

CEA-R 3337 - CHAUSSY Louis, BOYER Robert

ANALYSE ISOTOPIQUE DE L'HEXAFLUORURE D'URANIUM  
FORTEMENT ENRICHI EN U 235

Sommaire. - L'analyse isotopique de l'uranium sous forme d'hexafluorure, par spectrométrie de masse, fournit des résultats bruts entachés d'inexactitude.

Une méthode d'interpolation linéaire entre deux étalons permet de corriger cette inexactitude, tant que les concentrations isotopiques sont inférieures à 10 pour cent en U 235 environ. Au-dessus de cette valeur, la formule d'interpolation surestime les résultats, notamment si l'enrichissement des échantillons analysés par rapport aux étalons est supérieur à 1,3.

On propose une formule de correction de l'équation d'interpolation qui étend son domaine d'application jusqu'à des

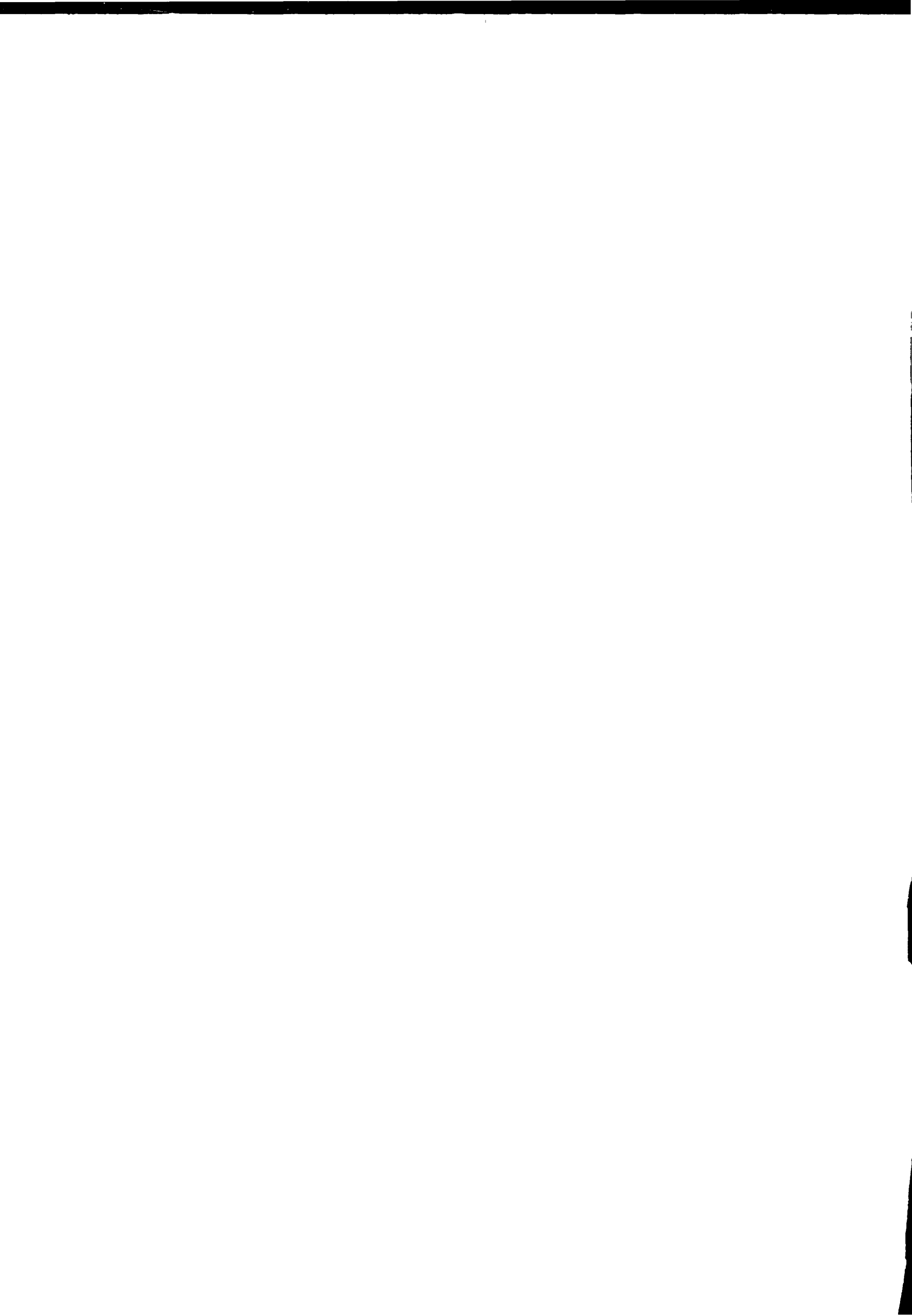
CEA-R 3337 - CHAUSSY Louis, BOYER Robert

ISOTOPIC ANALYSIS OF URANIUM HEXAFLUORIDE  
HIGHLY ENRICHED IN U-235

Summary. - Isotopic analysis of uranium in the form of the hexafluoride by mass-spectrometry gives gross results which are not very accurate.

Using a linear interpolation method applied to two standards it is possible to correct for this inaccuracy as long as the isotopic concentrations are less than about 10 per cent in U-235. Above this level, the interpolations formula overestimates the results, especially if the enrichment of the analyzed samples is higher than 1.3 with respect to the standards.

A formula is proposed for correcting the interpolation



valeurs élevées d'enrichissement ( $\simeq 2$ ) et de concentration.

On montre expérimentalement que par cette correction, les résultats atteignent, à la précision des mesures, une exactitude qui ne dépend pratiquement plus que de celles des étalons.

1968 54 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

values of the enrichment ( $\simeq 2$ ) and of the concentration.

It is shown that by using this correction the results obtained have an accuracy which depends practically only on that of the standards, taking into account the dispersion in the measurements.

1968 54 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France



MIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

**ANALYSE ISOTOPIQUE  
DE L'HEXAFLUORURE D'URANIUM  
FORTEMENT ENRICHIS EN U 235**

*par*

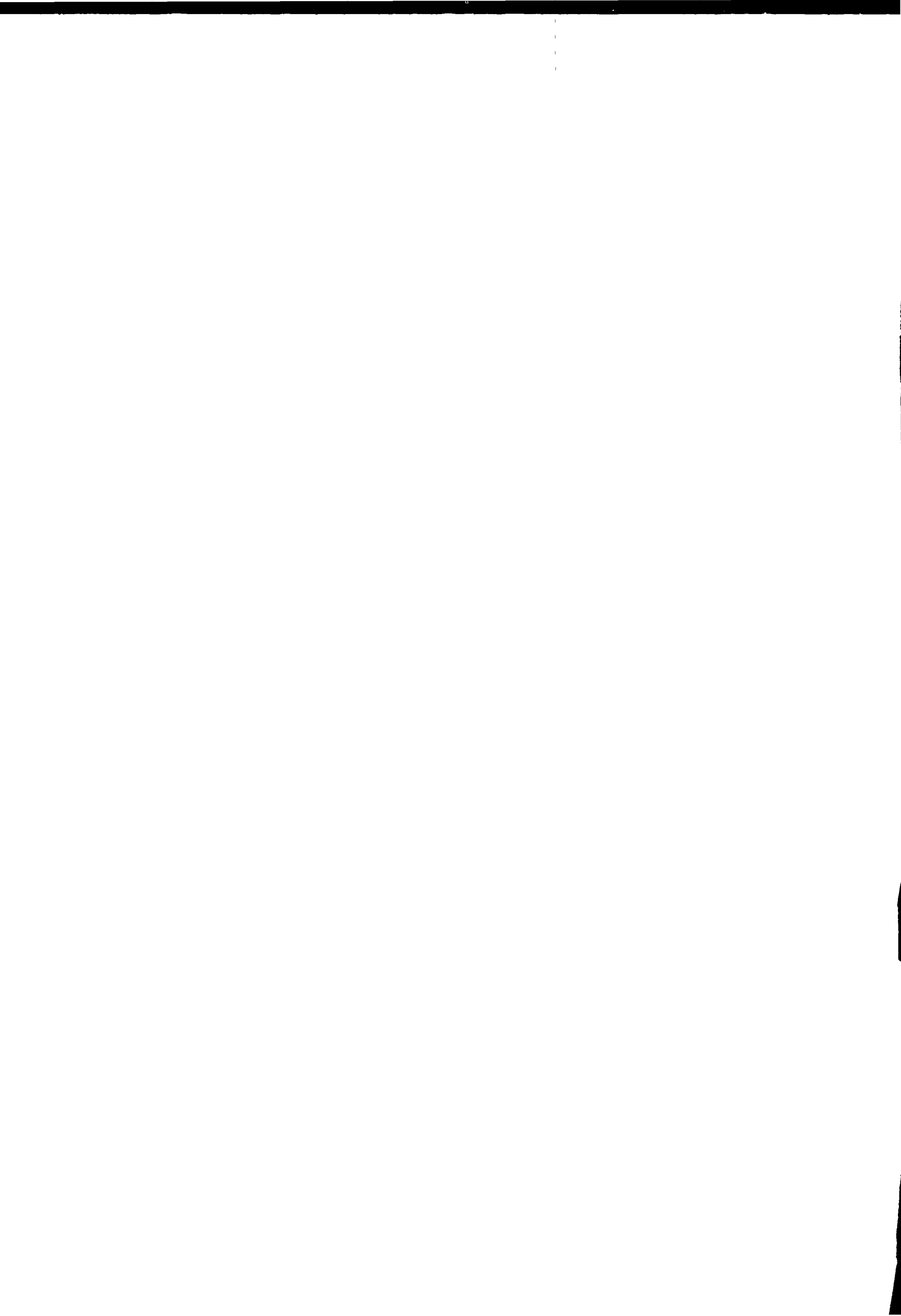
*Louis CHAUSSY, Robert BOYER*

DIRECTION DES PRODUCTIONS

Centre de Pierrelatte

**Rapport CEA - R - 3337**

**8 SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A**



A partir de 1968, les rapports CEA sont classés selon les catégories qui figurent dans le plan de classification ci-dessous et peuvent être obtenus soit en collections complètes, soit en collections partielles d'après ces catégories.

Ceux de nos correspondants qui reçoivent systématiquement nos rapports à titre d'échange, et qui sont intéressés par cette diffusion sélective, sont priés de se reporter à la lettre circulaire CENS/DOC/67/4690 du 20 décembre 1967 que nous leur avons adressée, et qui précise les conditions de diffusion.

A cette occasion nous rappelons que les rapports CEA sont également vendus au numéro par la Direction de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, Paris 7e.

### PLAN DE CLASSIFICATION

- |   |   |
|---|---|
| 1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ISOTOPES ET DES RAYONNEMENTS  | 8. PHYSIQUE   |
|   | 8.1 Accélérateurs   |
|   | 8.2 Electricité, électronique, détection des rayonnements             |
|   | 8.3 Physique des plasmas  |
|   | 8.4 Physique des états condensés de la matière                        |
|   | 8.5 Physique corpusculaire à haute énergie                            |
|   | 8.6 Physique nucléaire  |
|   | 8.7 Electronique quantique, lasers                                    |
| 2. BIOLOGIE ET MEDECINE   |   |
| 2.1 Biologie générale   |   |
| 2.2 Indicateurs nucléaires en biologie                          |   |
| 2.3 Médecine du travail   |   |
| 2.4 Radiobiologie et Radioagronomie                             |   |
| 2.5 Utilisation des techniques nucléaires en médecine           |   |
| 3. CHIMIE   | 9. PHYSIQUE THEORIQUE ET MATHEMATIQUES                                |
| 3.1 Chimie générale   |   |
| 3.2 Chimie analytique   |   |
| 3.3 Procédés de séparation                                      |   |
| 3.4 Radiochimie   |   |
| 4. ETUDES DU DOMAINE DE L'ESPACE                                | 10. PROTECTION ET CONTROLE DES RAYONNEMENTS. TRAITEMENT DES EFFLUENTS |
|   | 10.1 Protection sanitaire   |
|   | 10.2 Contrôle des rayonnements  |
|   | 10.3 Traitement des effluents   |
| 5. GEOPHYSIQUE, GEOLOGIE, MINERALOGIE ET METEOROLOGIE           | 11. SEPARATION DES ISOTOPES   |
| 6. METAUX, CERAMIQUES ET AUTRES MATERIAUX                       | 12. TECHNIQUES  |
| 6.1 Fabrication, propriétés et structure des matériaux          | 12.1 Mécanique des fluides - Techniques du vide                       |
| 6.2 Effets des rayonnements sur les matériaux                   | 12.2 Techniques des températures extrêmes                             |
| 6.3 Corrosion   | 12.3 Mécanique et outillage   |
| 7. NEUTRONIQUE, PHYSIQUE ET TECHNOLOGIE DES REACTEURS           | 13. UTILISATION ET DEVELOPPEMENT DE L'ENERGIE ATOMIQUE                |
| 7.1 Neutronique et physique des réacteurs                       | 13.1 Centres d'études nucléaires, laboratoires et usines              |
| 7.2 Refroidissement, protection, contrôle et sécurité           | 13.2 Etudes économiques, programme                                    |
| 7.3 Matériaux de structure et éléments classiques des réacteurs | 13.3 Divers (documentation, administration, législation, etc...)      |

*Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIème.*

*The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIème.*

- Rapport CEA-R-3337 -

Centre de Pierrelatte  
Services de Production  
Service Laboratoire  
Section Analyse Isotopique

