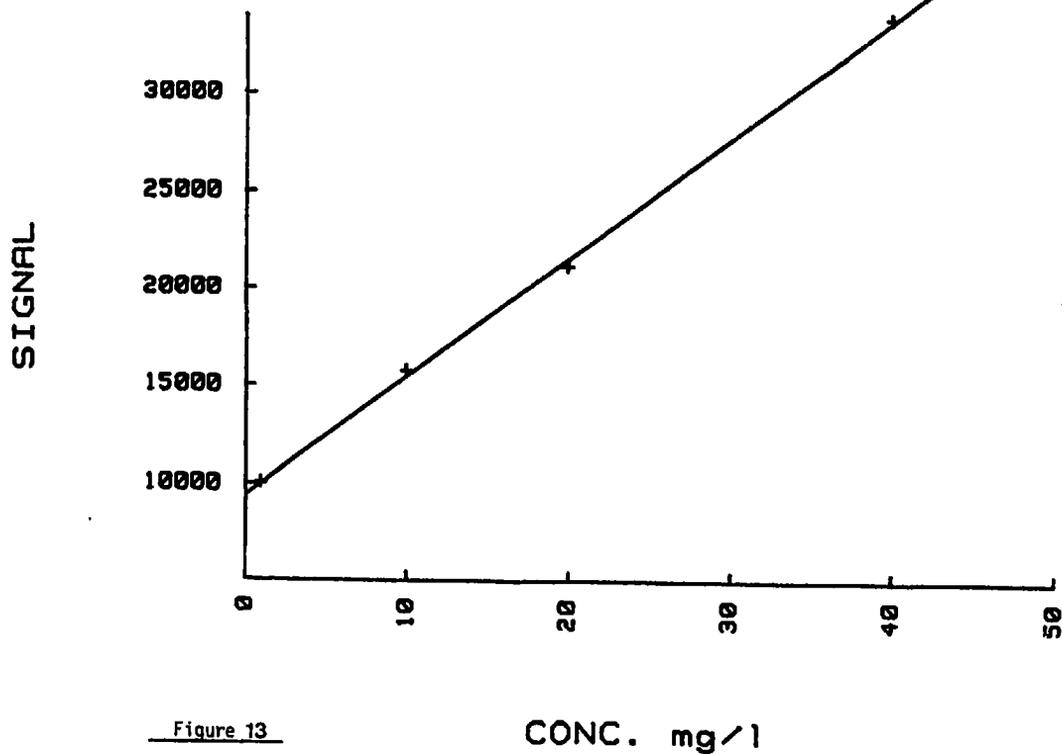


Figure 13

SPECTRE [Pu]=1mg/l -BLANC

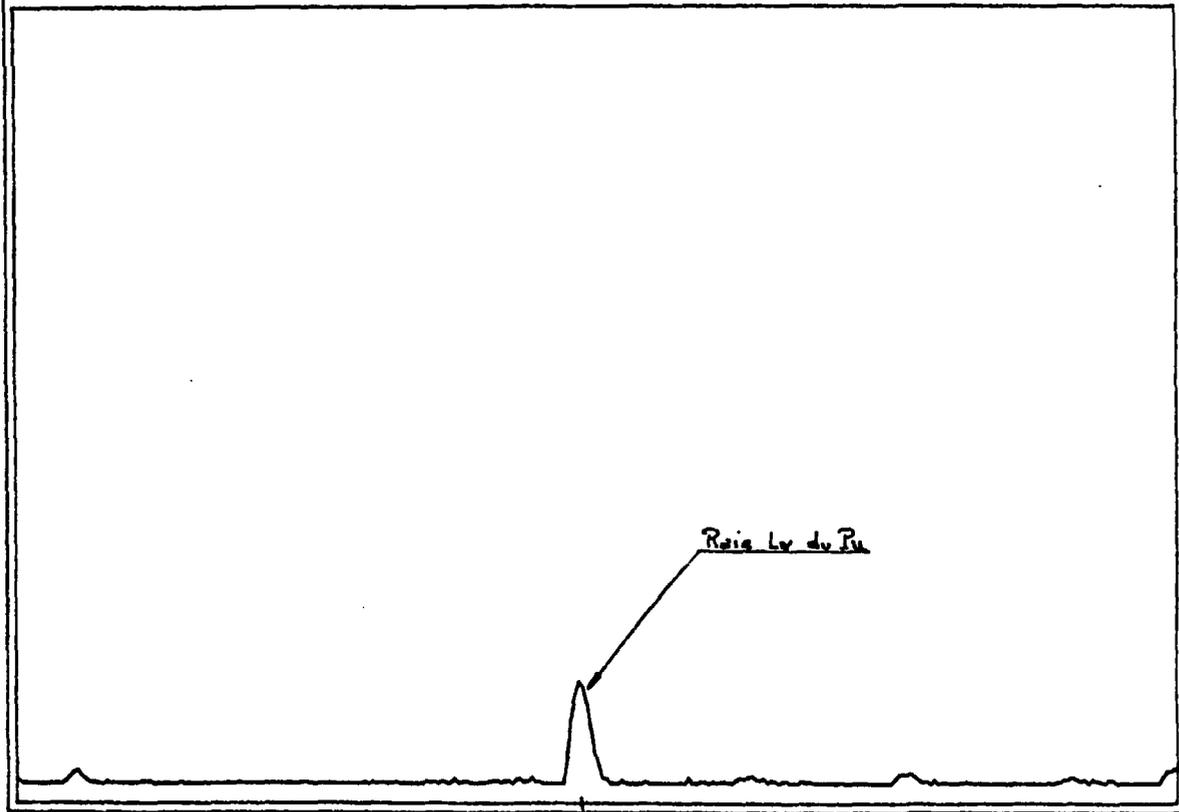
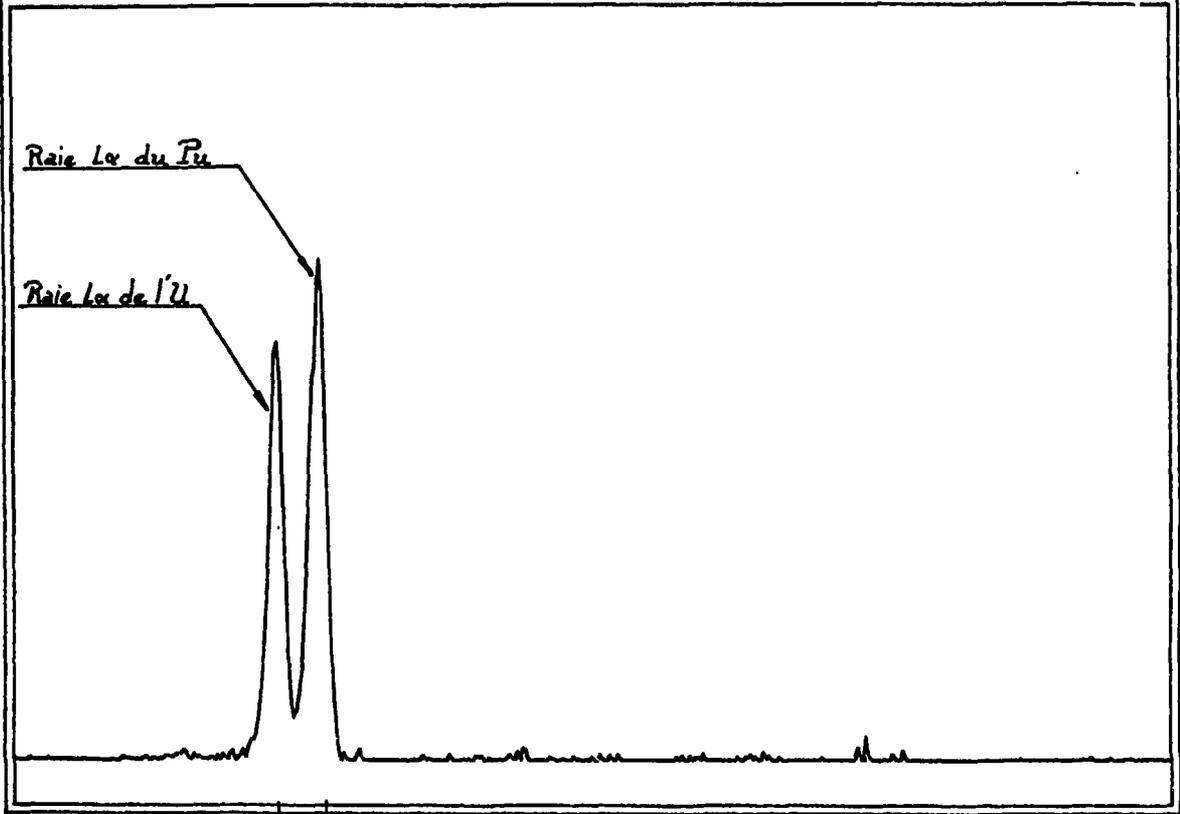


Figure 14

SPECTRE [PU], [U] = 20mg/l - BLANC



136 143 KeV

Figure 15

Notre choix s'est porté sur ces deux éléments car l'écart de numéro atomique entre l'uranium et le plutonium est le même qu'entre le thorium et l'uranium et égal à 2, une simple translation de numéro atomique permet de simuler le plutonium par l'uranium et l'uranium par le thorium.

