

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

CEA - R - 3773

3.2

DOSAGE DE TRACES DE PLUTONIUM-236
DANS LE PLUTONIUM-238 PAR SPECTROMETRIE α

par

Miguel Luis ACEÑA

Junta de Energia Nuclear - Espagne -

Raymond POTTIER, René BERGER

DIRECTION DES MATERIAUX
ET DES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses

Rapport CEA - R - 3773

1969

Da

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

CEA-R-3773 - ACEÑA Miguel Luis, POTTIER Raymond,
BERGER René

DOSAGE DE TRACES DE PLUTONIUM-236 DANS LE PLU-
TONIUM-238 PAR SPECTROMETRIE α

Sommaire. - Deux méthodes de détermination de traces de plutonium-236 dans du plutonium-238 par spectrométrie α à l'aide de détecteurs à semi-conducteurs sont décrites dans ce rapport.

La première fait intervenir la comparaison directe des aires comprises sous les pics des spectres α du plutonium-236 et du plutonium-238. La préparation électrolytique des sources est faite après purification préalable du plutonium.

La seconde permet de déterminer le rapport $\frac{^{236}\text{Pu}}{^{238}\text{Pu}}$
./.

CEA-R-3773 - ACEÑA Miguel Luis, POTTIER Raymond,
BERGER René

PLUTONIUM-236 TRACES DETERMINATION IN PLUTO-
NIUM-238 BY α SPECTROMETRY

Summary. - Two methods are described in this report for the determination of plutonium-236 traces in plutonium-238 by α spectrometry using semi-conductor detectors.

The first method involves a direct comparison of the areas under the peaks of the α spectra of plutonium-236 and plutonium-238. The electrolytic preparation of the sources is carried out after preliminary purification of the plutonium.

The second method makes it possible to determine the $\frac{^{236}\text{Pu}}{^{238}\text{Pu}}$ ratio by comparing the areas of the α peaks
./.

en comparant les aires des pics α de l'uranium 232 et de l'uranium 234, fils respectifs des deux isotopes du plutonium. L'uranium de la source également déposée par électrolyse est séparé d'une quantité de 1 mg de plutonium, soit par extraction à la T.L.A., soit à l'aide de résines échangeuses d'ions.

La discussion des résultats obtenus en utilisant du plutonium de deux provenances distinctes termine l'exposé.

1969

37 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

of uranium-232 and uranium-234, which are the decay products of the two plutonium isotopes respectively. The uranium in the source, also deposited by electrolysis, is separated from a 1 mg amount of plutonium either by a T.L.A. extraction, or by the use of ion-exchange resins.

The report ends with a discussion of the results obtained with plutonium of two different origins.

1969

37 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses
Direction des Matériaux et des Combustibles Nucléaires
Département de Chimie
Services de Chimie des Combustibles Irradiés
Section d'Etudes Chimiques Radioactives

DOSAGE DE TRACES DE PLUTONIUM-236
DANS LE PLUTONIUM-238 PAR SPECTROMETRIE α

par

Miguel Luis ACENÑA*, Raymond POTTIER
René BERGER

* Junta de Energia Nuclear - Espagne -

- Juillet 1969 -

R E M E R C I E M E N T S

Les auteurs tiennent à remercier vivement Monsieur C. Musikas
pour les conseils éclairés et l'assistance technique qu'il leur a prodigués
pendant cette étude.

TABLE DES MATIERES

	page
I - INTRODUCTION	1
II - PRINCIPE DE LA METHODE	4
1°/ Procédé direct	4
2°/ Procédé indirect	5
3°/ Expression des erreurs	7
III - PARTIE EXPERIMENTALE	10
1°/ Purification du plutonium	10
2°/ Séparation de l'uranium	10
a) Extraction par solvants	11
b) Echange ionique par résine	11
3°/ Préparation des sources	12
a) Sources de plutonium	12
b) Sources d'uranium	12
4°/ Spectrométrie α	13
a) Appareillage	13
b) Spectres de plutonium	13
c) Spectres d'uranium	14
IV - RESULTATS ET DISCUSSION	15
1°/ Résultats	15
2°/ Discussion	15
a) Correction relative aux nucléides résiduels.	15
b) Intervalle de temps nécessaire entre la purification et l'analyse	17
c) Effets dus au mouvement propre et à l'empilement d'impulsions	18
3°/ Calcul des erreurs	19
V - CONCLUSION	20
BIBLIOGRAPHIE	22

DOSAGE DE TRACES DE PLUTONIUM-236
DANS LE PLUTONIUM-238 PAR SPECTROMETRIE α

I - INTRODUCTION.

Le plutonium-238 de période 86,4 ans est un émetteur de rayonnement α dont la chaleur de freinage est, en principe, utilisable dans des générateurs isotopiques d'énergie électrique.

Dans le cas précis d'applications bio-médicales, cet isotope doit être, autant que possible, exempt de nucléides susceptibles d'émettre des radiations pénétrantes et dangereuses pour les organismes vivants, contre lesquelles il est difficile de se prémunir, tels que les rayonnements γ de hautes énergies et les neutrons $\bar{1}$.

La méthode de purification chimique du plutonium, bien au point, permet d'obtenir un métal dépourvu d'éléments radioactifs étrangers aussi bien que d'éléments légers provoquant des réactions (α, n) $\bar{2}$.

La pureté isotopique du plutonium-238 dépend du processus et des conditions de sa fabrication :

- produit par décroissance alpha du curium-242 préalablement séparé, il peut être isotopiquement très pur,
- produit par désintégration β^- de neptunium-238, lui-même obtenu par capture

neutronique par le neptunium-237, il est accompagné d'autres isotopes du plutonium.

Les isotopes supérieurs, peu abondants, n'émettent pratiquement que des gammas de faible énergie ainsi que des neutrons et des gammas de fission en quantité négligeable [3] ; leurs fils directs ont des périodes longues. Ils sont peu gênants.

Le seul isotope inférieur présent, le plutonium-236 de période 2,85 ans est engendré par désintégration β^- du neptunium-236 métastable lui-même produit par réaction (n, 2 n) sur le neptunium-237 [4] .