ANALYSE ISOTOPIQUE DE L'HEXAFLUORURE D'URANIUM  
FORTEMENT ENRICHIS EN U 235

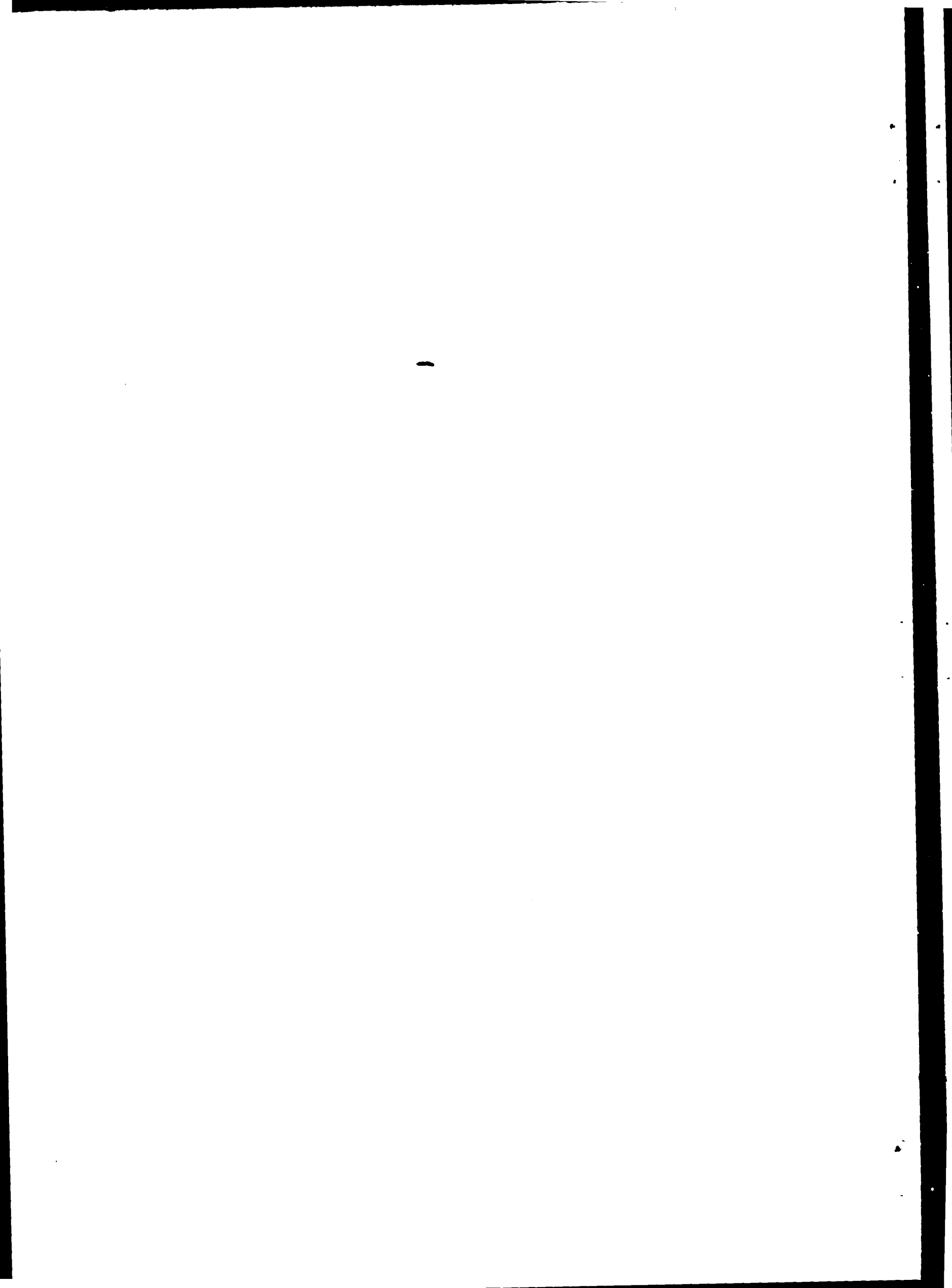
par

Louis CHAUSSY, Robert BOYER

Rapport R.T. n° 67/06, octobre 1967

- Mars 1968 -



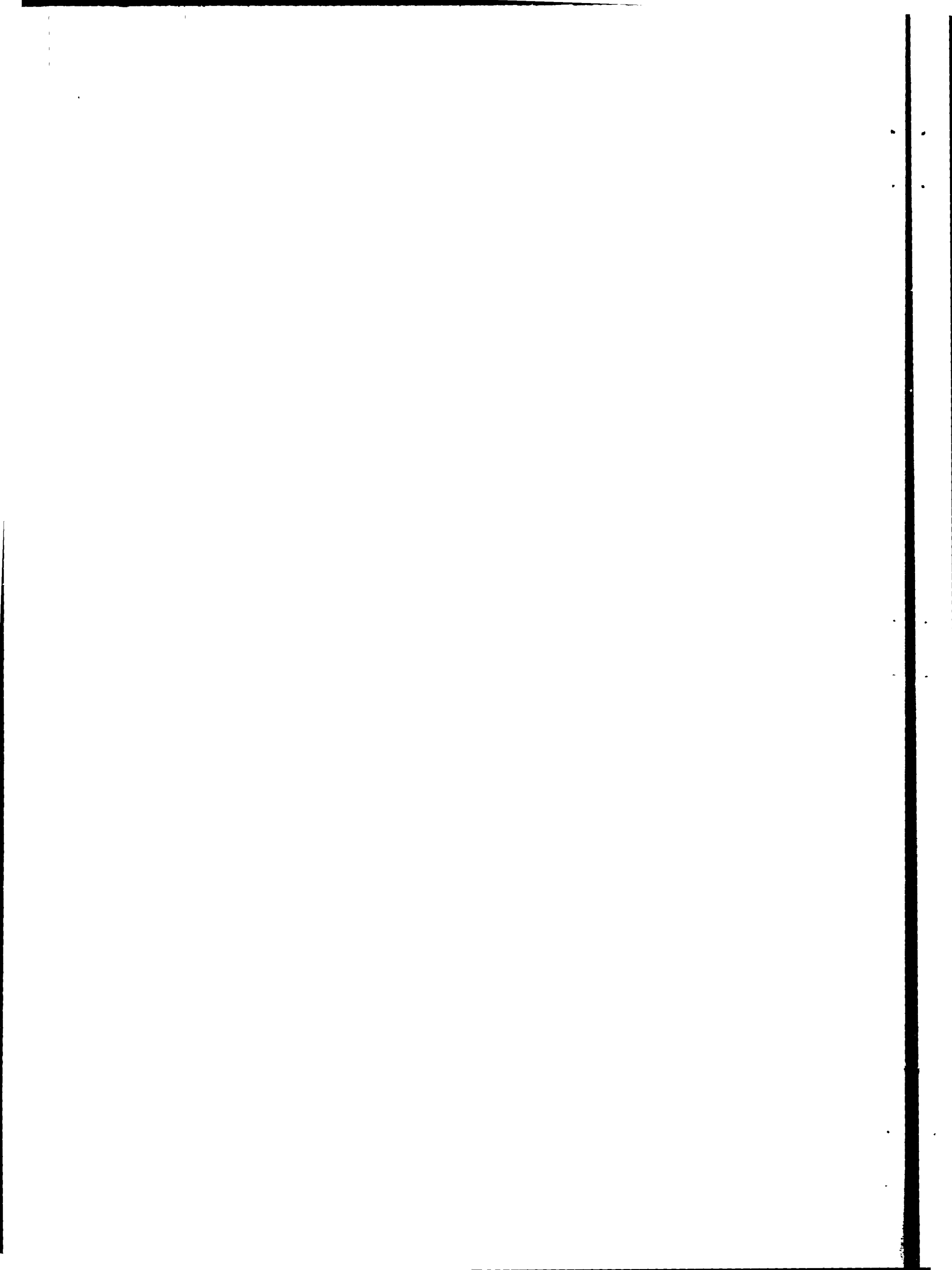


## S O M M A I R E

---

- I INTRODUCTION
  - II MODELE MATHEMATIQUE
  - III SIMULATION
  - IV RESULTATS DE LA SIMULATION
  - V RECHERCHE D'UNE FORMULE DE CORRECTION
  - VI CONTROLE EXPERIMENTAL DE LA FORMULE DE CORRECTION
  - VII EVOLUTION DU COEFFICIENT DE MEMOIRE M
  - VIII CONCLUSION
- 
- ANNEXE I  
Démonstration du domaine de validité de la formule d'interpolation linéaire.
  - ANNEXE II  
Modèle de MM. SMITH, SHIELDS et TABOR "An interpolative method of assaying  $UF_6$  with the isotopic mass spectrometry".

---



## I - INTRODUCTION

L'analyse isotopique, par spectrométrie de masse, de l'Uranium sous forme d'hexafluorure, est une méthode analytique de haute précision, mais dont les résultats bruts sont entachés d'inexactitude.

Cette inexactitude des résultats bruts résulte de phénomènes complexes, connus sous le nom d'"Effet de mémoire" dont la nature essentielle est liée à des échanges isotopiques dans la source d'ions du spectromètre.

On peut, vis-à-vis de ces difficultés, prendre l'une des deux positions suivantes :

- soit étudier en détail la physique de ces phénomènes de façon à trouver des solutions technologiques qui réduisent ces effets,
- soit établir un modèle mathématique représentant aussi bien que possible les effets globaux et construire des formules de corrections des résultats bruts. Ces formules de corrections ne sont alors utilisables que dans des conditions expérimentales de mesure bien définies, qui constituent le "protocole analytique".

SMITH, SHIELDS et TABOR ont proposé une méthode d'interpolation linéaire entre deux étalons connue sous le nom de "méthode du double standard". Cette méthode très généralement adoptée conduit à une formule de correction satisfaisante, tant que les échantillons d'hexafluorure analysés sont faiblement enrichis en  $^{235}\text{U}$  (ou  $^{238}\text{U}$ ) et que l'enrichissement relatif des étalons utilisés est petit ( $< 1,3$ ).

Par contre, lorsque la concentration en U 235 devient importante (c'est-à-dire lorsqu'on ne peut plus confondre rapport isotopique et concentration), la formule d'interpolation linéaire conduit à une surestimation systématique de la valeur ainsi corrigée et ceci, d'autant plus, que l'enrichissement relatif des étalons est élevé.

On ne doit pas s'étonner de ce fait, car la méthode d'interpolation ne constitue pas un modèle mathématique des phénomènes physiques réels, mais simplement une méthode d'approximation.

L'élaboration d'un modèle a été entreprise mais n'a pu être testée avec une sécurité suffisante ; on a montré cependant, que ce modèle "dynamique" permettait de retrouver la formule d'interpolation comme cas particulier.

En conséquence, une nouvelle position d'approximation a été adoptée, à savoir : peut-on trouver une correction simple de la formule d'interpolation linéaire dans les domaines de concentrations où elle cesse d'être applicable vis-à-vis de l'exactitude.

Cette correction devra garantir une précision satisfaisante aux concentrations élevées en  $^{235}\text{U}$  et permettre d'effectuer des mesures avec un enrichissement relatif des étalons de l'ordre de 1,3 à 1,7.

## II - MODELE MATHEMATIQUE

Le modèle utilisé pour atteindre l'objectif fixé est celui établi par Monsieur R. BIR. C'est un modèle statique considérant seulement les effets globaux macroscopiques, indépendamment du temps.

Si C est la concentration isotopique vraie en  $^{235}\text{U}$  d'un échantillon, le spectromètre "voit" une concentration c' telle que :

$$c' = (1 - m) C + mP \quad (1)$$

ou m est un coefficient représentant la fraction du nombre de molécules du gaz qui s'est mélangé aux dépôts solides,  
P la concentration en  $^{235}\text{U}$  de ces dépôts "perturbants".

D'autre part, le modèle suppose que la concentration P de ce produit perturbant évolue à chaque introduction.

Si  $P_0$  est sa valeur initiale avant d'introduire la concentration  $C$  dans le spectromètre, à la fin de cette introduction,  $P_0$  aura pris la valeur :

$$P = K P_0 + (1 - K) C \quad (2)$$

ou  $K$  est un autre coefficient de mémoire,  $1 - K$  représentant la proportion du mélange de  $C$  dans  $P_0$ .

Lors de la séquence A, X, B, B, X, A d'une analyse en "double standard" d'un échantillon de concentration  $C_X$  par rapport à deux étalons de concentration  $C_A$  et  $C_B$ , on pourra écrire :

- à la première introduction A :

$$\begin{cases} C'_{1A} & = (1 - m) C_A + m P_1 \\ P_1 & = K P_0 + (1 - K) C_A \end{cases} \quad (3)$$

- à la première introduction X :

$$\begin{cases} C'_{1X} & = (1 - m) C_X + m P_2 \\ P_2 & = K P_1 + (1 - K) C_X \end{cases}$$

- à la première introduction B :

$$\begin{cases} C'_{1B} & = (1 - m) C_B + m P_3 \\ P_3 & = K P_2 + (1 - K) C_B \end{cases}$$

Puis au cours des deuxièmes introductions

$$\begin{cases} C'_{2B} & = (1 - m) C_B + m P_4 \\ P_4 & = K P_3 + (1 - K) C_B \end{cases}$$

$$\begin{cases} C'_{2X} & = (1 - m) C_X + m P_5 \\ P_5 & = K P_4 + (1 - K) C_X \end{cases}$$

et enfin,

$$( C'_{2A} = (1 - m) C_A + m P_6$$

$$( P_6 = K P_5 + (1 - K) C_A$$

On constate que dans ce système qui se ramène aisément à six équations, on ne connaît en fait que  $C_A$  et  $C_B$ .

Les  $C'_i$  ne sont pas accessibles directement car le spectromètre ne fournit qu'une valeur proportionnelle au rapport isotopique.

$$L_i = S R'_i \quad (4)$$

ou  $S$  est une constante d'appareillage.

Les rapports et les concentrations étant liés par la relation :

$$C_i = \frac{R_i}{1 + R_i} = \frac{L_i}{S + L_i} \quad (5)$$

en portant les valeurs de  $C_i$  données par (5) dans le système des six équations, on obtient une équation du sixième degré en  $S$ . Les solutions d'une telle équation ne sont accessibles que par une méthode itérative d'approximation (méthode de NEWTON). Cette méthode est difficile à mettre en oeuvre en "routine".

Par ailleurs, la résolution complète du système a montré que les coefficients de cette équation de degré six font intervenir des termes où apparaissent des différences de lecture  $L_i - L_j$  sur lesquelles on commet des erreurs relatives importantes.

Le modèle conduit donc à une impasse sur le plan pratique et dans le cas général. Par contre, lorsque les concentrations sont faibles, on peut effectuer un développement limité sur l'équation (5) qui conduit pour le système (sous réserve que  $m(1 - K)$  soit de l'ordre de  $R$ ), à une solution simple qui n'est autre que la formule d'interpolation linéaire :

$$R_X = R_A + (R_B - R_A) \cdot \frac{R'_X - R'_A}{R'_B - R'_A} \quad (6)$$

$$\text{où } R'_A = \frac{R'_{1A} + R'_{2A}}{2}$$

$$R'_X = \frac{R'_{1X} + R'_{2X}}{2}$$

$$R'_B = \frac{R'_{1B} + R'_{2B}}{2}$$

Cette relation est satisfaisante lorsque  $\frac{R_B}{R_A}$  est voisin de 1, lorsque  $R_A \leq R_X \leq R_B$  et  $R_B$  petit. La précision et l'exactitude des mesures sont alors de quelques  $10^{-4}$  relatifs (2 à 5) et on montre (voir annexe I) que cette exactitude est maximale lorsque  $R_X$  est très voisin de  $R_A$  ou  $R_B$ , et minimale au milieu de l'intervalle  $R_A, R_B$  sous la condition, ordre de  $m(1 - K) \approx$  ordre de  $R$ , c'est-à-dire  $m$  et  $(1 - K) = k$ , petits.