Le programme de cette étude porte sur l'évaluation de la contribution d'un pic sur l'autre pour différents rapports de concentration $\frac{Th}{U}$ allant de 1 à 100. Le thorium en dehors du rapport 1 est l'élément (U) majeur, c'est donc lui qui apporte la plus grosse contribution.

Les conditions d'analyse de tous ces échantillons sont indiquées ci-après :

- . Tension du générateur : 50 kV
- . Intensité du filament : 7 mA
- . Temps d'analyse : 400s.
- . Temps mort 11 %.

Les bornes d'intégration du pic de thorium sont prises entre 12,6 et 13,2 keV, celles du pic de l'uranium sont prises entre 13,3 keV et 13,9 keV. Dans les tableaux 16 et 16bis sont inscrits les résultats obtenus à rapport constant pour différentes concentrations en thorium et uranium. A ces différents rapports de concentrations correspondent des rapports d'intensités nettes de pics de thorium et d'uranium.

Soit K_i le rapport des intensités des pics correspondant au thorium et à l'uranium. Le tableau 17 récapitule le rapport des concentrations K_C en fonction des rapports des intensités K_i pour des rapports Th/U allant de 1 à 100. La figure 16, obtenue à l'aide du tableau 17 montre la linéarité des rapports K_C et K_i pour des rapports de concentration inférieurs à 100.

L'équation de la droite obtenue a pour expression :

$$K_C = 1,44 K_i + 0,057$$

Connaissant la concentration en thorium C_{Th} de l'échantillon, il suffit de diviser C_{Th} par la valeur du rapport des concentrations K_C pour obtenir la concentration en uranium C_U de l'échantillon.

TABLEAU 15 - $\frac{C_{Th}}{C_U} = f \left(\frac{I_{Th}}{I_U} \right)$: C_{Th} : concentration en thorium ($mg.l^{-1}$)
 C_U : concentration en uranium ($mg.l^{-1}$)
 I_{Th} : intensité nette du pic de thorium
 I_U : intensité nette du pic d'uranium.

Rapport 1		Rapport 2		Rapport 4		Rapport 8	
$\frac{C_{Th}}{C_U} = \frac{0,25}{0,25}$	$\frac{I_{Th}}{I_U} = 0,89$	$\frac{C_{Th}}{C_U} = \frac{0,8}{0,4}$	$\frac{I_{Th}}{I_U} = 1,3$	$\frac{C_{Th}}{C_U} = \frac{2}{0,5}$	$\frac{I_{Th}}{I_U} = 2,4$	$\frac{C_{Th}}{C_U} = \frac{4}{0,5}$	$\frac{I_{Th}}{I_U} = 5,2$
$\frac{0,5}{0,5}$	0,72	$\frac{1}{0,5}$	1,4	$\frac{4}{1}$	2,6	$\frac{8}{1}$	5,5
$\frac{1}{1}$	0,71	$\frac{2}{1}$	1,4	$\frac{8}{2}$	2,8	$\frac{10}{1,25}$	6,0
$\frac{2,5}{2,5}$	0,73	$\frac{10}{5}$	1,4	$\frac{20}{5}$	2,8	$\frac{20}{2,5}$	5,8
$\frac{5}{5}$	0,69	$\frac{20}{10}$	1,4	$\frac{30}{7,5}$	2,8	$\frac{40}{5}$	5,6
$\frac{10}{10}$	0,73	$\frac{40}{20}$	1,4	$\frac{40}{10}$	2,8	$\frac{80}{10}$	5,6
$\frac{25}{25}$	0,73	$\frac{80}{40}$	1,5	$\frac{60}{15}$	2,8	$\frac{100}{12,5}$	5,6
$\frac{50}{50}$	0,74	$\frac{100}{50}$	1,4	$\frac{80}{20}$	2,8	$\frac{200}{25}$	5,7
$\frac{100}{100}$	0,74	$\frac{160}{80}$	1,5	$\frac{100}{25}$	2,8	$\frac{400}{50}$	5,7
$\frac{250}{250}$	0,74	$\frac{200}{100}$	1,4	$\frac{160}{40}$	2,8		
		$\frac{400}{200}$	1,4	$\frac{200}{50}$	2,8		
				$\frac{300}{75}$	2,8		