La chaîne de désintégration 4n du plutonium-236 dont les descendants sont tous de périodes relativement courtes, produit des nucléides émetteurs gamma de haute énergie notamment le plomb-212, le bismuth-212, le thallium-208.

Quel que soit le cas considéré, un contrôle sensible de la teneur du plutonium-238 en isotope-236 capable d'apprécier l'ordre de la fraction d'atome par million d'atomes est indispensable.

A cette fin, diverses méthodes peuvent être envisagées :

Pour déterminer la quantité de plutonium-236 mise en jeu, la spectrométrie de masse ne se révèle pas assez sensible, la spectrométrie γ sur cet isotope manque de précision et la spectrométrie γ de ses descendants, du thallium-208 notamment, manque d'exactitude du fait de l'absence d'équilibre radioactif.

Finalement une méthode fondée sur la spectrométrie α a été jugée souhaitable. Le présent rapport décrit et compare deux procédés de ce type. L'esquisse de l'exposé de ce travail a déjà été publiée dans le rapport du Département de Chimie du premier semestre 1968 [5] . Entre-temps des auteurs américains ont publié des méthodes suivant des voies analogues [6] [7] .

II - PRINCIPE DE LA METHODE

1°/ Procédé direct.

Comme le montre le tableau I la raie α_{47} du plutonium-236 se situe à une énergie supérieure de 221 KeV à celle de la raie α_0 du plutonium-238. Entre ces deux raies d'intensités notables il n'y a pas de raies d'intensités significatives.

Un spectromètre alpha à détecteur à barrière de surface de résolution inférieure à 30 KeV permet de résoudre correctement les spectres des deux isotopes. Puisque les raies d'aires notées A sont assez voisines, le rapport des nombres d'atomes notés N de ces derniers, si F représente la contribution due à la traînée d'énergies dégradées d'autres pics, est donné par la formule [8] :

$$\frac{N_6}{N_8} = \frac{T_6}{T_8} \frac{A_6 - F_6}{A_8 - F_8} \quad (1)$$

Dans cet exposé le chiffre des unités des nombres de masse des nucléides est utilisé comme repères indiciels des grandeurs.

A un rapport du nombre d'atomes de l'ordre de 10^{-6} correspond un rapport des aires mesurées de l'ordre de :

$$10^{-6} \frac{T_8}{T_6} = 30,31 \cdot 10^{-6}$$

2°/ Procédé indirect.

Un rapport d'aires plus voisin de l'unité que le précédent donc plus facile à apprécier, peut être celui des aires des pics alpha des isotopes 232 et 234 de l'uranium, fils respectifs du plutonium-236 et du plutonium-238 :

Le rapport membre à membre des expressions de la formule de Bateman concernant les activités des isotopes de l'uranium s'écrit :

$$\frac{\lambda_2 N_2}{\lambda_4 N_4} = \frac{\lambda_2}{\lambda_4} \frac{\lambda_6 N_6 / (\lambda_2 - \lambda_6)}{\lambda_8 N_8 / (\lambda_4 - \lambda_8)} \frac{e^{-\lambda_6 t} - e^{-\lambda_2 t}}{e^{-\lambda_8 t} - e^{-\lambda_4 t}}$$

où $t = 0$ représente l'instant fictif équivalent de la dernière purification du plutonium pris comme il sera précisé plus loin au milieu de la durée du traitement.

Si la durée d'un comptage est petite devant la vie moyenne la plus faible $\left(\frac{1}{\lambda_6}\right)$ et si le comptage suit la purification de l'uranium à un intervalle de temps négligeable, l'expression ci-dessus reste valable pour le rapport des activités moyennes ; l'approximation est inférieure à un infiniment petit du second ordre si toutefois t repère le temps milieu de l'intervalle de comptage.

Le rapport des activités moyennes, du premier membre multiplié haut et bas par θ représente alors le rapport des aires des spectres des isotopes correspondants tout en conservant la même valeur, d'où :

$$\frac{N_6}{N_8} = \frac{\lambda_4 \lambda_8 / (\lambda_4 - \lambda_8)}{\lambda_2 \lambda_6 / (\lambda_2 - \lambda_6)} \frac{e^{-\lambda_8 t} - e^{-\lambda_4 t}}{e^{-\lambda_6 t} (1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_6)t})} \frac{A_2 - F_2}{A_4 - F_4}$$

Cette équation peut être simplifiée en négligeant λ_2 devant λ_6 et en faisant apparaître un développement limité du numérateur. En utilisant en outre les périodes, il vient

$$\frac{N_6}{N_8} = \frac{T_2}{T_4} \frac{1}{T_8} \frac{0,693 t}{1 - e^{-0,693 \frac{t}{T_6}}} \frac{A_2 - F_2}{A_4 - F_4} \quad (2)$$

Pour des valeurs de t ne dépassant pas l'ordre de l'année, le facteur fonctionnel est approximativement T_6 et, à un rapport des nombres d'atomes de l'ordre de 10^{-6} , correspond un rapport amélioré des aires mesurées, de l'ordre de :

$$10^{-6} \frac{T_4 \cdot T_8}{T_2 \cdot T_6} \sim 10^{-1}$$

Remarque : La formule (1) donne la valeur du rapport $\frac{N_6}{N_8}$ obtenu par le procédé direct au moment du comptage.

La formule (2) donne la valeur de ce rapport, donné par le procédé indirect à la date de la purification du plutonium. Il est indispensable de ramener par le calcul les résultats à la même date pour que leur comparaison ait un sens.

L'analyse spectrométrique des deux isotopes de l'uranium est, en outre, toutes choses égales, plus exacte que celle du plutonium : comme l'indique le tableau I la raie α_{57} de l'uranium-232 se trouve à une énergie supérieure de près de 490 KeV à celle de la raie α_0 de l'uranium-234. Entre ces deux raies d'intensités notables, il n'y a pas de raie d'intensité significative. Il faut bien entendu dans ce cas opérer une séparation chimique préalable de l'uranium pour ne pas être gêné par le fond d'énergies dégradées des intenses raies alpha du plutonium-238.