Cette propriété est une conséquence des hypothèses initiales qui constituent le modèle mathématique adopté (hypothèse des mélanges). Elle apparaît en contradiction avec les résultats présentés par SMITH, SHIELDS, et TABOR (voir référence) dont le modèle est sensiblement différent. Ce problème est discuté en annexe II. On verra que cette contradiction apparente est en fait liée, en particulier, à l'ordre de grandeur admise pour  $k$ .

La résolution du système conduisant à une impasse dans le cas général où les conditions ci-dessus ne sont plus respectées, il est naturel de songer à simuler les équations sur un calculateur électronique, en se donnant à priori les valeurs des paramètres, et à vérifier les écarts entre la solution complète du système et la solution approchée donnée par la formule du double standard. Il sera alors peut-être possible de trouver une expression corrective de celle-ci, selon les cas. On admet à priori que le système des douze équations (3) représente correctement les phénomènes physiques.

C'est ce qui a été fait à partir d'une simulation sur un calculateur Bull Gamma 30.

### III - SIMULATION

On se donne :

- a) les concentrations  $C_A$  et  $C_B$  des deux étalons avec :

$$0,3 \% \leq C_A \text{ et } C_B \leq 95 \%$$

- b) on considère en particulier deux cas d'enrichissement relatif de B par rapport à A, soit :

$$\frac{R_B}{R_A} = 1,3 \quad \text{et} \quad \frac{R_B}{R_A} = 1,7$$

- c) la concentration  $C_X$  du produit "analysé". On considère pour chaque couple  $C_A, C_B$  dix valeurs de  $C_X$  équidistantes comprises entre  $C_A$  et  $C_B$ .

- d) la concentration  $P_0$  du produit perturbant. En particulier, on considère les deux cas où

$$P_0 = C_A \quad \text{et} \quad P_0 = \frac{C_A + C_B}{2}$$

- e) les valeurs des coefficients d'échange  $m$  et  $K$  que l'on a fait varier dans les intervalles

$$2 \% \leq m \leq 8 \% \quad \text{et} \quad 80 \% \leq K \leq 99 \%$$

le système donne alors pour  $C_X$  une valeur  $\phi_X$  que l'on compare par l'écart relatif

$$\frac{\Delta C_X}{C_X} = \frac{\phi_X - C_X}{C_X}$$

dans chaque cas considéré.



#### IV - RESULTATS DE LA SIMULATION

Ils sont reportés sur les graphiques I, II, III, IV et V.

##### - 1° Graphiques I et II - Courbes d'Iso-erreurs relatives

En abscisses sont portées les concentrations  $C_A$  de zéro à 100 % sur lesquelles le spectromètre est "basé".

En ordonnées, sont portés les enrichissements  $\frac{R_X}{R_A}$  pour  $\frac{R_B}{R_A} = 1,3$  - graphiques I et II.

Les paramètres sont :

$m = 8 \%$                        $K = 95 \%$                        $P_0 = C_A$  sur le graphique I

et  $\frac{C_A + C_B}{2}$  sur le graphique II.

On voit que les courbes d'iso-erreurs correspondantes sont très sensiblement identiques et que  $P_0$  ne semble pas avoir un rôle déterminant sur l'erreur relative.

On constate que pour les valeurs des paramètres  $m$  et  $k$ , adoptées :

- à  $C_A$  constant l'erreur relative est maximale lorsque la concentration  $C_X$  mesurée est sensiblement au milieu de l'intervalle  $C_A$  )  $C_B$
- l'erreur est quasiment nulle pour  $C_X = C_A$  ou  $C_X = C_B$
- il y a une symétrie par rapport à  $C_A = 50 \%$ .

Ceci s'explique facilement en considérant les formules initiales :

$$C' = (1 - m) C + m P \quad (8)$$

si l'on fait la transformation  $C = 1 - C_1$  on a : (9)

$$1 - C'_1 = (1 - m) (1 - C_1) + m (1 - P_1)$$

soit :

$$C'_1 = (1 - m) C_1 + m P_1 \quad (10)$$

On constate que (10)  $\equiv$  (8). Or, la transformation (9) est une symétrie par rapport à  $C_A = 0,5$ .

- 2° Graphique III - Influence de m

Ce graphique montre la variation de l'exactitude relative en fonction de  $m$  pour différentes valeurs de  $C_A$ , tous les autres paramètres étant constants. On voit que l'erreur relative est proportionnelle à  $m$ .

- 3° Graphique IV - Influence de K

On voit que les variations de l'erreur relative en fonction de  $1 - K$  pour différentes valeurs de  $C_A$ , tous les autres paramètres étant constants, sont extrêmement faibles pour les valeurs adoptées. Cette remarque sera importante pour trouver une formule de correction.

- 4° Graphique V - Influence de l'enrichissement relatif des étalons

On constate que l'erreur relative augmente très rapidement avec  $\alpha = \frac{R_B}{R_A}$ . Ainsi pour  $\alpha = 1,7$  l'erreur relative est sensiblement quatre fois plus importante que pour  $\alpha = 1,3$  (à noter que  $1,7 \simeq (1,3)^2$ ).

- 5° Graphique VI - Influence de la position de l'inconnue X par rapport aux étalons.

Ce graphique montre, comme on l'a déjà dit, que l'erreur relative est maximale lorsque l'échantillon inconnu est centré entre les deux étalons. Ce résultat assez surprenant de prime abord, résulte du fait que les valeurs de  $k$  considérées sont petites (de l'ordre de 10 %). Lorsque  $k$  prend des valeurs élevées ( $\simeq 50$  % et plus), les graphiques (14) et (15) établis à partir de simulation, montrent que le minimum d'erreur se déplace vers le centre de l'intervalle. L'interprétation donnée à ce phénomène est la suivante :

Lorsque  $k$  est petit, l'amplitude des variations de  $P_0$  au cours des mesures est faible, autrement dit "le perturbant ne suit pas" et garde une valeur moyenne proche de  $C_A$  (ou  $C_B$  éventuellement). Au contraire, si  $k$  est grand,  $P_0$  évolue rapidement au cours des mesures et la symétrie du protocole double standard lui confère une valeur moyenne proche de  $\frac{C_A + C_B}{2}$ . Si l'échantillon a une composition voisine de cette valeur, l'erreur devient minimale au centre de l'intervalle.

L'optimisation des conditions de mesure est liée à  $k$  dont il faut connaître l'ordre de grandeur sur l'appareil utilisé.

Dans la pratique, on peut être amené, si l'on ne dispose pas des étalons nécessaires, à effectuer des analyses d'échantillons dont la concentration en  $^{235}\text{U}$  n'est pas comprise entre celles des étalons dont on dispose. Dans ce cas, on constate que la formule usuelle sous-estime alors très sensiblement la valeur vraie.

Lorsque  $C_X$  est plus grand que  $C_B$  on a simulé les cycles de mesures A X B B X A et A B X X B A.

Les résultats sont sensiblement identiques avec un léger avantage pour le deuxième protocole, ce qui résulte de ce que l'on vient de dire.

## V - RECHERCHE D'UNE FORMULE DE CORRECTION

Les résultats précédents suggèrent certaines simplifications qu'il est possible d'apporter au système des six équations.

En particulier, on a vu que pour les valeurs considérées du coefficient  $k = 1 - K$ , celui-ci avait très peu d'influence sur l'erreur relative.

Admettons que  $K \simeq 1$

Dans cette hypothèse, le système se réduit aux trois équations :

$$C'_A = (1 - m) C_A + m P_0$$

$$C'_X = (1 - m) C_X + m P_o \quad (11)$$

$$C'_B = (1 - m) C_B + m P_o$$

Si de plus, on peut confondre rapport isotopique et concentration, on a :

$$R'_A = (1 - m) R_A + m R_o$$

$$R'_X = (1 - m) R_X + m R_o \quad (12)$$

$$R'_B = (1 - m) R_B + m R_o$$

dont la résolution donne la formule usuelle du "double standard":

$$R_X = R_A + (R_B - R_A) \frac{R'_X - R'_A}{R'_B - R'_A}$$

Lorsqu'on ne peut plus confondre rapports isotopiques et concentrations, on commet une erreur systématique, en utilisant la formule ci-dessus.

Or, cette formule est évidemment rigoureuse en rapports et en concentrations lorsque  $m = 0$

Pour calculer l'inexactitude relative :

$$\frac{\Delta C_X}{C_X}$$

de la formule, il suffit donc de comparer les cas où  $m = 0$  et où  $m \neq 0$ .

On posera :

$$\frac{R'_X - R'_A}{R'_B - R'_A} = \lambda$$

$$\text{on a : } \Delta R_X = (R_B - R_A) \Delta \lambda$$

ou :

$$\Delta \lambda = (\lambda)_{m \neq 0} - (\lambda)_{m=0} \quad (13)$$

En explicitant  $\lambda$  en concentration, on a :

$$(\lambda)_{m=0} = \frac{(C_X - C_A) (1 - C_B)}{(C_B - C_A) (1 - C_X)}$$

et

$$(\lambda)_{m \neq 0} = \frac{C'_X - C'_A}{C'_B - C'_A} \cdot \frac{1 - C'_B}{1 - C'_X} = \frac{(C_X - C_A) [1 - C_B + m (C_B - P_o)]}{(C_B - C_A) [1 - C_X + m (C_X - P_o)]}$$

et

$$\Delta \lambda = \frac{C_X - C_A}{C_B - C_A} \cdot \left[ \frac{1 - C_B}{1 - C_X} - \frac{1 - C_B + m (C_B - P_o)}{1 - C_X + m (C_X - P_o)} \right]$$

$$\Delta \lambda = \frac{C_X - C_A}{(1 - C_X) (C_B - C_A)} \cdot \left[ 1 - C_B - \frac{1 - C_B + m (C_B - P_o)}{1 + m \frac{(C_X - P_o)}{1 - C_X}} \right]$$

En développant en série et en négligeant les termes en  $m^2$

$$\Delta \lambda \approx -m \frac{C_X - C_A}{C_B - C_A} \cdot \frac{(C_B - C_X) (1 - P_o)}{(1 - C_X)^2}$$

En exprimant  $\Delta R_X$  en concentration et en valeur relative :

$$\frac{\Delta C_X}{C_X} = \frac{(C_B - C_A) (1 - C_X)^2}{C_X (1 - C_B) (1 - C_A)} \cdot \Delta \lambda$$

d'où

$$\boxed{\frac{\Delta C_X}{C_X} = -m \cdot \frac{(C_X - C_A) (C_B - C_X) (1 - P_o)}{C_X (1 - C_A) (1 - C_B)}} \quad (14)$$

Cette expression de l'exactitude relative est en bon accord avec les résultats donnés par la simulation du système initial complet.

En effet :

$\frac{\Delta C_X}{C_X}$  est bien proportionnel à  $m$ , nul pour  $C_X = C_A$  et  $C_X = C_B$  et maximum lorsque  $C_X$  est la moyenne géométrique de  $C_A$  et  $C_B$ .

Si on dérive par rapport à  $C_X$ , on a en effet :

$$\left( \frac{\Delta C_X}{C_X} \right)' = c^t \cdot (C_X^2 - C_A \cdot C_B)$$

dérivée qui est nulle pour :

$$C_X = \sqrt{C_A \cdot C_B} \quad (15)$$

valeur qui se situe d'autant plus près du milieu de l'intervalle  $C_A, C_B$  que  $C_A$  et  $C_B$  sont voisins. (voir annexe I).

Deux difficultés apparaissent dans l'expression précédente de  $\frac{\Delta C_X}{C_X}$ . La première du fait qu'elle s'exprime en fonction de  $m$  qui n'est pas directement accessible, la deuxième que  $P_0$  est inconnu.

On va montrer d'abord que  $m$  peut s'exprimer moyennant certaines approximations que l'on justifiera en fonction de  $M$ , coefficient de mémoire usuel que l'on sait mesurer.

#### - 1° Calcul du coefficient $m$

Le coefficient de mémoire  $M$  est défini par la relation :

$$M = \frac{\alpha_v - 1}{\alpha_m - 1} - 1 \quad (16)$$

où  $\alpha_v$  est l'enrichissement vrai et  $\alpha_m$  l'enrichissement mesuré.

on a :

$$M = \frac{\frac{R_B}{R_A} - 1}{\frac{R'_B}{R'_A} - 1} - 1 = \frac{R_B - R_A}{R_A} \cdot \frac{R'_A}{R'_B - R'_A} - 1$$

En exprimant M en fonction des concentrations, on aura :

$$1 + M = \frac{C_B - C_A}{C_A(1 - C_B)} \cdot \frac{C'_A(1 - C'_B)}{C'_B - C'_A} \quad (17)$$

avec :

$$C'_A = (1 - m) C_A + m P_o$$

$$C'_B = (1 - m) C_B + m P_o$$

d'où

$$1 + M = \frac{C_B - C_A}{C_A(1 - C_B)} \cdot \frac{C_A(1 - C_B + m \left[ (P_o - C_A)(1 - C_B) + C_A(C_B - P_o) \right])}{(1 - m) \cdot (C_B - C_A)}$$

on tire :

$$m = \frac{M \cdot C_A \cdot (1 - C_B)}{(P_o - C_A)(1 - C_B) + C_A(C_B - P_o) + (M + 1) C_A(1 - C_B)} \quad (18)$$

Cette expression de m en fonction de M dépend de P<sub>o</sub> qui est inconnu a priori. Il faut donc faire une hypothèse supplémentaire sur la valeur de P<sub>o</sub>. Nous supposerons que P<sub>o</sub> = C<sub>A</sub>, hypothèse dans laquelle on peut approximativement se placer expérimentalement en introduisant longuement le produit de concentration C<sub>A</sub>. On montrera ensuite que si P<sub>o</sub> est différent de C<sub>A</sub> (avec C<sub>A</sub> ≤ P<sub>o</sub> ≤ C<sub>B</sub>), on commet une erreur de l'ordre de la précision des mesures et donc que l'hypothèse P<sub>o</sub> = C<sub>A</sub> est acceptable.