TABLEAU 15 (suite)

Rapport 20		Rapport 30		Rapport 40		Rapport 60		Rapport 100	
$\frac{C_{Th}}{C_U} = \frac{10}{0,5}$	$\frac{I_{Th}}{I_U} = 11,5$	$\frac{C_{Th}}{C_U} = \frac{15}{0,5}$	$\frac{I_{Th}}{I_U} = 18,5$	$\frac{C_{Th}}{C_U} = \frac{20}{0,5}$	$\frac{I_{Th}}{I_U} = 27,7$	$\frac{C_{Th}}{C_U} = \frac{60}{1}$	$\frac{I_{Th}}{I_U} = 41,1$	$\frac{C_{Th}}{C_U} = \frac{10}{0,1}$	$\frac{I_{Th}}{I_U} = 75,7$
$\frac{20}{1}$	13,7	$\frac{30}{1}$	19	$\frac{40}{1}$	26,7	$\frac{120}{2}$	39,2	$\frac{25}{0,25}$	76,0
$\frac{40}{2}$	14,0	$\frac{60}{2}$	21,0	$\frac{80}{2}$	27,0	$\frac{180}{3}$	39,6	$\frac{50}{0,5}$	75,7
$\frac{80}{4}$	13,6	$\frac{120}{4}$	20,6	$\frac{160}{4}$	27,6	$\frac{240}{4}$	40,3	$\frac{80}{0,8}$	72,0
$\frac{100}{5}$	13,9	$\frac{150}{5}$	21,0	$\frac{200}{5}$	27,9	$\frac{300}{5}$	40,0	$\frac{100}{1}$	68,0
$\frac{200}{10}$	13,8	$\frac{240}{8}$	21,5	$\frac{320}{8}$	27,7	$\frac{360}{6}$	40,0	$\frac{250}{2,5}$	69,0
$\frac{300}{15}$	14,1	$\frac{300}{10}$	21,2	$\frac{400}{10}$	28,2	$\frac{420}{7}$	38,5	$\frac{400}{4}$	69,0
$\frac{400}{20}$	13,8	$\frac{360}{12}$	21,0						

RAPPORTS DES CONCENTRATIONS K_c
FONCTION
DES RAPPORTS DES INTENSITES K_i

K_c	K_i
1	0.74
2	1.45
4	2.8
8	5.5
20	14
30	21
40	28
60	40
100	70

TABLEAU 16

RAPPORT CONCENTRATION FONCT. RAPPORT INTENSITE

RAP. CONC.

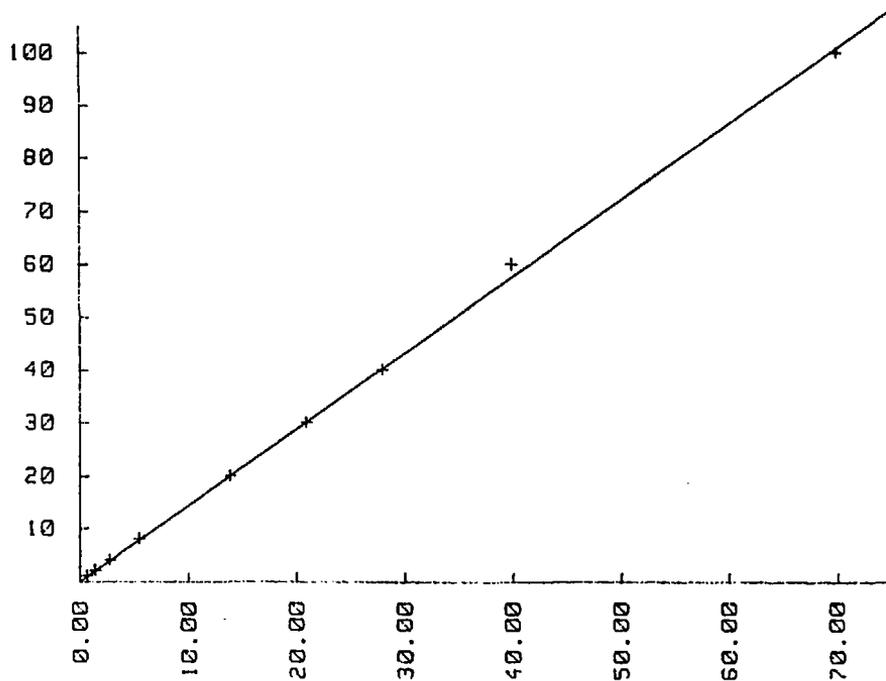


figure 16

RAP. INT.