3°/ Expression des erreurs.

En posant $\frac{N_6}{N_8} = R$ l'étude de la répercussion de l'erreur sur R peut être faite théoriquement en partant des relations (1) et (2) et en appliquant la formule classique $\left[\frac{\partial R}{\partial x_i} \right]^2$:

$$\sigma_R^2 = \sum \left(\frac{\partial R}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_{x_i}^2$$

où σ_R^2 et $\sigma_{x_i}^2$ sont les variances des grandeurs en indices et où x_i symbolise les différents paramètres indépendants. Il vient, après un calcul assez élémentaire, respectivement :

$$\left(\frac{\sigma_R}{R} \right)^2 (1) = \left(\frac{\sigma_{T_6}}{T_6} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{T_8}}{T_8} \right)^2 + \frac{\sigma_{A_6}^2 + \sigma_{F_6}^2}{(A_6 - F_6)^2} + \frac{\sigma_{A_8}^2 + \sigma_{F_8}^2}{(A_8 - F_8)^2} \quad (3)$$

$$\left(\frac{\sigma_R}{R} \right)^2 (2) = \left(\frac{\sigma_{T_2}}{T_2} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{T_4}}{T_4} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{T_8}}{T_8} \right)^2 + \frac{\sigma_{A_2}^2 + \sigma_{F_2}^2}{(A_2 - F_2)^2} + \frac{\sigma_{A_4}^2 + \sigma_{F_4}^2}{(A_4 - F_4)^2} + \left[\frac{0,693 \frac{t}{T_6}}{e^{-0,693 \frac{t}{T_6}} - 1} \right]^2 \left(\frac{\sigma_{T_6}}{T_6} \right)^2 + \left[\frac{0,693 \frac{t}{T_6}}{e^{-0,693 \frac{t}{T_6}} - 1} \right]^2 \left(\frac{\sigma_t}{t} \right)^2 \quad (4)$$

Trois catégories de termes interviennent dans ces formules qui sont du type :

$$\left(\frac{\sigma_R}{R}\right)^2 = \tau_T + \tau_S + \tau_t$$

- τ_T se rapporte uniquement aux écarts sur les périodes. Les présents essais n'ont pas d'incidence sur τ_T .

$$\tau_T = \sum \left(\frac{\sigma_T}{T}\right)^2$$

- τ_S se rapporte aux écarts statistiques sur les comptages utiles ou parasites, il est fonction des nombres de détections.

Dans le cas d'une distribution de Poisson asymptotiquement gaussienne des impulsions, les variances sont égales aux moyennes. τ_S s'écrit :

$$\tau_S = \sum \frac{A_i + F_i}{(A_i - F_i)^2}$$

Les termes F_i variant proportionnellement à l'aire des pics qui les créent il faut quand cela est possible les rendre négligeables, ce qui implique des sources sans autoabsorption, l'emploi d'un diaphragme et dans le procédé indirect une bonne décontamination en plutonium-238 [8].

- τ_t uniquement présent dans la deuxième formule, est, entre autres, fonction du temps de croissance de l'uranium et de l'étalement dans le temps des purifications du plutonium et de l'uranium. Des instants fictifs équivalents de réalisation de ces dernières sont concevables. Si faute de les connaître, les temps milieux des durées de traitement sont utilisés à leurs lieux et place une erreur à caractère statistique, σ_t

peut-être introduite. Les deux coefficients fonctionnels contenus dans τ_t décroissent quand le temps τ_t croît. La valeur maximale de τ_t est théoriquement réalisée pour $t = 0$

$$\tau_{t=0} = \frac{1}{T_6^2} \left(\frac{\sigma_{T_6}^2}{6} + \frac{1}{4} \sigma_t^2 \right)$$

III - PARTIE EXPERIMENTALE.

Deux lots de plutonium-238 de provenances différentes sont utilisés dans les essais présentés.

L'un provient de neptunium-237 irradié dans le réacteur Osiris au flux intégré moyen de $4,86 \times 10^{20}$ n.cm⁻².

L'autre provient de neptunium-237 irradié dans le réacteur EL.3 au flux intégré moyen de $5,57 \times 10^{20}$ n.cm⁻².

1°/ Purification du plutonium.

Après dissolution nitrique de la cible, une décontamination du plutonium et du neptunium est effectuée par extraction liquide-liquide à la trilaurylamine [2]. Elle conduit à un plutonium-238 dont la teneur en neptunium est 0,43 %.

2°/ Séparation de l'uranium.

Deux méthodes ont été retenues pour la séparation de l'uranium

du plutonium et du neptunium, l'un fait appel à l'extraction par la trilaurylamine, l'autre à la fixation sur résine anion de l'uranium hexavalent. Elles ont été appliquées sur des échantillons de 1 mg de plutonium.

a) Extraction par solvant.

Le procédé d'extraction par solvant a été décrit par G. Koehly [10]. Chaque cycle comprend :

- l'extraction de l'uranium en solution chlorhydrique 2N contenant 0,1 M de chlorhydrate d'hydrazine (3 ml) par 1,5 ml de TLAHCl 0,64 M dans le mélange volume à volume dodécane-chlorobenzène.
- trois lavages de la solution organique par une solution chlorhydrique de même composition,
- la réextraction de l'uranium par 1,5 ml d'acide nitrique 0,65 N.

Entre chaque cycle l'acide nitrique est éliminé, soit par évaporation à sec, soit par précipitation à l'ammoniaque avec du fer comme entraîneur. Les facteurs de décontamination obtenus sont 10^5 avec deux cycles de séparation et 5×10^5 avec trois cycles. Les rapports correspondants de l'activité du plutonium-238 à celle de l'uranium total, mesurés dans la source, sont 9,5 et 2,4.

b) Echange ionique par résine.

Le procédé par échange ionique [11] est réalisé à l'aide d'une colonne de diamètre 0,8 cm et de hauteur 4 cm de résine Dowex 2 x 8. L'uranium VI est fixé à partir d'une solution chlorhydrique 5N et fluorhydrique 0,3N. Après un lavage de la résine par une solution de même composition

l'uranium est élué par une solution chlorhydrique 0,5N. Le débit des liquides est $0,16 \text{ ml. mn}^{-1}$.