On rappelle l'hypothèse que  $P_0$  est, soit sensiblement constant au cours d'une mesure, soit a des variations  $P$  proportionnelles aux concentrations introduites (conditions de validité de la méthode du double standard). On se place donc dans des conditions de mesures telles qu'à priori :

$$P_0 \approx C_A$$

On a alors :

$$m = \frac{M (1 - C_B)}{(1 - C_A) + M (1 - C_B)} \quad (19)$$

Or  $C_B > C_A$

donc  $1 - C_B < 1 - C_A$

Par ailleurs, on admettra que le spectromètre est susceptible d'effectuer des mesures que lorsque  $M \leq 0,1$ , ce qui est très généralement le cas, d'où

$$1 - C_A \gg 10 M \cdot (1 - C_B)$$

ce qui permet de négliger le terme  $M (1 - C_B)$  devant  $C_A$ .

L'expression de  $m$  devient dans ces conditions :

$$m \approx M \cdot \frac{1 - C_B}{1 - C_A} \quad (20)$$

En portant cette expression de  $m$  dans l'équation (14) on obtient :

$$\frac{\Delta C_X}{C_X} = -M \frac{(C_X - C_A) (C_B - C_X)}{C_X (1 - C_A)} \quad (21)$$

Cette expression est d'un emploi aisé. En effet  $C_X$  est la valeur donnée par la formule usuelle du double standard et  $M$  est calculée à partir de  $R'_A$  et  $R'_B$  qui sont donnés par le spectromètre.

La valeur exacte de la concentration, à la précision des mesures est donc :

$$\phi_X = C_X \left[ 1 - \frac{M (C_X - C_A) (C_B - C_X)}{C_X (1 - C_A)} \right] \quad (22)$$

- 2° Influence de la valeur de  $P_0$  (voir graphique 7)

Du fait des introductions successives de  $C_A$ ,  $C_X$  et  $C_B$  au cours des mesures, on peut penser qu'au moins au bout d'un certain temps, indépendamment des variations au cours des introductions,  $P_0$  est en moyenne différent de  $C_A$ . Mais le spectromètre travaillant entre les étalons A et B, on a certainement :

$$C_A \leq P_0 \leq C_B$$

En particulier, dans la technique du double standard, les durées d'introduction de A, X et B étant égales, le perturbant peut dériver de la valeur  $P_0 = C_A$  à la valeur :

$$P_0 = \frac{C_A + 2 C_B}{3}$$

au plus, dans le cas extrême où les  $C_X$  successifs sont peu différents de  $C_B$ .

Supposons donc que  $P_0$  étant en moyenne sensiblement constant, ait pris finalement la valeur  $\frac{C_A + 2 C_B}{3}$

on a vu que  $1 + M \approx 1$  (relation 18)

on aura alors :

$$\left(\frac{\Delta C_X}{C_X}\right)_{Po} = \frac{C_A + 2C_B}{3} = \left(\frac{\Delta C_X}{C_X}\right)_{Po = C_A} \cdot \frac{C_A (3 - C_A - 2C_B)}{(C_B - C_A) [2(1 - C_B) + C_A] + 3(1 - C_B)C_A}$$

Le rapport des erreurs relatives commises dans l'hypothèse  $Po = C_A$  et  $Po = \frac{C_A + 2C_B}{3}$  est :

$$Q = \frac{R_A (1 + R_B) (3 + 2R_A + R_B)}{(R_B - R_A) (2 + 3R_A + R_A R_B) + 3R_A (1 + R_A) (1 + R_B)}$$

Si on exprime  $C_A$  et  $C_B$  en rapports isotopiques  $R_A$  et  $R_B$  et en posant  $R_B = \alpha R_A$

$$Q = \frac{R_A (1 + \alpha R_A) (3 + 2R_A + \alpha R_A)}{R_A (\alpha - 1) (2 + 3R_A + \alpha R_A^2) + 3R_A (1 + R_A) (1 + \alpha R_A)}$$

Or, on a vu que  $\frac{\Delta C_X}{C_X}$  est maximal, à  $\alpha$  constant pour  $C_A = 0,5$  c'est-à-dire  $R_A = 1$ .

Dans ce cas extrême on a :

$$Q = \frac{(1 + \alpha) (5 + \alpha)}{(\alpha - 1) (5 + \alpha) + 6(1 + \alpha)}$$

pour  $\alpha = 1,3$  on a  $Q = 0,923$

$\alpha = 1,7$  on a  $Q = 0,865$

Le terme  $Q$  qui est un facteur correctif, reste donc assez voisin de 1 pour les valeurs de  $\alpha$  habituellement utilisées à PIERRELATTE.

Ainsi pour :

$C_A$	=	50 %
$C_B$	=	63 %
$C_X$	=	56 %

et  $M = 8 \%$   
 $\alpha = 1,7$

l'hypothèse  $Po = C_A$  conduit pour la formule générale de correction à :

$$\frac{\Delta C_X}{C_X} = 12.10^{-4}$$

alors que l'hypothèse  $Po = \frac{C_A + 2C_B}{3}$  donne

$$\frac{\Delta C_X}{C_X} \approx 10,4.10^{-4}$$

On voit donc, par cet exemple, que la connaissance précise de  $Po$  n'est pas impérative et que si la valeur du perturbant reste comprise entre  $C_A$  et  $\frac{C_A + 2C_B}{3}$  on commet sur la formule de correction une erreur maximale de l'ordre de grandeur de la précision des mesures lorsqu'on adopte l'hypothèse  $Po = C_A$ .

On vient de montrer que l'hypothèse sur la valeur de  $Po$  n'a pas d'incidence notable sur l'exactitude de la formule de correction pour des  $\alpha$  de l'ordre de 1,3 à 1,7. Mais l'hypothèse que  $Po$ , quelle que soit sa valeur initiale entre  $C_A$  et  $C_B$ , reste constant au cours d'un cycle de mesure n'est pas indispensable dans la théorie de la mémoire. Elle ne correspond d'ailleurs pas à la réalité physique.

On peut admettre que  $Po$  varie <sup>1)</sup>, à partir d'une valeur quelconque, sous condition que les variations  $\Delta Pi$  restent proportionnelles aux concentrations introduites, ce que supposent les équations (3), l'amplitude de ces variations dépendant du facteur  $k$ . La simulation a d'ailleurs montré que lorsque  $k$  reste assez petit, les erreurs commises restent faibles, bien que  $Po$  varie.

1) R. BIR - Rapport C.E.A. 1756



Il est donc important de savoir quel est l'ordre de grandeur réel de  $k$  dans les conditions d'exploitation habituelles des spectromètres. On va montrer que les valeurs mesurées sont bien de l'ordre de grandeur de celles adoptées dans la simulation du système complet.

- 3° Détermination expérimentale du coefficient  $k = 1 - K$

Cette détermination est assez difficile, car  $k$  n'est pas directement mesurable. On a utilisé deux méthodes :

- a) On introduit longtemps dans le spectromètre un produit de concentration  $C_A$  de telle sorte que l'on puisse admettre que  $P_0 \approx C_A$ . Le rapport isotopique mesuré est alors  $R'_{1A}$ .

On introduit ensuite un produit de concentration  $C_B$  pour lequel l'appareil donne un rapport isotopique  $R'_B$ .

Enfin, on reintroduit le produit A et on lit un nouveau rapport isotopique  $R'_{2A}$ .

Les équations générales s'écrivent :

$$C'_{1A} = (1 - m) C_A + m P_1$$

$$P_1 = (1 - k) P_0 + k C_A$$

$$C'_B = (1 - m) C_B + m P_2$$

$$P_2 = (1 - k) P_1 + k C_B$$

$$C'_{2A} = (1 - m) C_A + m P_3$$

$$P_3 = (1 - k) P_2 + k C_A$$

avec évidemment  $P_0 = C_A$ .

La résolution du système conduit à :

$$k = \frac{C'_{2A} - C_A}{C_B - C'_B}$$

$C_A$  et  $C_B$  étant connus,  $C'_{2A}$  et  $C'_B$  étant calculés à partir des mesures de  $R'_{2A}$  et  $R'_B$ , on peut déterminer  $k$ .

Les valeurs obtenues sur trois appareils différents sont données dans le tableau ci-dessous :

N° spectro	$C_A$ %	$\alpha = \frac{R_B}{R_A}$	M %	k %
A	20	2,8	3,7	7,4
A	20	2,8	4,1	10,9
A	20	2,8	3,2	11,2
B	20	2,8	3,9	12
B	18	1,7	2,3	15
C	58,8	2,1	8,4	15

On voit que  $k$  est au plus de l'ordre de 15 %. Cette méthode a l'avantage d'être simple, mais par contre, elle est peu précise ; du fait que  $R_{1A}$  et  $R_{2A}$  étant très voisins, leur différence  $\Delta R_A = R_{2A} - R_{1A}$  est de l'ordre de grandeur des fluctuations des appareils.

- b) la deuxième méthode consiste à déterminer  $k$  à partir des abaques déduits de la simulation mathématique du modèle des mélanges. La pratique est la suivante :

On porte en ordonnées, sur un graphique, la variation relative :

$$\frac{\Delta R_A}{R_A} = \frac{R_{2A} - R_{1A}}{R_{1A}}$$

$R_{2A}$  et  $R_{1A}$  étant les rapports isotopiques mesurés lors de la première et de la deuxième introduction de  $C_A$  dans un cycle double standard. En abscisse on porte une échelle de valeurs de  $k$ .

On trace alors les courbes de même coefficient  $m$ . Connais-  
sant expérimentalement  $\frac{\Delta R_A}{R_A}$  et en calculant  $m$  à partir de  $M$ , on déter-  
mine  $k$  sur le graphique.

Les conditions expérimentales sont identiques à la méthode précédente, à savoir que  $P_0 \simeq C_A$  initialement.

Toutes les valeurs obtenues pour  $k$  par cette méthode sont comprises entre 3,5 % et 9 %, ce qui recoupe sensiblement les mesures précédentes.

On peut donc affirmer que, dans les conditions habituelles d'exploitation des spectromètres dans notre laboratoire, le coefficient  $k$  oscille généralement entre 5 et 15 % environ.

Le graphique (8) montre l'amplitude des variations de  $P$  au cours d'une analyse double standard. Il a été obtenu par simulation pour :

$k$	=	10 %
$C_A$	=	44,9 %
$R_B$	=	1,7 $R_A$
$m$	=	4 %
$P_0$	=	$C_A$

$C_X$  variant entre  $C_A$  et  $C_B$ .

On voit qu'au maximum pour  $C_X \simeq C_B$ ,  $P$  atteint 49,4 %, ce qui représente une amplitude de variation de 25 % de l'intervalle entre les étalons.

Le calcul initial où on a supposé que P pouvait atteindre la valeur  $\frac{C_A + 2 C_B}{3}$  est donc particulièrement pessimiste et à fortiori, la formule de correction adoptée est valable.

Les valeurs obtenues pour k apparaissent nettement plus faibles (et en conséquence, l'amplitude des variations de Po) que celles mentionnées par R. BIR<sup>2)</sup>. Mais les valeurs de k ne sont pas spécifiques à un type d'appareil (SMU 500) et dépendent beaucoup des traitements physico-chimiques que subissent les sources d'ions et les canalisations d'amenée du gaz côté basse pression, du système d'introduction.

On remarquera que la "méthode de la base" proposée par ce même auteur, a pour objectif de limiter l'amplitude des variations de Po. Dans la mesure où les coefficients k mesurés sont petits, la dissymétrisation volontaire du cycle devient inutile.

Enfin, il faut souligner que la formule de correction proposée devrait être modifiée pour des analyses effectuées sur des appareils présentant des valeurs de k élevées. Les calculs doivent être repris (page 13) et conduisent évidemment à des expressions moins simples.

On peut donc appliquer la formule de correction (21). C'est ce qui a été fait dans le chapitre suivant concernant la vérification expérimentale de la formule.

## VI - CONTROLE EXPERIMENTAL DE LA FORMULE DE CORRECTION

Le contrôle expérimental de la formule de correction a été entrepris dans un domaine de concentration où l'inexactitude de la formule usuelle du double standard est maximale c'est-à-dire au voisinage de 50 %.

Pour cette vérification, des étalons ont été utilisés, dont l'enrichissement relatif était d'abord  $\alpha = 1,7$  puis  $\alpha = 2,3$ .

---

2) Rapport C.E.A. 1756 - 1961

- 1° Enrichissement entre étalons égal à 1,7

A partir d'un étalon de concentration en  $^{235}\text{U}$  égale à 58 %, on a préparé par dilution isotopique avec un même étalon pauvre, six échantillons dont les concentrations étaient comprises entre 45 % et 58 %. Ces échantillons constituent ainsi, des étalons d'enrichissement, par rapport à l'étalon initial à 58 %. En admettant que cet étalon est une référence absolue, on peut continuer de s'exprimer en concentrations pour les échantillons et garantir pour celles-ci une précision relative

$$\frac{\Delta n_x}{n_x} \text{ de } \pm 2.10^4 .$$

Si on appelle :

$C_x$  la concentration donnée par la formule usuelle,

$\phi_x$  la valeur après correction en utilisant la formule établie,

$n_x$  la valeur "exacte" calculée à partir de la dilution,

on calcule :

$\frac{C_x - n_x}{n_x}$  qui représente l'inexactitude de la formule usuelle d'interpolation par rapport aux valeurs "exactes" calculées lors des dilutions.

$\frac{\phi_x - n_x}{n_x}$  qui représente l'inexactitude de la valeur des concentrations annoncées après correction par la formule proposée.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau A ci-après. M est le facteur de mémoire des appareils sur lesquels les analyses ont été effectuées.

TABLEAU A

$n_x$ %	M %	$\frac{C_x - n_x}{n_x} \cdot 10^{-4}$	$\frac{\phi_x - n_x}{n_x} \cdot 10^{-4}$
45,2	2,8	+ 2	+ 2
47,4	4	+ 6	+ 2
49,6	3,6	+ 4	- 2
51,8	4	+ 6	0
54,1	4,1	+ 7	+ 1
	13	+ 18	- 2
56,3	4	+ 5	+ 1
	12	+ 10	- 1
58,8	2,3	+ 1	+ 1

Ces résultats sont également représentés sur le graphique IX . La précision relative des analyses est de  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  . On constate qu'avec la formule usuelle, tous les résultats sont surestimés par rapport aux valeurs annoncées par dilution, tandis qu'ils se recourent tous à la précision analytique près, lorsqu'on a appliqué la formule de correction proposée. On remarque également l'influence de la valeur de M .