4 - ADAPTATION DE LA METHODE A LA MESURE EN LIGNE.

Cette technique d'analyse de solutions d'uranium ou de plutonium est destinée à être installée sur le pilote APM à Marcoule et par conséquent nous avons envisagé le développement d'une cuve à circulation permettant une mesure en ligne directement sur le procédé (ceci pour des teneurs en U ou en Pu inférieures à 100 mg/l). Une cuve à circulation a donc été construite dans nos laboratoires. Cette cellule pourra être disposée devant le faisceau de Rayons X puisqu'elle est munie dans son fond d'une fenêtre de carbure de bore de 0,5 mm d'épaisseur laissant passer le faisceau X dans la solution. Les résultats obtenus d'une analyse en continu d'une solution d'uranium feront l'objet d'un prochain rapport.

CONCLUSION

Nous avons réalisé un appareillage de fluorescence X à dispersion d'énergie capable de réaliser des analyses d'échantillons d'uranium et de plutonium pour des teneurs variant de 0,1 mg/l à 100 mg/l en milieu nitrique ou en milieu organique TBP 30 % dans TPH. Pour des solutions plus concentrées en U ou en Pu on aura recours soit à une autre technique d'analyse (fluorescence X raies K développée à SEA/SRCA), soit à une dilution des solutions pour obtenir des échantillons ayant des concentrations compatibles avec cette technique.

D'autre part, des analyses de mélanges uranium-plutonium sont possibles et les effets inter-éléments sont négligeables à ces niveaux de concentrations pour des rapports $\frac{\text{uranium}}{\text{plutonium}} \ll 100$

Enfin nous avons montré que cette technique permettait d'obtenir une reproductibilité de l'ordre de 2 % pour des échantillons ayant des teneurs de l'ordre de 100 mg/l.

Des perspectives pour les années à venir d'installer cette technique en boîte à gants permettront d'approfondir les analyses de mélanges (U, Pu), et surtout de mettre au point des analyses de neptunium sans traitement chimique. En effet, la raie L_{12} du neptunium est située à 13,9 KeV et cet appareil sera en mesure sans aucune modification d'en faire l'analyse.

D'autre part, la réalisation d'une cuve à circulation adaptable sur cet appareil sans aucune modification mécanique permettra dans un premier temps d'appréhender les problèmes posés par une mesure en ligne (en particulier celui de l'étalonnage) et d'envisager la possibilité d'une mesure en ligne directement sur le procédé de solutions à bas niveau de concentration.

- ANNEXE I-

SPECTRE 1 - le spectre 1 représente les différents pics obtenus dans une solution 1 M d'acide nitrique (blanc)