Le facteur de décontamination obtenu est $5,2 \times 10^5$ et le rapport de l'activité du plutonium-238 à celle de l'uranium total, également contenu dans la source, 2,2.

Ces deux méthodes donnent des résultats comparables, cependant la seconde est plus rapide que la première. Elles fournissent une excellente décontamination en neptunium. Le facteur de décontamination est $2,5 \times 10^2$ pour un cycle d'extraction à la TLA et le coefficient limite de partage $\frac{(U(VI))}{(Np(IV))}$ est 10^3 pour la séparation par résine.

3°/ Préparation des sources.

a) Sources de plutonium.

Le plutonium est électro-déposé sur cathode de platine poli en milieu isopropanol ; la tension appliquée entre les électrodes est 600 V $\overline{12}$. Dans ces conditions la densité de courant est 6 mA.cm^{-2} . La solution est agitée par une anode de platine tournante et la température maintenue à environ 40°C par une circulation d'eau dans un serpentin. Le plutonium, produisant $2,5 \times 10^5$ désintégrations α par minutes, est déposé quantitativement en une demi-heure.

b) Sources d'uranium.

L'uranium provenant des séparations chimiques précédentes est

électro-déposé sur cathode tournante en acier inoxydable poli en milieu NaF 0,03 M à pH ≈ 10 , la densité de courant étant 1 mA.cm^{-2} $\overline{8}$ $\overline{13}$. L'uranium est déposé quantitativement en trois heures.

4°/ Spectrométrie α :

a) Appareillage.

La chaîne de spectrométrie α utilisée a déjà été décrite dans un précédent article $\overline{14}$. Les deux détecteurs à barrière de surface employés successivement ont une surface de 25 mm^2 . Le schéma du montage est reproduit sur la figure 2.

Le premier, du type F 1308 BPYA, fabriqué par la Radiotechnique-Coprim est neuf, le second du type SL-5-16-5, fabriqué par Quartz et Silice a déjà servi. Des diaphragmes de 7 mm^2 et de 25 mm^2 leur sont respectivement associés pour effectuer les mesures.

b) Spectres de plutonium.

Le détecteur F 1308 BPYA est utilisé dans cet essai. L'étalonnage en énergie est réalisé à l'aide d'une source triple ^{233}U - ^{239}Pu - ^{241}Am dont les raies principales sont respectivement à 4,8244, 5,1557 et 5,4860 MeV $\overline{15}$. Le mouvement propre compté entre les énergies 4,7 et 5,8 MeV est de 7 coups par 20 heures évalué dans ce temps.

Les spectres de plutonium sont comptés pendant trois jours en moyenne. Le plutonium-238 est grandement prépondérant, le plutonium-236 apparaît avec une faible statistique. Le dépouillement analytique est fait

par la méthode de Gaeta [16]. La figure 2 représente un spectre de ce type ainsi analysé.

La petite déformation située à droite au pied de la raie α_0 du plutonium-238 représente un phénomène parasite : l'empilement d'impulsions [6] [7].

c) Spectres d'uranium.

Le détecteur SL 5-16-5 est utilisé dans ce cas. L'étalonnage est réalisé de la même façon que précédemment. Il n'est pas tenu compte du mouvement propre car la durée moyenne des mesures est d'une heure.

Les raies des différents isotopes présents de l'uranium sont parfaitement résolues. L'analyse quantitative peut-être faite par simple intégration des pics obtenus. La figure 3 représente un spectre de ce type.

IV - RESULTATS ET DISCUSSION.

1°/ Résultats.

Les résultats obtenus pour les deux lots de plutonium analysés sont consignés dans le tableau II en ce qui concerne le procédé direct et dans le tableau III en ce qui concerne le procédé indirect.

2°/ Discussion.

Pour juger de la méthode dans les deux procédés il est utile d'analyser les causes théoriques de déviation des résultats et d'essayer quand cela est possible d'estimer leurs effets.

a) Correction relative aux nucléides résiduels.

- dans le procédé direct plusieurs émetteurs approximativement de mêmes énergies que le plutonium-236 peuvent contribuer au comptage dans ses pics. Ces émetteurs peuvent être estimés par leurs pics de hautes énergies [6]. La purification récente du plutonium utilisé dans les présents essais n'a pas permis de les déceler,

- dans le procédé indirect un résidu d'uranium-234 provenant de l'uranium naturel utilisé pour produire le neptunium-cible pourrait être présent. La spectrométrie α n'ayant pas prouvé la présence d'uranium-238 dont le pic est d'importance relative voisine de celle du pic de l'uranium-234, il est justifié de négliger l'isotope 234 dû à ce processus. S'il en était autrement l'aire A_4 de la formule (2) serait à remplacer par

$$A_4' = A_4 \frac{21,97 t}{21,97 t + C'}$$

où C' est le résidu d'uranium-234 en atomes par 10^6 atomes de plutonium-238 et où 21,97 est le nombre d'atomes d'uranium-234 produits par jour par 10^6 atomes de plutonium-238. Un résidu d'uranium provenant de la décroissance du plutonium avant la date de sa purification peut fausser aussi les résultats. Son effet est moins sensible que dans le cas précédent car :

- . le résidu est une aliquote de l'uranium formé,
- . si une linéarisation des fonctions d'évolution après purification était licite, le rapport des nombres d'atomes des isotopes serait à tout instant maintenu à ce qu'il est dans le résidu. Du fait de la moyenne période du plutonium-236, cette condition n'est pas entièrement réalisée mais l'effet de la non-linéarité peut tout de même être négligé.

- dans le procédé indirect les raies α du neptunium-237 et celles de l'uranium-234 sont mal résolues. Il est prudent de considérer la correction qui peut-être nécessaire. De façon analogue à la précédente, à l'aire A_4 figurant en formule (2), il faut substituer l'aire A_4'' donnée par :

$$A_4'' = A_4 \frac{21,97 t}{21,97 t + 0,103 C''}$$

où C'' est le résidu de neptunium-237 en atomes par million d'atomes de plutonium-238 et où la constante 0,103, nombre d'atomes d'uranium-234 équivalent en activité parasite à un atome de neptunium-237 s'obtient en multipliant le rapport de l'activité spécifique du neptunium-237 à celle de l'uranium-234 par 0,88, fraction du pic α du neptunium-237 qui recouvre le spectre de l'uranium-234.