Cas particulier :

La concentration  $C_x$  de l'échantillon n'est pas comprise entre celles,  $C_A$  et  $C_B$  des étalons.

A priori, la formule d'interpolation n'est plus applicable et fournit des valeurs nettement sous-estimées comme l'a montré la simulation.

Cependant lorsque  $C_x > C_B$  la formule de correction introduit alors un effet de compensation, puisque cette correction prend une valeur positive.

Contrôle expérimental

$$C_A = 45,2 \% \quad C_B = 51,8 \% \quad C_X = 58,8 \%$$

On trouve :

$n_X \%$	M %	$\frac{C_X - n_X}{n_X} \cdot 10^{-4}$	$\frac{\phi_X - n_X}{n_X} \cdot 10^{-4}$
58,8	3,4	- 7	+ 2

On vérifie encore que la formule de correction est favorable à l'exactitude du résultat.

- 2° Enrichissement entre étalons égal à 2,3

On a procédé de la même manière qu'au paragraphe précédent, mais l'étalon initial de référence, ayant une concentration de 65,1 %. La précision des échantillons étant alors de  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$  relatif.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant B.

TABLEAU B

$n_X \%$	M %	$\frac{C_X - n_X}{n_X} 10^{-4}$	$\frac{\phi_X - n_X}{n_X} 10^{-4}$
45,2	3,6	+ 2	+ 2
47,4	7	+ 10	0
49,6	6,6	+ 14	- 2
51,8	6,8	+ 22	+ 1
54,1	6,8	+ 23	0
56,3	8,3	+ 33	+ 5
	21	+ 78	+ 12
58,8	8	+ 23	+ 3
65,1	3,6	+ 6	- 6

Ces résultats sont également traduits sur le graphique X .

En admettant que la précision des mesures est de  $\pm 5.10^{-4}$  relatif, on constate qu'après correction, tous les résultats se recourent à l'exception du cas où la mémoire atteint 21 %. Toutefois, un facteur de mémoire de cet ordre de grandeur ne se rencontre qu'exceptionnellement lorsque volontairement on modifie dans de large mesure, la concentration du produit perturbant, et ceci, seulement pendant les quelques heures, au plus, qui suivent le changement de spécialisation des appareils. En pratique, il suffit d'admettre que les spectromètres sont inutilisables pour des mesures lorsque M est supérieur à 10 %.

En particulier, ces facteurs de mémoire élevés se rencontrent lorsqu'un appareil ayant analysé des produits faiblement enrichis, on souhaite l'utiliser rapidement à l'analyse de produits riches. Ce phénomène est étudié au paragraphe suivant.

Enfin, le tableau XI montre les résultats obtenus dans la comparaison d'une suite d'étalons dont les enrichissements relatifs sont 1,7, les mesures étant effectuées en  $^{235}\text{U}$ . Le tableau XII donne les mêmes résultats lorsque les mesures sont effectuées en  $^{238}\text{U}$ , l'isotope 234 étant déterminé indépendamment.

La comparaison de ces deux tableaux montre que la formule de correction s'applique de manière satisfaisante dans les deux cas et que les erreurs systématiques sont bien égales en valeur absolue et de signe opposé.

Toutefois, lorsque  $C_X$  est extrêmement voisin de  $C_A$  ou  $C_B$ , si l'on désire une plus grande précision d'analyse, il est toujours avantageux d'utiliser la méthode du simple étalon, mieux appropriée à ces cas particuliers d'analyse.

## VII - EVOLUTION DU COEFFICIENT DE MEMOIRE M LORS D'UN CHANGEMENT DE SPECIALISATION D'UN APPAREIL

Un spectromètre étant utilisé dans une gamme de concentrations

déterminées, définie par les étalons de concentration  $C_A$  et  $C_B$ , il est souvent souhaitable de pouvoir l'utiliser à un instant donné, dans une nouvelle gamme de concentrations..

Le facteur de mémoire ayant une valeur initiale  $M_0$ , on se demande quelle valeur il va prendre lors des premières nouvelles analyses.

Un calcul approximatif est faisable, en particulier, on supposera que l'on peut confondre rapports isotopiques et concentrations.

On a alors :

$$M + 1 = \frac{R_B - R_A}{R_A} \cdot \frac{R'_A}{R'_B - R'_A}$$

avec

$$R'_A = (1 - m) R_A + m R_0$$

$$R'_B = (1 - m) R_B + m R_0$$

Posons :  $R_0 = X R_A$  et  $R_B = \alpha R_A$

$$R'_A = R_A (1 - m + m \alpha)$$

$$R'_B = R_A (\alpha - \alpha m + m X)$$

$$M + 1 = \frac{1 - m + m X}{1 - m}$$

c'est-à-dire

$$M = \frac{m}{1 - m} X$$

Pour  $R_0 = R_A$   $M \longrightarrow M_0 = \frac{m}{1 - m}$

d'où

$$\boxed{M = M_0 \cdot \frac{R_0}{R_A}} \quad (24)$$



Si un spectromètre est spécialisé autour d'une concentration  $P_0$  où il a une mémoire  $M_0$ , lorsqu'il sera spécialisé autour d'une concentration  $C_A$  il aura une mémoire  $M = M_0 \frac{R_0}{R_A}$

Cette formule approximative permet de connaître comment va évoluer le facteur de mémoire lors d'un changement de spécialisation d'un appareil et de juger à l'avance, si la formule de correction établie sera applicable ou non.

On voit d'après l'équation (24), que lorsque un appareil analyse des produits riches, puis pauvres, le coefficient de mémoire augmente. Il diminue dans le cas contraire.

Il est évident que l'équation (24) ne reste valable que quelques heures pendant lesquelles le produit perturbant change de composition moyenne.

On peut donner une explication physique simple et intuitive du phénomène que traduit l'équation (24).

Lorsque le produit perturbant a une concentration élevée en  $^{235}\text{U}$  et que l'on introduit à la suite dans le spectromètre un produit pauvre, celui-ci est fortement altéré par le nombre d'atomes de  $^{235}\text{U}$  qui passent de la phase solide à la phase gazeuse d'où la mesure d'un facteur de mémoire élevé. Dans le cas contraire, si on admet que les échanges restent constants, en amplitude, le nombre d'atomes  $U_5$  échangés entre la phase solide et la phase gazeuse est petit en valeur relative, le produit introduit est faiblement altéré et le facteur de mémoire mesuré devient petit.

Contrôle expérimental de la relation  $M = M_0 \frac{R_0}{R_A}$

- 1er cas :  $R_0 = 4,5 \%$                        $M_0 = 3,9 \%$ .

On introduit alors un produit de composition isotopique naturelle, et on mesure la mémoire  $M$ .

On trouve  $M = 23 \%$  alors que le calcul prédit :

$$M = 3,9 \times \frac{4,5}{0,72} = 24 \%$$

ce qui est très proche de la réalité.

- 2ème cas :  $R_0 = 4,5 \%$        $M_0 = 4 \%$

On introduit un produit dont la concentration est égale à  $10 \%$  et on mesure la mémoire.

On trouve expérimentalement  $M = 2,1 \%$ , alors que le calcul prédit :

$$M = 4 \cdot \frac{4,5}{10} = 1,8 \%$$

On voit que l'approximation est suffisante pour prévoir si les analyses seront exécutables ou non, et si la formule de correction pourra être applicable pour conserver aux résultats une exactitude satisfaisante.

Conséquence pratique :

Lorsqu'on est contraint d'utiliser un spectromètre ayant analysé des produits enrichis pour l'analyse de produits relativement plus pauvres, il est avantageux pour réduire le facteur de mémoire, d'introduire provisoirement dans l'appareil, un produit très appauvri puis de revenir au niveau de la concentration autour de laquelle la mesure doit être effectuée.

VIII - CONCLUSION

La formule proposée de correction de l'interpolation linéaire, malgré les approximations qu'elle implique, apporte une amélioration appréciable à l'exactitude des résultats analytiques.

Elle permet d'effectuer des analyses d'échantillons dont la concentration en  $n_5$  est élevée, quel que soit l'isotope directement mesuré ( $U_5$  ou  $U_8$ ).

Elle autorise d'affecter chaque appareil à un intervalle de concentration plus étendu, l'enrichissement relatif des étalons pouvant atteindre 1,7. Or, le passage pour les étalons d'un enrichissement 1,3 à 1,7 réduit de moitié le nombre nécessaire de ces étalons.

Toutefois, vu les approximations faites, son emploi doit être limité aux cas où  $\alpha < 2$  et  $M \leq 10\%$   $0 \leq k \leq 15\%$ .

Enfin, le contrôle expérimental démontre que le modèle des mélanges (système des 12 équations (3)). donne une image satisfaisante à l'échelle macroscopique des phénomènes physiques réels dont la source d'ions et le système d'introduction d'un spectromètre sont le siège.

ANNEXE I

Domaine d'exactitude de la méthode d'interpolation linéaire.

Le système des douze équations (3) du paragraphe II se réduisent au système des six équations suivantes :

$$C'_{1A} = C_A + mK (Po - C_A)$$

$$C'_{2X} = C_X + m \left[ K^2 (Po - C_A) + K (C_A - C_X) \right]$$

$$C'_{3B} = C_B + m \left[ K^3 (Po - C_A) + K^2 (C_A - C_X) + K (C_X - C_B) \right]$$

$$C'_{4B} = C_B + m \left[ K^4 (Po - C_A) + K^3 (C_A - C_X) + K^2 (C_X - C_B) \right]$$

$$C'_{5X} = C_X + m \left[ K^5 (Po - C_A) + K^4 (C_A - C_X) + K^3 (C_X - C_B) + K (C_B - C_X) \right]$$

$$C'_{6A} = C_A + m \left[ K^6 (Po - C_A) + K^5 (C_A - C_X) + K^4 (C_X - C_B) + K^2 (C_B - C_X) + K (C_X - C_A) \right]$$

En effectuant un développement limité de  $C' = \frac{R'}{1 + R'}$  et en négligeant les infiniments petits d'ordre supérieur à 2 on a :

$$C' = R' (1 - R')$$

$$C = R (1 - R)$$

Le système s'écrit alors :

$$C'_{1A} = R'_{1A} (1 - R'_{1A}) = R_A (1 - R_A) + mK (Po - R_A + R_A^2)$$

$$C'_{2X} = R'_{2X} (1 - R'_{2X}) = R_X (1 - R_X) + m K^2 (Po - R_A + R_A^2) + K (R_A - R_A^2 - R_X + R_X^2)$$

$$C'_{3B} = R'_{3B} (1 - R'_{3B}) = R_B (1 - R_B) + m K^3 (Po - R_A^2) + K^2 (R_A - R_A^2 - R_X - R_X^2) + K (R_X - R_X^2 - R_B + R_B^2)$$

$$C'_{4B} = R'_{4B} (1 - R'_{4B}) = R_B (1 - R_B) + m K^4 (Po - R_A + R_A^2) + K^3 (R_A - R_A^2 - R_X + R_X^2) + K^2 (R_X - R_X^2 - R_B - R_B^2)$$

$$C'_{5X} = R'_{5X} (1 - R'_{5X}) = R_X (1 - R_X) + m K^5 (Po - R_A - R_A^2) + K^4 (R_A - R_A^2 - R_X + R_X^2) + K^3 (R_X - R_X^2 - R_B^2) + K (R_B - R_B^2 - R_X - R_X^2)$$

$$C'_{6A} = R'_{6A} (1 - R'_{6A}) = R_A (1 - R_A) + m K^6 (Po - R_A + R_A^2) + K^5 (R_A - R_A^2 - R_X - R_X^2) + K^4 (R_X - R_X^2 - R_B + R_B^2) + K^2 (R_B - R_B^2 - R_X - R_X^2) + K (R_X - R_X^2 - R_A - R_A^2)$$

En posant  $K = 1 - k$ , en négligeant les infiniments petits supérieurs au deuxième ordre par rapport à  $R$  et en supposant qu'approximativement l'ordre de  $mk$  = ordre de  $R$  le système devient:

$$R'_{1A} = R_A (1 - m) + m Po + R'_{1A}{}^2 - R_A^2 - mk (Po - R_A)$$

$$R'_{2X} = R_X (1 - m) + m Po + R'_{2X}{}^2 - R_X^2 - mk (2 Po - R_A - R_X)$$

$$R'_{3B} = R_B (1 - m) + m Po + R'_{3B}{}^2 - R_B^2 - mk - (3 Po - R_A - R_X - R_B)$$

$$R'_{4B} = R_B (1 - m) + m Po + R'_{4B}{}^2 - R_B^2 - mk - (4 Po - R_A - R_X - 2 R_B)$$

$$R'_{5X} = R_X (1 - m) + m Po + R'_{5X}{}^2 - R_X^2 - mk - (5 Po - R_A - 2 R_X - 2 R_B)$$

$$R'_{6A} = R_A (1 - m) + m P_0 + R'_{6A}{}^2 - R_A{}^2 - mk - (6 P_0 - 2 R_A - A R_X - A R_B)$$

$$\text{soit } R'_A = \frac{R'_{1A} + R'_{6A}}{2}$$

$$R'_B = \frac{R'_{3B} + R'_{4B}}{2}$$

$$R'_X = \frac{R'_{2X} + R'_{5X}}{2}$$

Le système devient :

$$R'_A = R_A (1 - m) + m P_0 \frac{R'_{1A}{}^2 + R'_{6A}{}^2}{2} - R_A{}^2 - \frac{mk}{2} (7 P_0 - 3 R_A - 2 R_X - 2 R_B)$$

$$R'_X = R_X (1 - m) + m P_0 \frac{R'_{2X}{}^2 + R'_{5X}{}^2}{2} - R_X{}^2 - \frac{mk}{2} (7 P_0 - 2 R_A - 3 R_X - 2 R_B)$$

$$R'_B = R_B (1 - m) + m P_0 \frac{R'_{3B}{}^2 + R'_{4B}{}^2}{2} - R_B{}^2 - \frac{mk}{2} (7 P_0 - 2 R_A - 2 R_X - 3 R_B)$$

La condition pour que les 3 points A, B, X de coordonnées respectives  $(R'_A, R_A)$ ,  $(R'_B, R_B)$ ,  $(R'_X, R_X)$  soient alignés, peut s'écrire :

$$\begin{vmatrix} R'_A & R_A & 1 \\ R'_X & R_X & 1 \\ R'_B & R_B & 1 \end{vmatrix} = 0$$

Compte tenu des égalités précédentes, ce déterminant peut se décomposer en la somme suivante :

$$\begin{array}{c}
 \left| \begin{array}{ccc} R_A (1 - m) & R_A & 1 \\ R_X (1 - m) & R_X & 1 \\ R_B (1 - m) & R_B & 1 \end{array} \right| + \left| \begin{array}{ccc} m P_o & R_A & 1 \\ m P_o & R_X & 1 \\ m P_o & R_B & 1 \end{array} \right| + \left| \begin{array}{ccc} \frac{R'_{1A}{}^2 + R'_{6A}{}^2}{2} & - R_A^2 & R_A & 1 \\ \frac{R'_{2X}{}^2 + R'_{5X}{}^2}{2} & - R_X^2 & R_X & 1 \\ \frac{R'_{3B}{}^2 + R'_{4B}{}^2}{2} & - R_B^2 & R_B & 1 \end{array} \right| \\
 \text{I} \qquad \qquad \qquad \text{II} \qquad \qquad \qquad \text{III}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \left| \begin{array}{ccc} \frac{7}{2} m k P_o & R_A & 1 \\ \frac{7}{2} m k P_o & R_X & 1 \\ \frac{7}{2} m k P_o & R_B & 1 \end{array} \right| + \left| \begin{array}{ccc} 3 m k & R_A & R_A & 1 \\ 3 m k & R_X & R_X & 1 \\ 3 m k & R_B & R_B & 1 \end{array} \right| + \left| \begin{array}{ccc} m k (R_X + R_B) & R_A & 1 \\ m k (R_A + R_B) & R_X & 1 \\ m k (R_A + R_X) & R_B & 1 \end{array} \right| = 0 \\
 \text{IV} \qquad \qquad \qquad \text{V} \qquad \qquad \qquad \text{VI}
 \end{array}$$

Les déterminants I, II, IV et V sont nuls, car ils ont deux colonnes identiques. Il est facile de voir que le déterminant VI est nul également ; il suffit d'ajouter la deuxième colonne à la première, ce qui donne un déterminant ayant deux colonnes proportionnelles.

