

OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

Le présent document a pour objet la description d'une méthode de dosage des impuretés dans le zirconium.

La méthode est applicable aux teneurs atomiques supérieures à 10^{-8} mais elle est plus particulièrement adaptée aux faibles teneurs. Elle n'est quantitative que si l'on dispose d'échantillons de référence (impuretés métalliques).

PRINCIPE

Analyse du faisceau ionique produit par une étincelle à haute fréquence établie entre des échantillons massifs. Enregistrement des spectres sur couche sensible. Utilisation du zirconium comme étalon interne. Exploitation visuelle ou densitométrique. Détermination des teneurs en impuretés au moyen de la courbe de réponse du récepteur. Utilisation éventuelle de coefficients de sensibilité.

APPAREILLAGE

Spectromètre de masse :

- Double focalisation en vitesse et en direction (type Mattauch Herzog).
- Pouvoir de résolution au moins égal à 3000 à la masse 208 et à 1000 à la masse 28.
- Source d'étincelles produisant des trains d'ondes à haute fréquence utilisés en régime maximal : durée de 200 μ s avec une fréquence de récurrence de 300 Hz pour une tension de crête de l'ordre de 20 kV.
- Enregistrement photographique des images ioniques pour les masses allant de 6 à 250 environ.

Machine à développer automatique.

Spectroprojecteur : grandissement de l'ordre de 20.

Microdensitomètre : l'incertitude sur les densités optiques comprises entre 0,1 et 2 doit être inférieure à $\pm 1\%$.

Outillage nécessaire à la fabrication des électrodes.

Matériel courant de laboratoire. Pincés en tantale.

MODE OPERATOIRE

Préparation des électrodes

Découper deux baguettes de 10 à 20 mm de longueur et de $1,5 \text{ mm}^2$ environ de section dans l'échantillon massif.

Décaper les baguettes dans de l'acide nitrique concentré contenant environ 1% d'acide fluorhydrique.

Laver avec de l'eau bidistillée.

Sécher en évitant les pollutions et l'oxydation.

Placer les électrodes sur leurs supports en employant des pinces en tantale.

Maintenir l'ensemble de la source à l'étuve à la température de 150°C pendant huit heures au moins. Laisser refroidir (environ quatre heures).

Réglage du spectromètre

Vérifier ou régler s'il y a lieu le fonctionnement du spectromètre, en particulier à chaque changement de type d'échantillon (matrice), en effectuant les contrôles suivants :

- Réglage du circuit oscillant à haute fréquence.
- Alignement des électrodes.
- Réglage de la tension d'accélération.
- Réglage du potentiel défecteur "Y".
- Vérification du potentiel repoussant les électrons secondaires vers le collecteur intermédiaire.

Enregistrement des spectres

Le spectromètre étant réglé à la température ambiante, faire un étincelage préalable de l'échantillon pendant une vingtaine de minutes (trains d'ondes au régime maximal); la fin du dégazage est appréciée au moyen de la jauge à ionisation.

Enregistrer les spectres en commençant par les fortes expositions (100 nC, 30 nC, 10 nC...); éviter d'employer la butée de fin d'échelle pour les expositions inférieures ou égales à 0,01 nC, à moins de disposer d'un modulateur de faisceau (beam - chopper).

Dans le cas du zirconium, les faibles expositions peuvent être limitées à 0,003 nC et les fortes expositions peuvent être réparties en fonction de la teneur en impuretés estimée sur une plaque d'essai exposée à 100 nC.

Pour chaque analyse, il est recommandé d'impressionner au moins deux plaques avec la même extrémité des électrodes et, après les avoir retournées, deux plaques avec l'autre extrémité.

EXPLOITATION DES SPECTRES *

Identifier les éléments présents et choisir les raies à photométrer en tenant compte des interférences possibles.

Faire une estimation visuelle des teneurs par la technique des raies juste détectées.

Enregistrer les profils des raies utiles à l'analyse quantitative et tracer les courbes de réponse pour les impuretés et la matrice.

Déterminer les teneurs apparentes en prenant l'isotope $^{96}\text{Zr}^+$ à 2,8 % comme étalon interne :

- Comparaison des expositions donnant une même intensité ionique pour les impuretés à doser et l'étalon interne.

- Application de la règle de proportionnalité inverse entre les expositions et les intensités ioniques.

- Correction des largeurs de raies ou mieux intégration du profil des raies transformées en densités ioniques.

- Multiplication par le facteur nécessaire pour ramener la teneur isotopique de l'étalon interne à sa valeur connue.

Déterminer les teneurs réelles en appliquant les facteurs de correction (ou de sensibilité) convenables.

Le facteur de sensibilité propre à un élément est égal au rapport de sa teneur apparente dans le zirconium par sa teneur probable. Il peut être déterminé expérimentalement à partir d'échantillons de référence ou calculé de façon théorique.

CARACTERISTIQUES DE LA METHODE

Limite de détection

Elle est normalement de 0,01 ppm en atomes mais elle dépend de la composition isotopique de l'élément.

./.

* Spectrométrie de masse. Application à l'analyse chimique. Commissariat à l'Energie Atomique. EYROLLES - 1974.

Précision

Le coefficient de variation est voisin de 20% pour des échantillons homogènes; compte tenu du très faible prélèvement effectué par l'étincelle il faut un grand nombre de résultats pour déterminer une valeur moyenne. Le coefficient de variation augmente lorsqu'il faut corriger des interférences.

Les résultats apparents peuvent présenter des écarts systématiques avec les valeurs obtenues par d'autres méthodes.

Interférences

Les ions polychargés du zirconium peuvent être gênants :

$^{92}\text{Zr}^{4+}$ pour l'isotope $^{23}\text{Na}^{+}$

$^{90}\text{Zr}^{2+}$ pour l'isotope $^{45}\text{Sc}^{+}$

$^{96}\text{Zr}^{2+}$ pour l'isotope $^{48}\text{Ti}^{+}$ si le titane est en faible teneur.

L'association $^{92}\text{Zr} \text{H}^{+}$ peut interférer avec l'isotope $^{93}\text{Nb}^{+}$.

Les autres interférences les plus notables proviennent des impuretés à fortes teneurs ou des éléments d'alliage (étain dans les zircaløys). Il faut donc étudier chaque cas d'espèce.