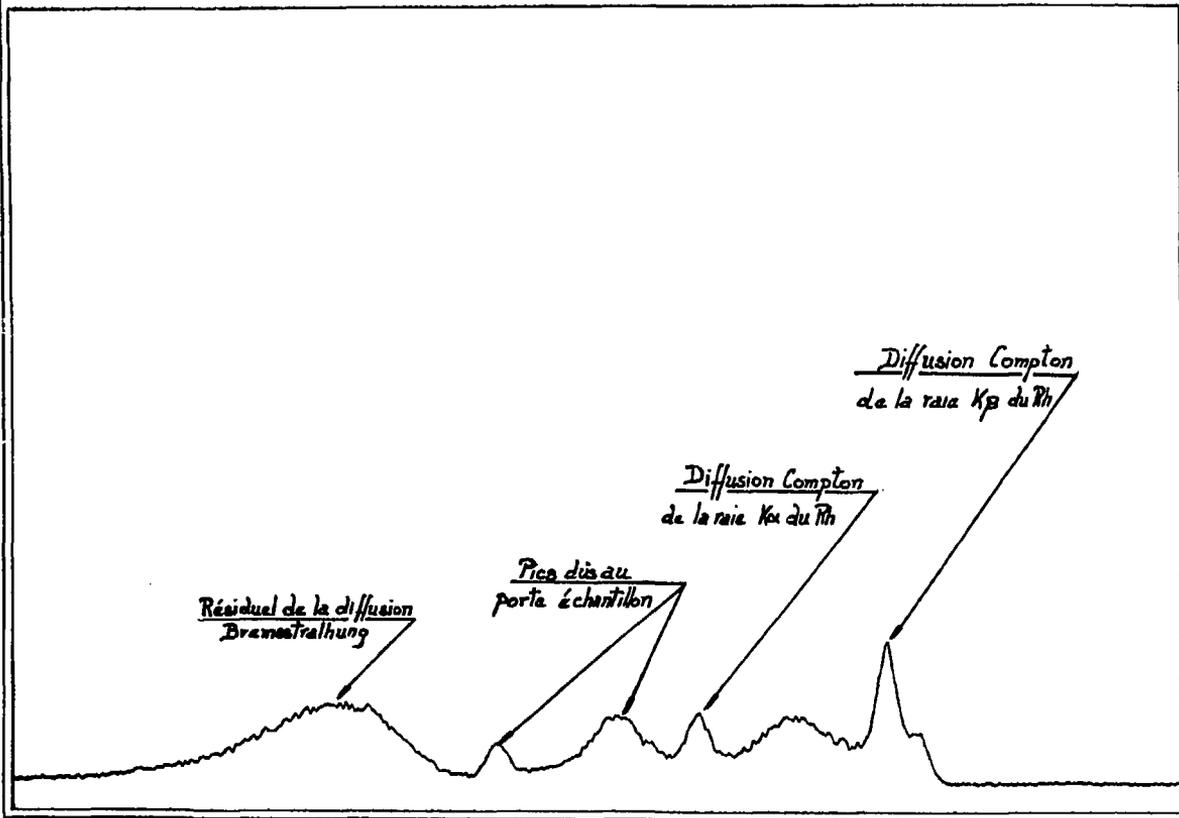
SPECTRE 2 - le spectre 2 montre la position du pic d'uranium à 13,6 Kev avec une solution d'acide nitrique 1M

SPECTRE 3 - Le spectre 3 représente la soustraction du pic d'uranium soustrait du blanc d'acide nitrique 1 M .

SPECTRE 4 - le spectre 4 représente le pic d'uranium pour une concentration de 75 mg/L dans l'acide nitrique 1 M .

SPECTRE 5 - le spectre 5 représente le pic d'uranium pour une concentration de 75 mg/L dans le TBP 30%

SOLUTION HNO3 1M .



Spectre 1

SPECTRE U=20mg. 1

Pic brut d'uranium

13,6 KeV

Spectre 2

SPECTRE U=20mg. l - (BLANC)