Finalement, la condition de linéarité impose que l'on ait :

$$\left| \begin{array}{ccc} \frac{R'_{1A}{}^2 + R'_{6A}{}^2}{2} & - R_A^2 & R_A & 1 \\ \frac{R'_{2X}{}^2 + R'_{5X}{}^2}{2} & - R_X^2 & R_X & 1 \\ \frac{R'_{3B}{}^2 + R'_{4B}{}^2}{2} & - R_B^2 & R_B & 1 \end{array} \right| = 0$$

Dans cette relation, les  $R'$  sont des infiniments petits d'ordre supérieur à 2, par rapport à  $R$ .

D'où

$$\frac{R'_{1A}{}^2 + R'_{6A}{}^2}{2} \simeq -2 R_A^2 m + 2 R_A P_o m + R_A^2$$

$$\frac{R'_{2X}{}^2 + R'_{5X}{}^2}{2} \simeq -2 R_X^2 m + 2 R_X P_o m + R_X^2$$

$$\frac{R'_{3B}{}^2 + R'_{4B}{}^2}{2} \simeq -2 R_B^2 m + 2 R_B P_o m + R_B^2$$

Le déterminant s'écrit donc :

$$\begin{vmatrix} R_A^2 m + 2 R_A P_o m & R_A & 1 \\ R_X^2 m + 2 R_X P_o m & R_X & 1 \\ R_B^2 m + 2 R_B P_o m & R_B & 1 \end{vmatrix}$$

qui se décompose en :

$$- m \begin{vmatrix} R_A^2 & R_A & 1 \\ R_X^2 & R_X & 1 \\ R_B^2 & R_B & 1 \end{vmatrix} + m P_o \begin{vmatrix} R_A & R_A & 1 \\ R_X & R_X & 1 \\ R_B & R_B & 1 \end{vmatrix}$$

Le deuxième déterminant étant nul, il faut que le premier :

$$\Delta = \begin{vmatrix} R_A^2 & R_A & 1 \\ R_X^2 & R_X & 1 \\ R_B^2 & R_B & 1 \end{vmatrix}$$



soit le plus voisin possible de zéro, or on peut écrire :

$$\Delta = R_A^3 \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \left[ \frac{R_X}{R_A} \right]^2 & \frac{R_X}{R_A} & 1 \\ \left[ \frac{R_B}{R_A} \right]^2 & \frac{R_B}{R_A} & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ \left[ \frac{R_X}{R_A} \right]^2 - 1 & \frac{R_X}{R_A} - 1 & 0 \\ \left[ \frac{R_B}{R_A} \right]^2 - 1 & \frac{R_X}{R_A} - 1 & 0 \end{vmatrix}$$

En développant, par rapport à la première ligne, par exemple, on a :

$$\Delta = R_A^3 \left( \frac{R_X}{R_A} - 1 \right) \cdot \left( \frac{R_B}{R_A} - 1 \right) \cdot \left( \frac{R_X}{R_A} - \frac{R_B}{R_A} \right)$$

$R'_X$  étant compris entre  $R_A$  et  $R_B$ , il est évident d'après l'expression de  $\Delta$  que l'approximation sera d'autant meilleure ( $\Delta$  plus voisin de zéro), que  $\frac{R_B}{R_A}$  est voisin de 1.

On voit, en outre, que  $\Delta$  est nul pour  $R_X = R_A$  ou  $R_X = R_B$ .

Enfin,  $\Delta$  est maximum pour :

$$R_X = \frac{R_A + R_B}{2}$$

En effet :

$$\frac{\partial \Delta}{\partial R_X} = R_A^3 \left[ \frac{1}{R_A} \left( \frac{R_B}{R_A} - 1 \right) \left( \frac{R_X}{R_A} - \frac{R_B}{R_A} \right) + \frac{1}{R_A} \left( \frac{R_B}{R_A} - 1 \right) \left( \frac{R_X}{R_A} - 1 \right) \right]$$

$\frac{\partial \Delta}{\partial R_X}$  est nul pour :

$$\left( \frac{R_B}{R_A} - 1 \right) \left( \frac{R_X}{R_A} - \frac{R_B}{R_A} \right) = - \left( \frac{R_B}{R_A} - 1 \right) \left( \frac{R_X}{R_A} - 1 \right)$$

soit :  $R_X = R_A + R_B$

Par conséquent, l'interpolation linéaire conduit à une approximation du système d'autant meilleure que le produit X analysé a un rapport isotopique voisin de celui de l'un des deux standards A ou B.

Cette démonstration est due à MM. MAAREK et MAURIEN de la SEMA que nous remercions pour leur collaboration.

ANNEXE II

Etude du modèle mathématique proposé par SMITH, SHIELDS et TABOR dans GAT.A.I. 1956 "AN INTERPOLATIVE METHOD OF ASSAYING UF<sub>6</sub> WITH ISOTOPIC MASS SPECTROMETER".

Ces auteurs supposent que lors des analyses isotopiques avec des spectromètres à gaz, le rapport isotopique R'<sub>B</sub> donné par l'appareil est lié au rapport isotopique vrai R<sub>B</sub> par la relation :

$$R'_B = R_B - m (R_B - R_A)$$

R<sub>A</sub> étant le rapport isotopique du produit précédemment introduit, m étant un coefficient de mémoire.

D'après cette hypothèse, une analyse "double standard" conduirait aux équations :

- 1° R'<sub>A1</sub> = R<sub>A</sub> - m (R<sub>A</sub> - R<sub>0</sub>) = R<sub>A</sub> Si R<sub>0</sub> = R<sub>A</sub> (ou P<sub>0</sub> = C<sub>A</sub>)
- 2° R'<sub>X1</sub> = R<sub>X</sub> - m (R<sub>X</sub> - R<sub>A</sub>)
- 3° R'<sub>B1</sub> = R<sub>B</sub> - m (R<sub>B</sub> - R<sub>X</sub>)
- 4° R'<sub>B2</sub> = R<sub>B</sub> - m (R<sub>B</sub> - R<sub>B</sub>) = R<sub>B</sub> ce qui entraîne P<sub>0</sub> = C<sub>B</sub>
- 5° R'<sub>X2</sub> = R<sub>X</sub> - m (R<sub>X</sub> - R<sub>B</sub>)
- 6° R'<sub>A2</sub> = R<sub>A</sub> - m (R<sub>A</sub> - R<sub>X</sub>)

Dans le texte, il n'est fait aucune mention du perturbant initial, toutes les équations sont écrites avec R<sub>0</sub> = R<sub>A</sub>.

Or, l'équation (4) montre que  $R'_B = R_B$  ce qui est équivalent à  $P_o = C_B$ , ce qui ne peut se produire que si les échanges sont très rapides, c'est-à-dire  $k$  très grand.

La contradiction apparente entre les conclusions de ces auteurs et notre travail résulte d'abord du fait que les hypothèses initiales ne sont pas les mêmes, ensuite du fait que les valeurs de  $k$  peuvent être très différentes selon les spectromètres et les conditions d'exploitation.

Avec les hypothèses de SMITH, SHIELDS et TABOR, on a :

$$\lambda = \frac{r'_X - r'_A}{r'_B - r'_A} = \frac{r_X - r_a + \frac{m}{2} (r_b - r_X)}{r_b - r_a + \frac{m}{2} (r_b - r_A)}$$

Si on pose :

$$\lambda_o = \frac{r_X - r_A}{r_B - r_A}$$

$$\lambda_o = \lambda - \frac{m}{2 + m} (1 - 2 \lambda_o) \approx \lambda - \frac{m}{2} (1 - 2 \lambda_o)$$

pour  $\lambda_o = 1/2$  c'est-à-dire lorsque l'échantillon est centré entre les étalons, l'erreur s'annule ; on surestime la valeur pour  $C_X \simeq C_A$  et on sous-estime la valeur pour  $C_X \simeq C_B$ , ce qui met en évidence la contradiction exposée.

Remarques :

- 1° On voit que ce modèle suppose, pour celui que nous avons adopté, un coefficient  $k$  très élevé puisqu'on passe, en trois introductions, de  $P_o = C_A$  à  $P_o = C_B$ . Or, dans toutes les analyses effectuées sur SMU 500 en double étalon, la dernière introduction de  $R_A$  donne un rapport  $R'_{A2}$  qui est toujours voisin de  $R_A$ , ce qui montre que  $P_o$  évolue lentement

et que les conditions physiques réelles ne sont pas les mêmes que celles qu'ont pu constater SMITH, SHIELDS et TABOR.

- 2° Si le modèle proposé était adaptable au cas des SMU 500 (k petit) dans les conditions d'exploitation qui nous sont propres, il serait plus intéressant d'effectuer les cycles  $A_1 A_2 X_1 X_2 B_1 B_2$  plutôt que  $A_1 X_1 B_1 B_2 X_2 A_2$ , car lors de la deuxième introduction du même échantillon, il n'y aurait plus d'erreur due à la mémoire et il suffirait alors d'interpoler sur les valeurs  $A_2 X_2 B_2$ .

- 3° En effectuant des analyses en simple standard, on peut calculer le coefficient de mémoire M, lorsque le cycle est stabilisé ; on aurait :

$$R'_B = R_B - m (R_B - R_A)$$

$$R'_A = R_A - m (R_A - R_B)$$

et

$$M = \frac{\alpha v - 1}{\alpha m - 1} - 1$$

d'où

$$M = \frac{m}{1 - 2m} + \frac{m}{1 - 2m} \alpha v$$

Or, avec le modèle des douze équations adoptées, on a pour

$$P_0 = C_A$$

$$M = m \frac{1 - C_A}{1 - C_B}$$

On voit que le modèle proposé par SMITH et TABOR est indépendant de la concentration ; il est uniquement fonction de l'enrichissement entre étalons.

Pour les faibles concentrations  $1 - C_A \simeq 1$ ,  $1 - C_B \simeq 1$ , donc d'après le modèle proposé par Mr R. BIR, le coefficient M doit être

indépendant de  $\alpha v$ , alors que d'après le modèle SMITH, SHIELDS et TABOR, il doit varier linéairement avec  $\alpha v$ .

On voit sur le graphique (13) pour  $R_A \simeq 0,44 \%$  que  $M$  est indépendant de  $\alpha$ , ce qui montre que les hypothèses des auteurs américains ne semblent pas pouvoir s'appliquer aux phénomènes observés sur nos appareils pour lesquels les coefficients  $k$  restent petits.

Pour lever la contradiction, il faut donc admettre que les spectromètres de masse utilisés à PORTSMOUTH ont des facteurs d'échange  $k$  élevés qui font rapidement évoluer le produit perturbant. On remarquera que Mr R. BIR était arrivé à une conclusion analogue en 1961 sur les premiers SMU 500 installés à SACLAY.

D'ailleurs, les graphiques n° 14 et 15 montrent que l'erreur relative s'annule pour des valeurs de  $C_X$  d'autant plus près de  $\frac{C_A + C_B}{2}$  que le coefficient  $k$  est grand.

R E F E R E N C E S

- R.L. SMITH - WR SHIELDS - CD TABOR

- An interpolative method of assaying  $UF_6$  with the isotopic mass spectrometer

1956 - GAT 171.

- G.F KAUFFMAN - CD TABOR

- Precision mass spectrometric determinations of uranium isotopic composition

Mai 1959 - GAT T.664.

- R. BIR

- Methode de réduction des erreurs de mémoires dans les analyses isotopiques de l'hexafluorure d'uranium par spectrométrie de masse.

1961 - Rapport C.E.A. N° 1756.