Dans les présents essais, le facteur de décontamination en neptunium, dans le cas le plus défavorable (TIA, 2 cycles), supérieur à 250, permet d'avoir une contamination $C'' \approx \frac{0,43}{250}$ soit 20 atomes de neptunium-237 par million d'atomes de plutonium-238.

La correction, inférieure à 1 % au bout de 10 jours peut être négligée dans le cas actuel.

b) Intervalle de temps nécessaire entre la purification et l'analyse

(procédé indirect)

L'activité de l'uranium-234 produit en un jour par masse de 1 mg de plutonium-238 est de 295 d p m. Or l'activité spécifique du plutonium-238 est de $3,85 \times 10^{10}$ d p m par mg. En admettant un facteur de séparation de l'ordre de 10^6 , facteur obtenu par quatre cycles d'extraction ou par une colonne légèrement plus efficace que celle utilisée, il faut un temps inférieur à 10 jours pour que le rapport des aires des pics $\frac{A_8}{A_4} = 13$, valeur permettant l'analyse du spectre.

Ce temps a de l'importance dans le cas d'un plutonium impur, nécessitant deux purifications séparées par un temps de croissance.

c) Effets dus au mouvement propre et à l'empilement d'impulsions

(procédé direct)

Dans le procédé direct l'aire du pic du plutonium-236 étant petite, relativement à celle du pic du plutonium-238, la prise en compte d'un grand nombre d'événements dans le second pic cité est nécessaire pour que la précision statistique du comptage constituant le premier soit acceptable.

Ceci peut être obtenu de deux façons :

- en adoptant un long temps de comptage,
- en utilisant des sources suffisamment actives.

Dans le premier cas, d'une part la dérive de gain et de zéro de la chaîne peuvent donner lieu à des pertes de résolution, d'autre part la soustraction nécessaire du mouvement propre entraîne une erreur considérable sur le pic du plutonium-236.

Dans le second cas, la forte activité produit un empilement d'impulsions $\sqrt{15}$ dont la correction est difficile et par là conduit à des résultats peu reproductibles.

Le procédé indirect ne présente aucun de ces inconvénients les aires des pics impliqués étant du même ordre de grandeur pour les teneurs considérées en plutonium-236.

3°/ Calcul des erreurs.

Le calcul des variances des mesures dans les procédés direct et indirect est effectué à l'aide des formules (3) et (4) respectivement.

L'erreur est évaluée par les écarts-types, racines carrées des variances précédentes. Les écarts-types des périodes sont donnés au tableau I. L'écart σ_t est pris forfaitairement égal à 10 jours, moitié du temps utilisé pour effectuer la purification.

Tous les écarts-type reportés dans les tableaux de résultats II et III ont leur calcul résumé dans le tableau IV.

V - C O N C L U S I O N .

Le procédé direct est plus rapide et la manipulation qui lui correspond est plus facile mais les résultats qu'il donne sont peu reproductibles à cause des empilements d'impulsions, du bruit de fond et des dérives.

Le procédé indirect comporte une manipulation plus complexe et fournit des résultats très reproductibles. En opérant avec un plutonium bien purifié à une date connue, ce qui est réalisé dans les essais présentés, ce deuxième procédé devient très compétitif en ce qui concerne la rapidité. Ce n'est pas le cas si le plutonium est impur. Une première purification est alors nécessaire et le temps de croissance de l'uranium doit être supérieur à 10 jours avant d'en effectuer la séparation et le comptage.

Le tableau comparatif V donne les moyennes des résultats obtenus par les deux méthodes sur les deux lots de plutonium analysés et les écarts types de ces moyennes.

La sensibilité recherchée dans la mesure de la teneur du plutonium-238 en isotope-236 est effectivement obtenue puisque la sensibilité trouvée dans les présents essais est de 0,4 atome par million d'atomes et

qu'en utilisant quatre cycles d'extraction la valeur de 0,1 atome par million d'atomes pourrait être atteinte.

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

- [1] G.M. MATLACK et C.F. METZ
Radiation characteristics of plutonium-238
Rapport américain LA-3696, UC-41 Health and Safety TIF-4500, 1967
- [2] R. BERGER, G. KOEHLI et R. SONTAG
Traitement chimique de neptunium irradié
(In : Rapport semestriel du Département de Chimie n° 5 - décembre 1967 - mai 1968) - Rapport français CEA N-1044, 1968 pp. 283-289
- [3] D.H. STODDARD et E.L. ALBENESIUS
Radiation properties of Pu-238 produced for isotopic power generators
Rapport américain DP-984 (TID - 4500, 3rd Ed.) 1965
- [4] G.T. SEABORG
The actinides elements
New-York, Mc Graw Hill Book Company, Inc. 1954, Chapitre 7, National Nuclear Energy Series, Div. IV. p. 189
- [5] M.LACEÑA, R. POTTIER et R. BERGER
Dosage du ²³⁶Pu dans le ²³⁸Pu
(In : Rapport semestriel du Département de Chimie n° 5, Décembre 1967 - mai 1968) - Rapport français CEA-N-1044 (1968) pp. 325-380
- [6] M.L. CURTIS
Determination of parts-per-million quantities of plutonium-236 in plutonium-238 by alpha pulse height analysis -
Analytical chemistry vol. 40, n° 8 - july 1968 - pp. 1352-1354
- [7] W.H. SMITH et alii,
Determination of parts-per-million quantities of plutonium-236 in plutonium-238
Rapport américain MLM-1486 (TID-4500, UC-4 chemistry) 1968
- [8] M.L. ACEÑA BARRENECHEA
Aplicación de los detectores de barrera de silicio a la determinación ...
Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química
Série A - vol. 61 (A) n° 1-2 janvier-février 1965, pp. 13-32
- [9] A. ROSENGARD
Cours de statistique appliquée
Paris, Presses Universitaires de France, 1966.