Pic net d'Uranium

15,6 KeV

Spectre 3

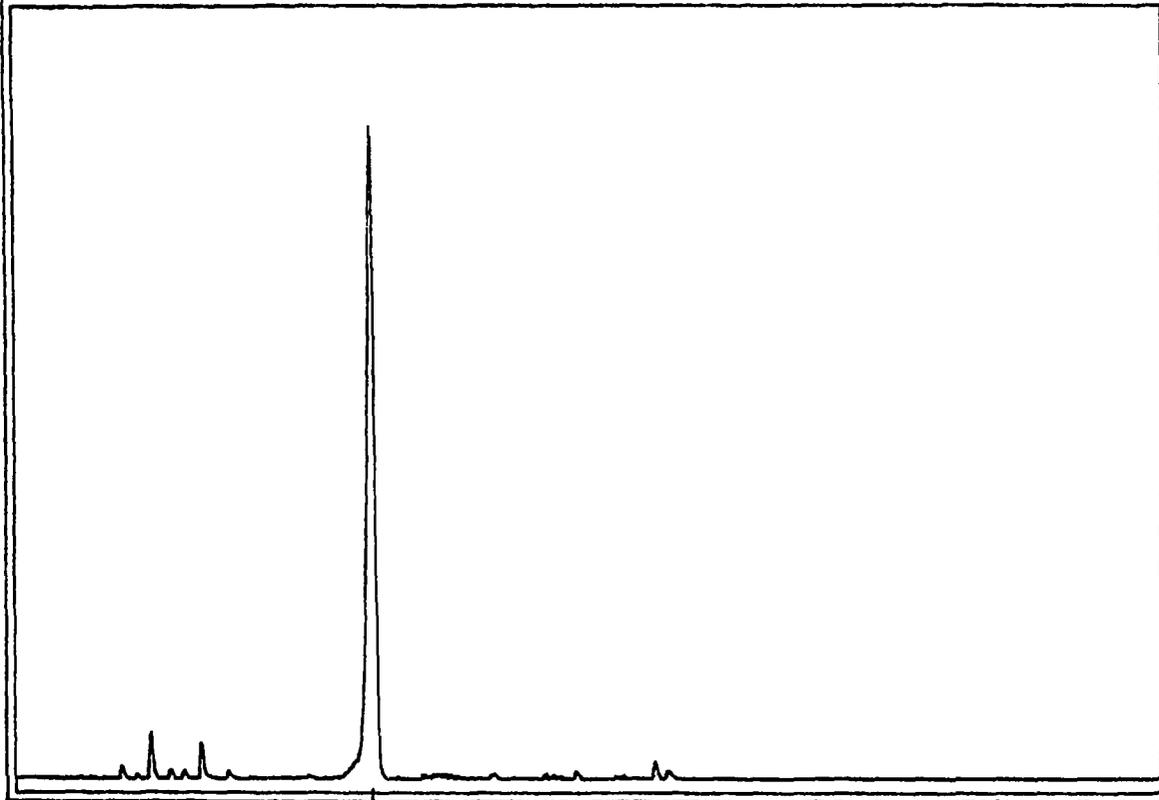
SPECTRE [U] = 75mg/l DANS HNO3 1M



436 KeV

Spectre 4

SPECTRE [U] = 75mg/l DANS TBP 30%



43,6 KeV

Spectre 5

B I B L I O G R A P H I E

- /1/ V.V. BERDIKOV, O.I. GRIGOREV, B.S. IOKHIN**
Energy dispersive X - ray fluorescence of highly radioactive samples with small tubes and pyrographite crystals
Nuclear Instruments and methods, 155, 313-315 (1978)
- /2/ V.V. BERDIKOV, O.I. GRIGOREV, B.S. IOKHIN**
X.R.F. determination of uranium and neighbouring elements in solutions.
Journal of Radioanalytical chemistry 68, n°1-2- 181-192 (1982).
- /3/ V.V. BERDIKOV, B.C. IOKHIN**
Highly sensitive X ray fluorescence method of determining concentrations of heavy elements in solutions.
Radiokhimiya, 24, n°4, 525-528 (1982).
- /4/ Spectroscopie de fluorescence X par dispersion d'énergie avec filtre monochromateur de graphite. Application au dosage des actinides en solution.**
Application au dosage des actinides en solution.
Mémoire CNAM - M. IAREMENKO (1986).
- /5/ Implantation d'un appareil de fluorescence X - compte-rendu d'essais SEA-SEACC - N°86-283 - W. DELORME, M. PRESSON, M. DOYEN**
- /6/ Dosage de l'uranium en phase aqueuse et en phase organique par fluorescence X à dispersion d'énergie.**
Note technique SPI-GCI-N°86-605

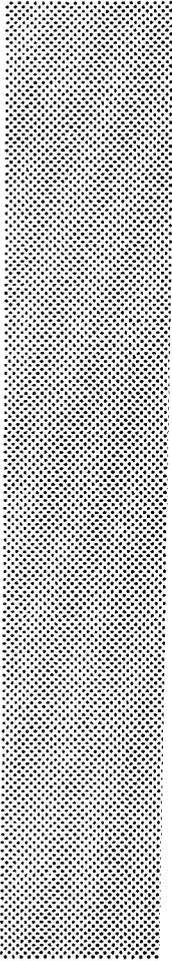
Achévé d'imprimer
par
le CEA, Service de Documentation, Saclay
Avril 1989

DEPOT LEGAL
2ème trimestre 1989

ISSN 0429 - 3460

La diffusion des rapports et bibliographies du Commissariat à l'Energie Atomique est assurée par le Service de Documentation, CEN-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cédex, (France)

Reports and bibliographies of the Commissariat à l'Energie Atomique are available from the Service de Documentation, CEN-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cédex, (France)



Edité par

le Service de Documentation

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

91191 GIF-sur-YVETTE Cédex (France)