- Analyse isotopique de l'uranium à forte concentration en  $^{235}U$ . Comparaison des diverses méthodes

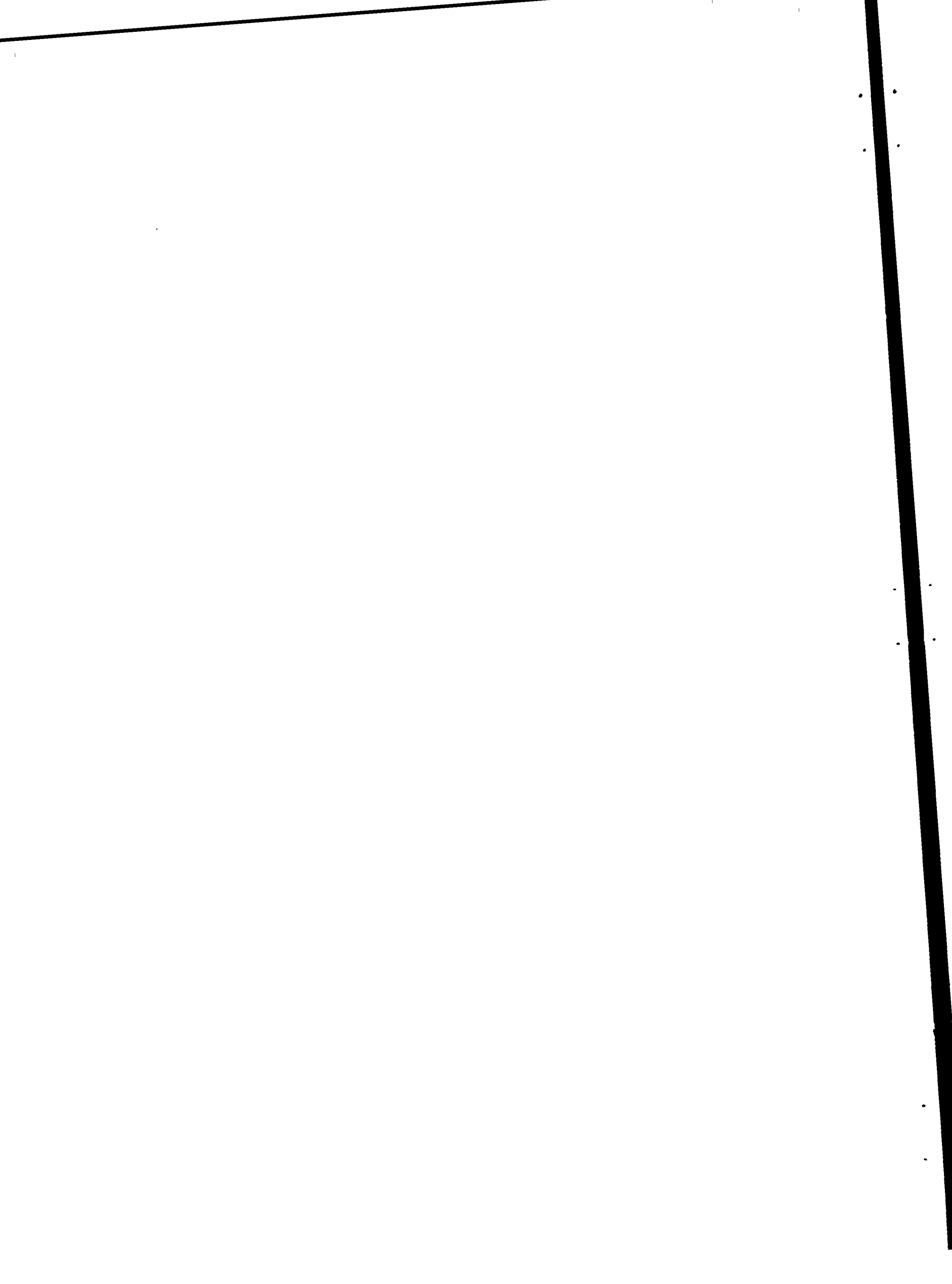
1962 - Rapport interne non diffusé.

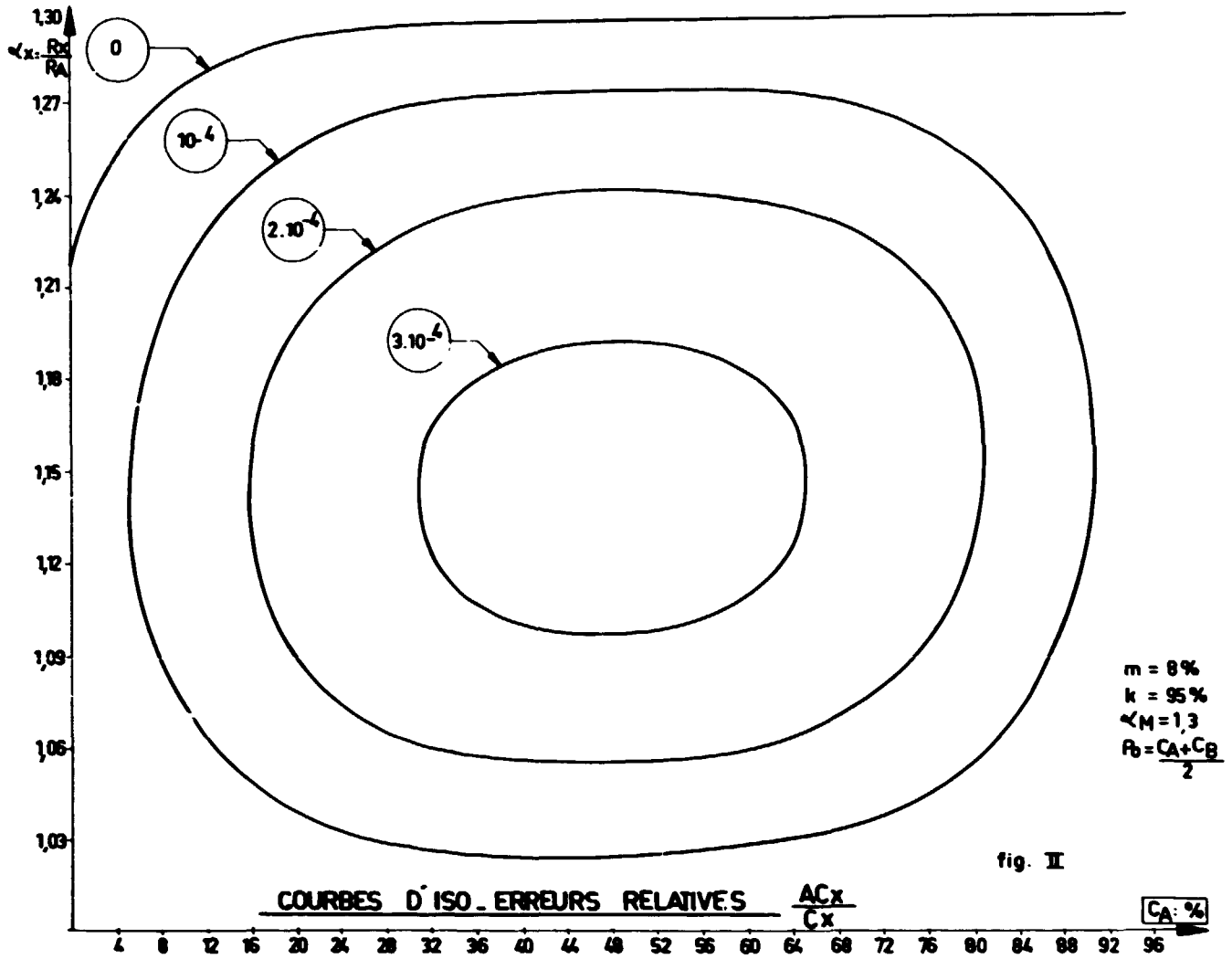
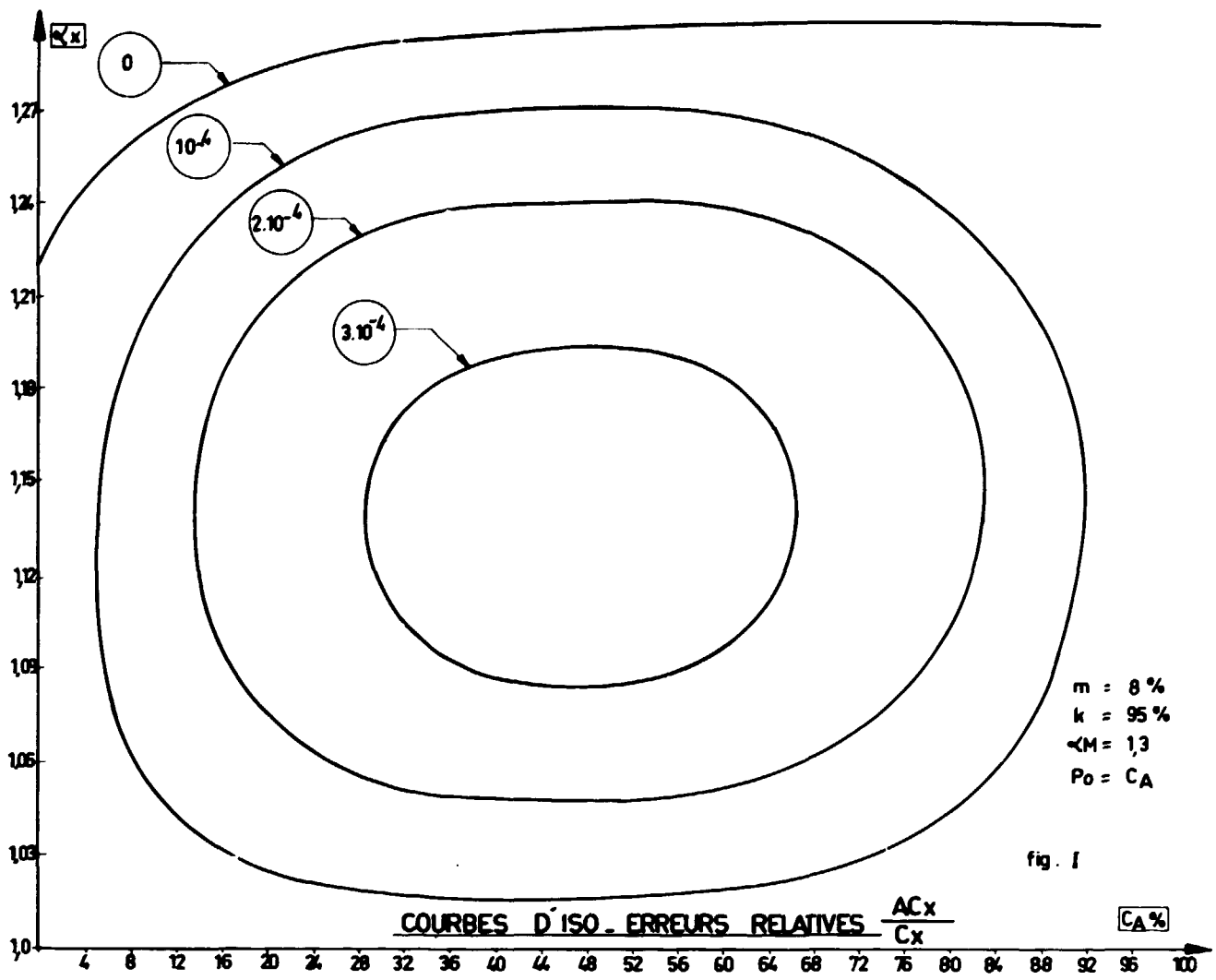
- G.F. KAUFFMAN - CD TABOR

- Isotopic measurements of uranium by mass spectrometry

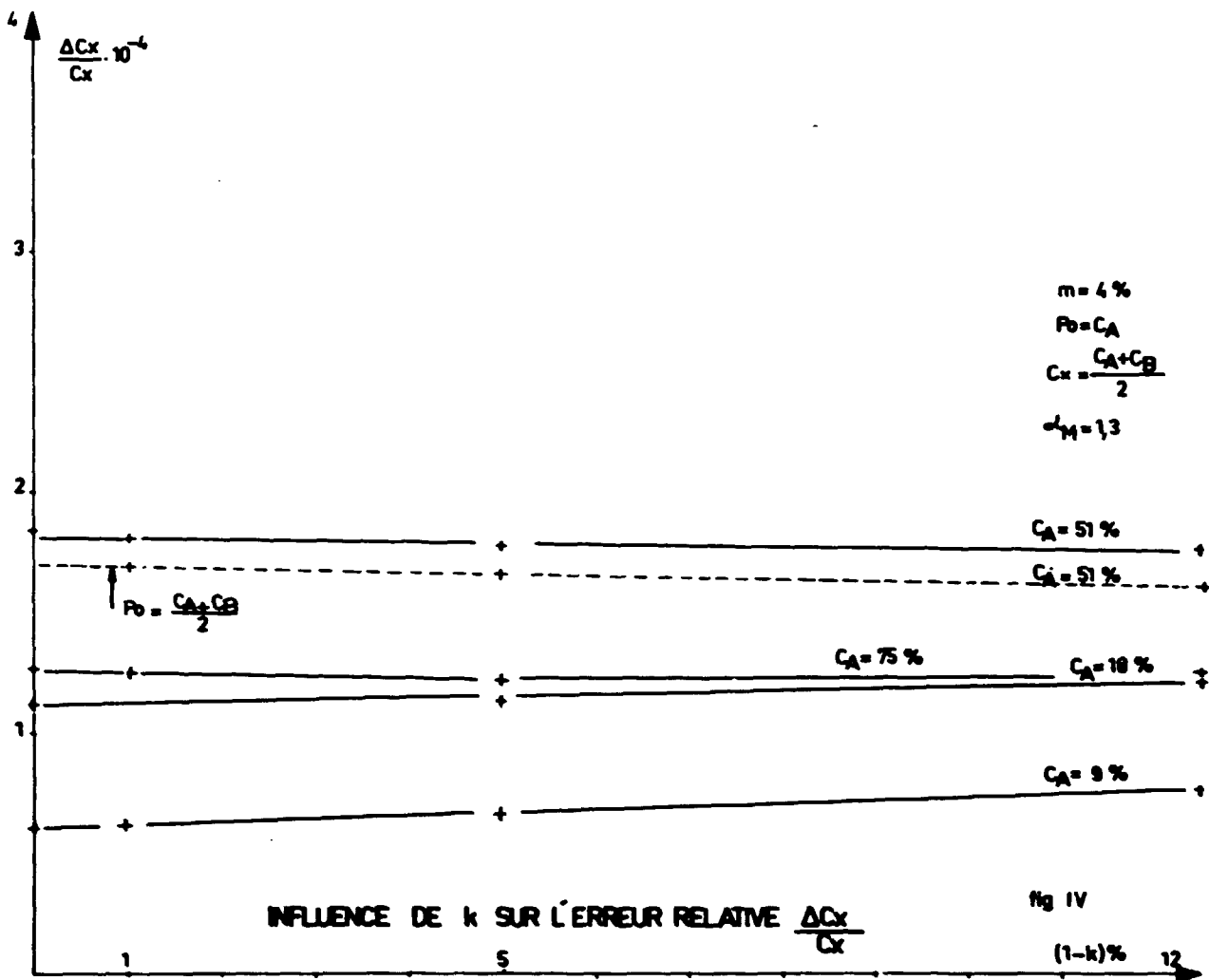
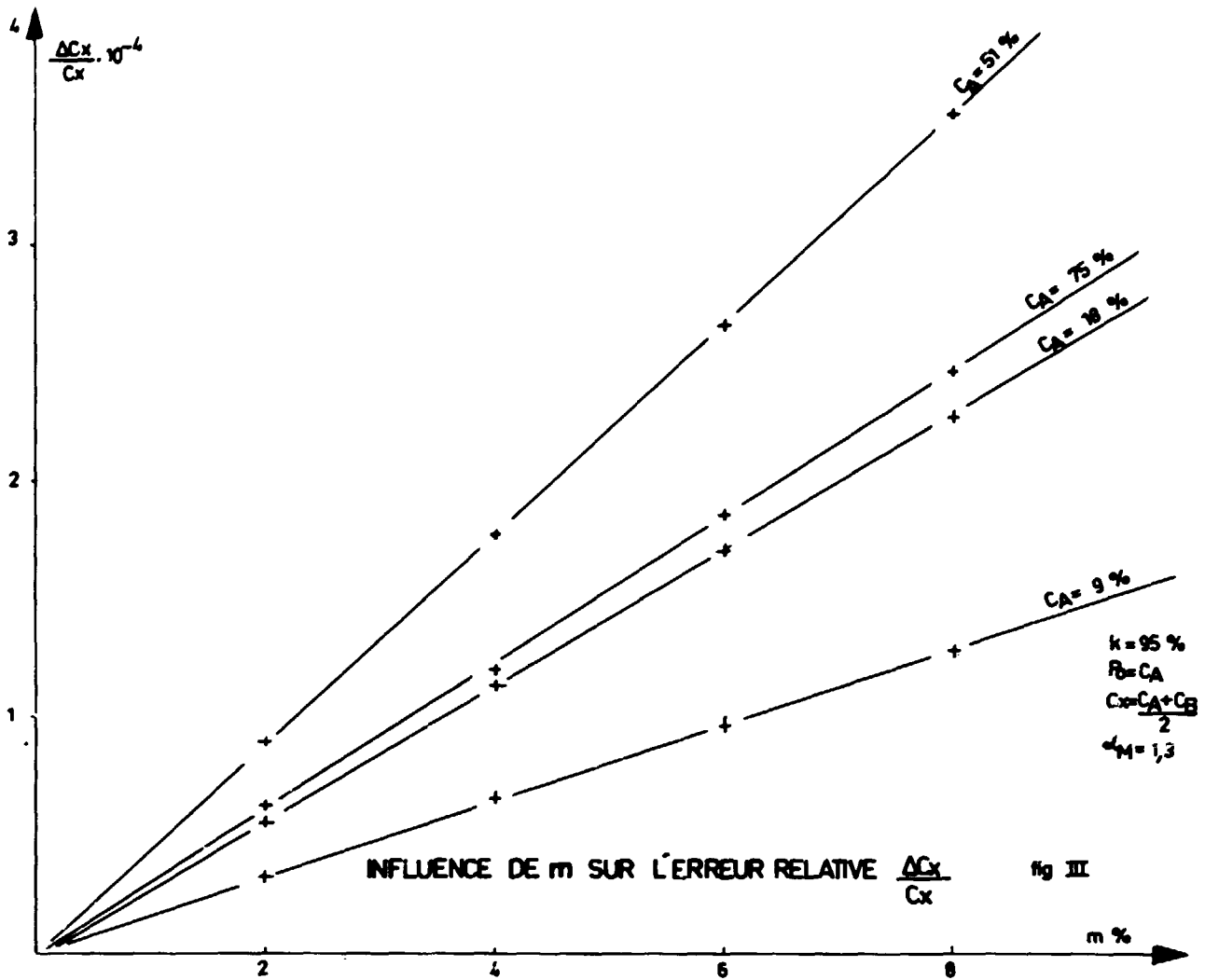
1965 - GAT.T.1224