- [10] G. KOEHLI
Préparation d'uranium-237
(In : Rapport semestriel du Département de Chimie - Juin 1966 - Novembre 1966)
Rapport français CEA-N-816, 1967 pp. 361-366
- [11] B. TREMILLON
Les séparations par les résines échangeuses d'ions
Paris, Gauttier-Villars, 1965 p. 372
- [12] N. GETOFF et H. BILDSTEIN
A rapid method for the electrodeposition of plutonium -
Nuclear Instruments and Methods 36, 1965 pp. 173-175
- [13] R. GAETA et F. MANERO
Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química
Série A - vol. 60 (A) n° 45 - Décembre 1964
- [14] G. GARCIA et R. POTTIER
Mise en service de chaînes électroniques pour analyses spectrométriques α et γ
(In : Rapport semestriel du Département de Chimie n° 5, Décembre 1967 - mai 1968) : Rapport français CEA-N-1044, 1968 pp. 365-372
- [15] J.C. POST
Table of α -emitting nuclides according to α -energy
Actinides Reviews 1, 1967 pp. 55-69
- [16] R. GAETA
Esquema de desintegración del U-235 -
Rapport espagnol J.E.N. 159 - DF/I 49, 1965
- [17] D.C. HOFFMAN et alii
Half-life of ²³⁶Pu
Journal Inorganic Nuclear Chemistry vol. 1, 1957 p. 143
- [18] D.C. HOFFMAN et alii
Half-life of ²³⁸Pu
Journal Inorganic Nuclear Chemistry vol. 5, 1957 p. 6
- [19] J.M. CHILTON et alii
A redetermination of the half life of uranium-232
Journal Inorganic Nuclear Chemistry vol. 26, 1964 p. 395
- [20] P.H. WHITE et alii
A remeasurement of the half life of ²³⁵U
Journal of Nuclear Energy (parts A/B) vol. 19, 1965. pp. 33-35

T A B L E A U - I -

Caractéristiques des nucléides étudiés

Nucléide	Energies et intensités des raies α les plus importantes (MeV)	Période de désintégration en années.
	$\sqrt{12}$	
^{236}Pu	5,767 (68,9 %) ; 5,720 (30,9 %) ; 5,614 (0,2 %)	2,851 \pm 0,008 $\sqrt{17}$
^{238}Pu	5,4988 (71 %) ; 5,4559 (29 %) ; 5,358 (0,1 %)	86,41 \pm 0,3 $\sqrt{18}$
^{232}U	5,3202 (68,6 %) ; 5,2633 (31,2 %) ; 5,1368 (0,3 %)	71,7 \pm 0,9 $\sqrt{19}$
^{234}U	4,7733 (72,5 %) ; 4,722 (27,5 %) ; 4,601 (0,4 %)	(2,47 \pm 0,03) $\cdot 10^5$ $\sqrt{20}$

T A B L E A U - II -

Résultats : méthode directe

N° d'analyse	Temps ($t_A - t$) (jours) entre purification et analyse	Impulsions dans les pics		^{236}Pu , atomes par 10^6 atomes de ^{238}Pu	
		^{238}Pu ($A_8 - F_8$)	^{236}Pu ($A_6 - F_6$)	t_A	t
1 P 01	232	$7,083 \cdot 10^6$	63	$0,29 \pm 0,037$	$0,34 \pm 0,043$
2 P 02	132	$1,785 \cdot 10^6$	135	$2,49 \pm 0,21$	$2,72 \pm 0,23$

T A B L E A U - III -

Résultats : méthode indirecte

N° d'analyse	temps (t _A -t) (jours) entre purification et analyse	Fond		Impulsions dans les pics		236Pu, atomes par 10 ⁶ atomes de 238Pu		Méthode de séparation U/Pu
		F ₄	F ₂	234U (A ₄ -F ₄)	232U (A ₂ -F ₂)	t	t _A	
1 u 40	235	50	203	3470	145	0,43 ± 0,07	0,36 ± 0,059	échange d'ions
1 u 41	244	68	141	2860	120	0,43 ± 0,072	0,36 ± 0,06	" "
1 u 42	244	40	117	1871	78	0,43 ± 0,098	0,36 ± 0,082	" "
1 u 43	244	88	402	3892	148	0,39 ± 0,081	0,33 ± 0,069	" "
2 u 10	102	0	0	386	121	3,10 ± 0,33	2,88 ± 0,30	extraction TLA (3 cycles)
2 u 20	116	156	708	1598	472	2,93 ± 0,29	2,71 ± 0,26	id. (2 cycles)
2 u 30	124	0	0	2024	597	2,93 ± 0,15	2,69 ± 0,13	échange d'ions
2 u 31	124	0	0	1079	317	2,92 ± 0,18	2,68 ± 0,17	" "

T A B L E A U - IV -

Erreurs calculées

N° d'analyse	τ_T	τ_S	τ_t	$\left(\frac{\sigma_R}{R}\right)^2$	$\frac{\sigma_R}{R} \times 100$	σ_t	σ_{t_A}
1 P 01	1,99.10 ⁻⁵	1,59.10 ⁻²	-	1,6.10 ⁻²	12,6	0,043	0,036
2 P 02	1,99.10 ⁻⁵	7,91.10 ⁻³	-	7,43.10 ⁻³	8,62	0,23	0,21
1 u 10	3,17.10 ⁻⁴	2,65.10 ⁻²	1,72.10 ⁻⁵	2,65.10 ⁻²	16,3	0,070	0,059
1 u 41	3,17.10 ⁻⁴	2,82.10 ⁻²	1,72.10 ⁻⁵	2,82.10 ⁻²	16,8	0,072	0,060
1 u 42	3,17.10 ⁻⁴	5,18.10 ⁻²	1,72.10 ⁻⁵	5,18.10 ⁻²	22,8	0,098	0,082
1 u 43	3,17.10 ⁻⁴	4,35.10 ⁻²	1,72.10 ⁻⁵	4,35.10 ⁻²	20,85	0,081	0,069
2 u 10	3,17.10 ⁻⁴	10,85.10 ⁻³	1,81.10 ⁻⁵	1,12.10 ⁻²	10,58	0,33	0,30
2 u 20	3,17.10 ⁻⁴	9,22.10 ⁻³	1,82.10 ⁻⁵	9,54.10 ⁻³	9,77	0,29	0,26
2 u 30	3,17.10 ⁻⁴	2,17.10 ⁻³	1,82.10 ⁻⁵	2,49.10 ⁻³	4,99	0,15	0,13
2 u 31	3,17.10 ⁻⁴	4,08.10 ⁻³	1,82.10 ⁻⁵	4,40.10 ⁻³	6,63	0,18	0,17

T A B L E A U - V -

Résultats obtenus par les deux méthodes : directe et indirecte

Pu analysé	Méthode utilisée	^{236}Pu atomes par 10^6 atomes de ^{238}Pu	
		t	t _A
lot 1	directe	0,34 ± 0,043	0,29 ± 0,036
lot 1	indirecte	0,42 ± 0,04	0,35 ± 0,034
lot 2	directe	2,72 ± 0,23	2,49 ± 0,21
lot 2	indirecte	2,97 ± 0,12	2,74 ± 0,11

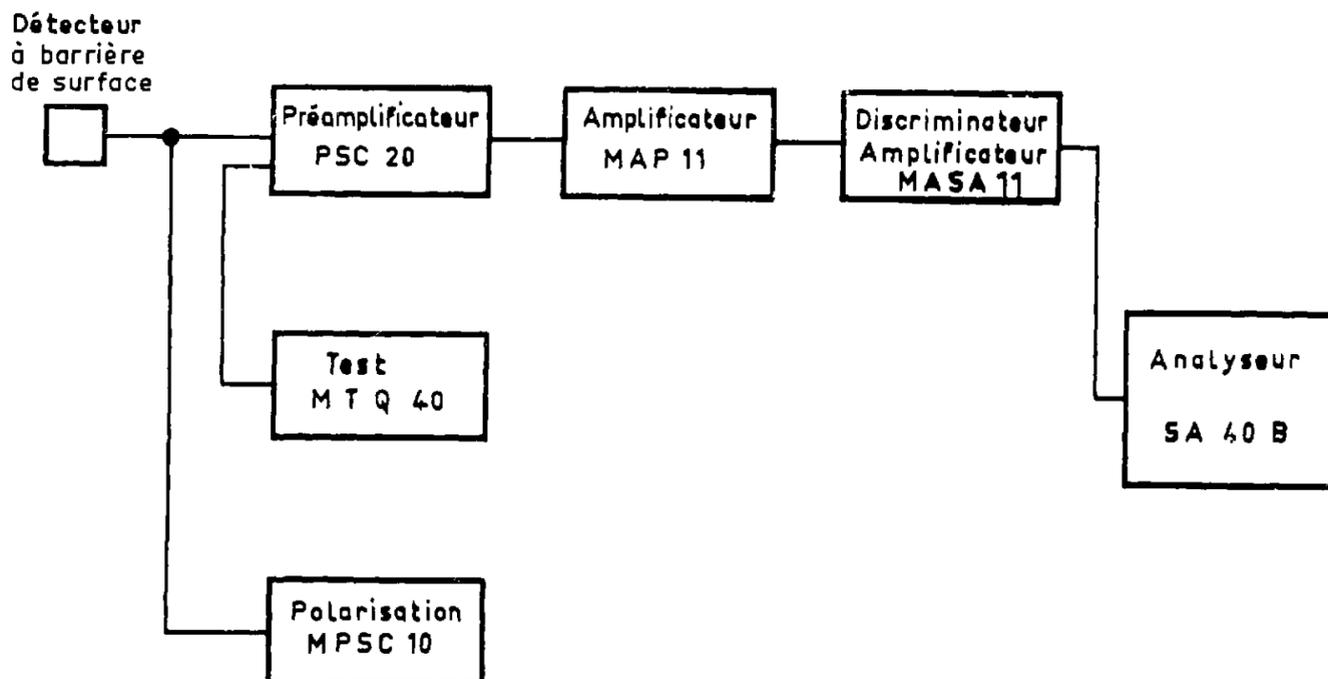


Fig. 1... Chaîne de spectrométrie α

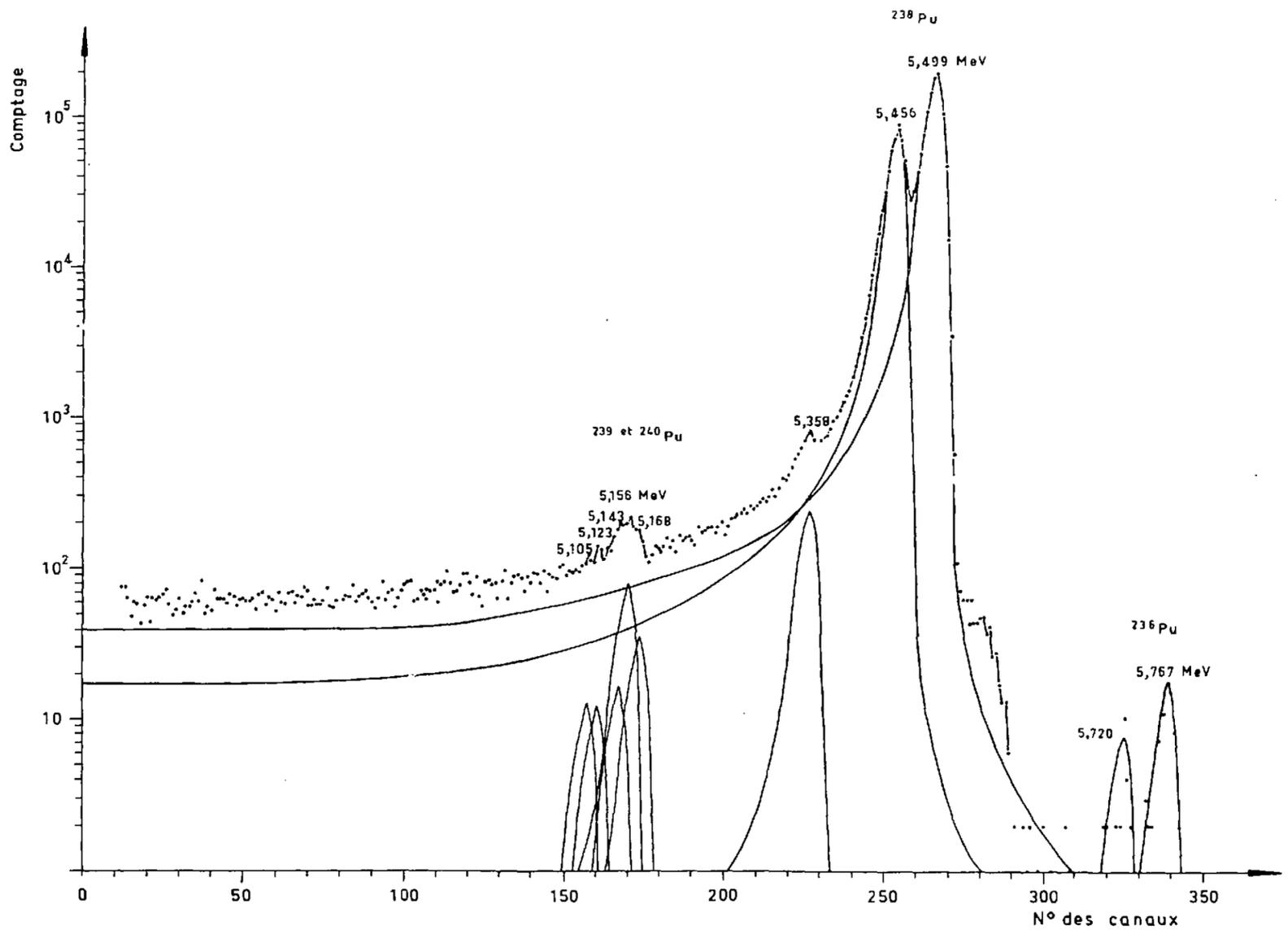


Fig.2 - Spectre du plutonium provenant d'Osiris

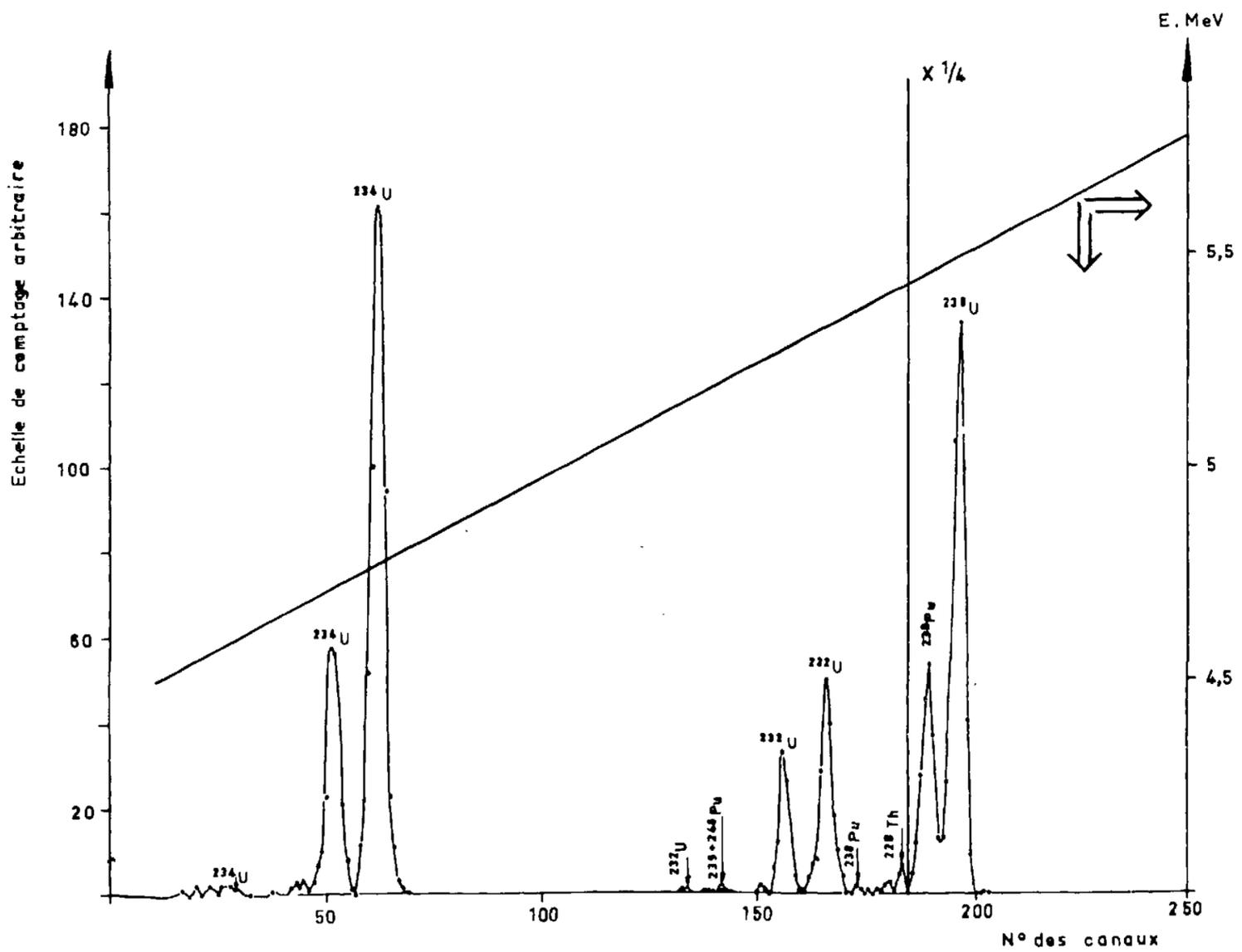


Fig.3 - Spectre de l'uranium extrait par résine échangeuse d'ions

FIN