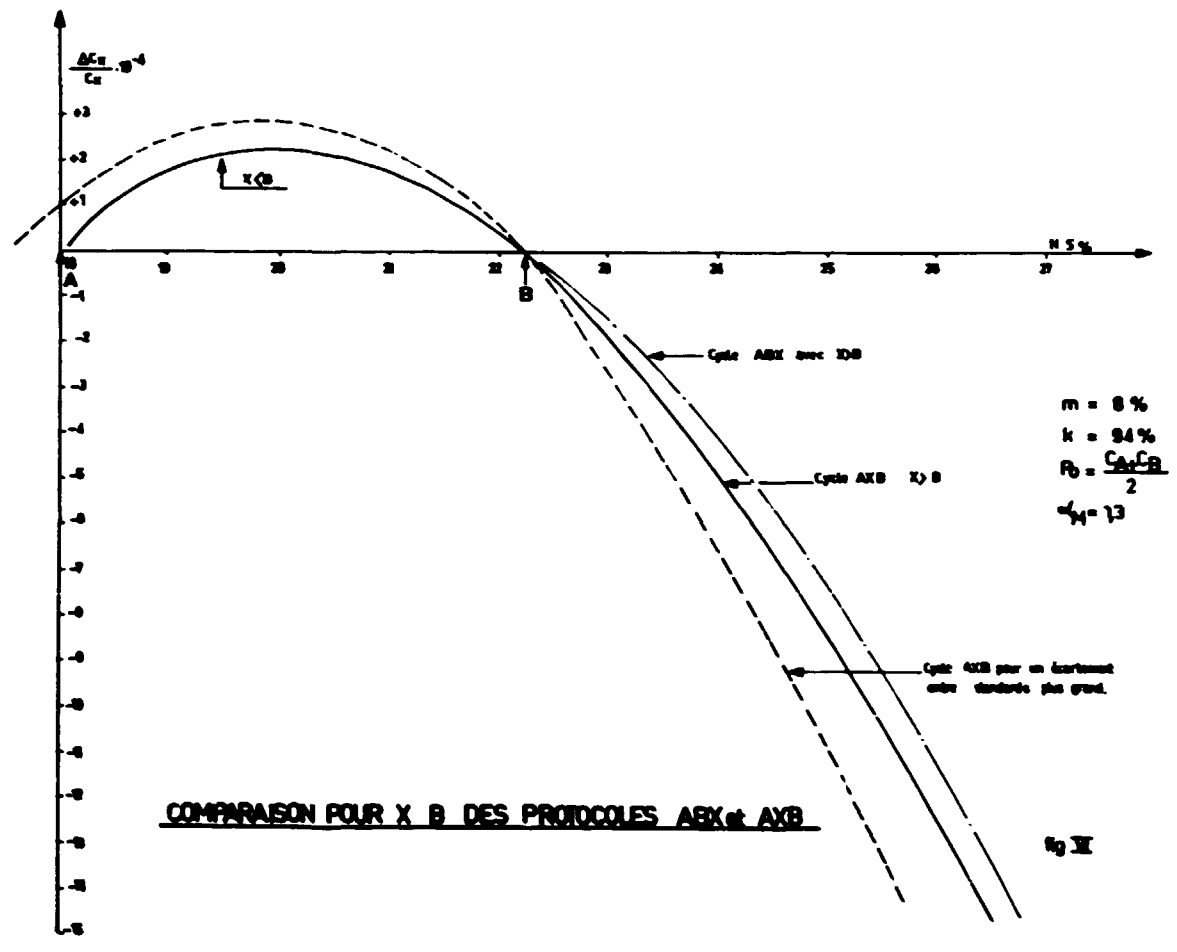
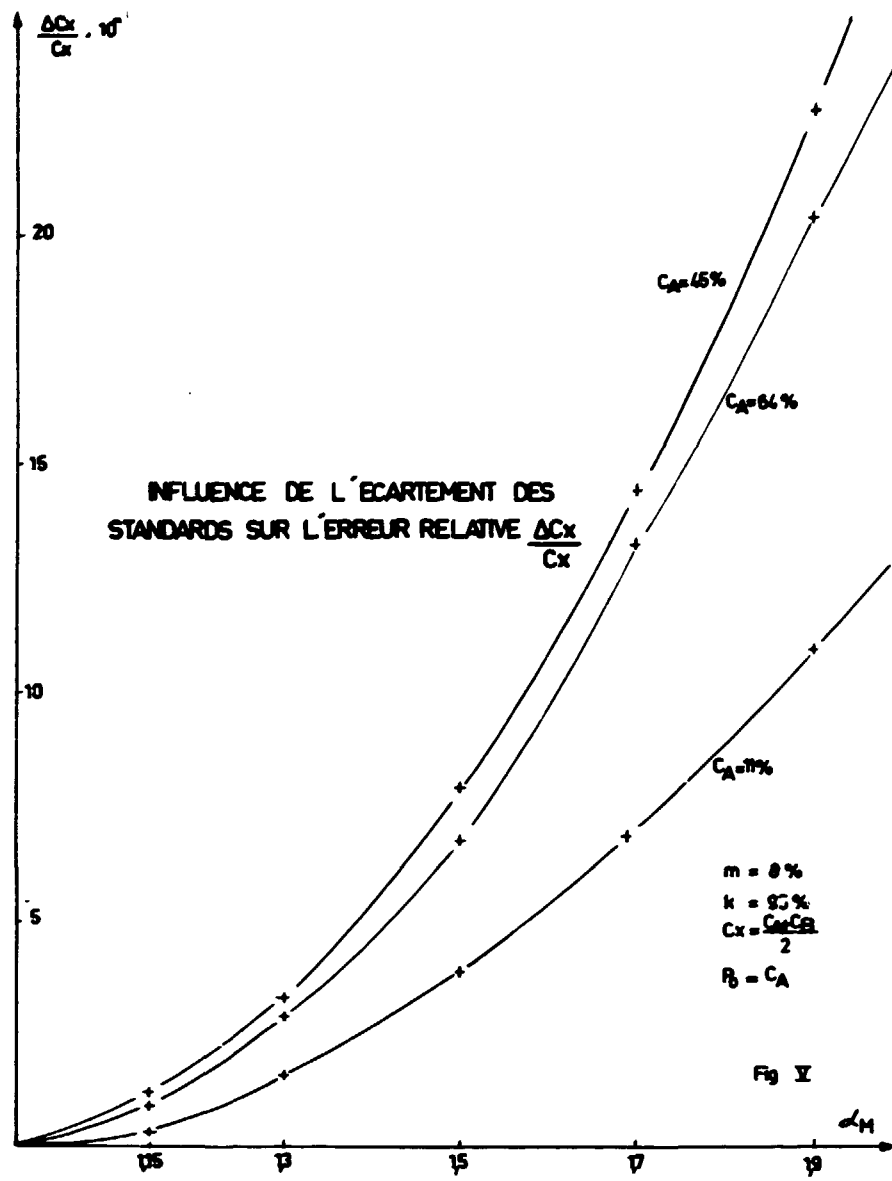
*Manuscrit reçu le 2 novembre 1967*

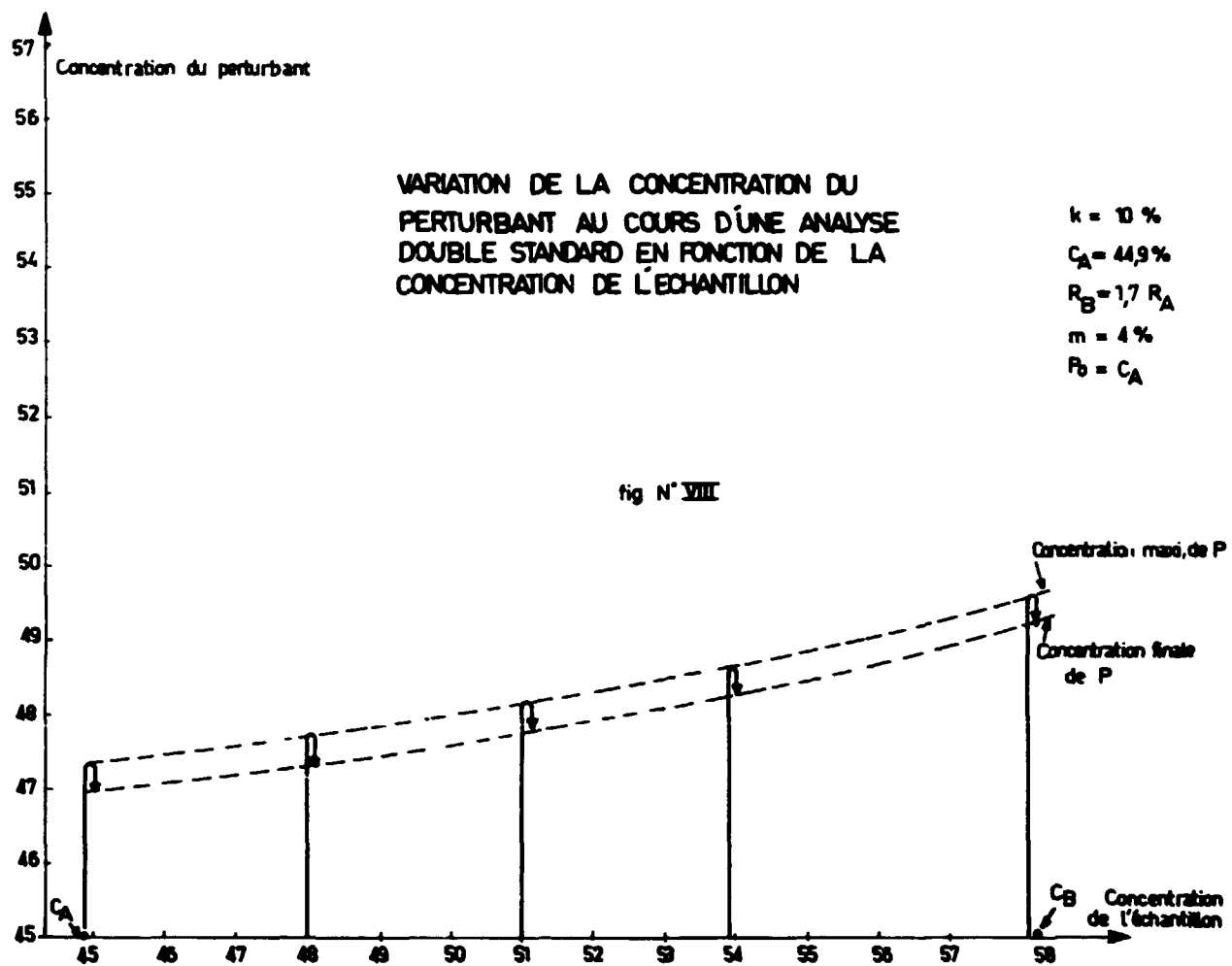
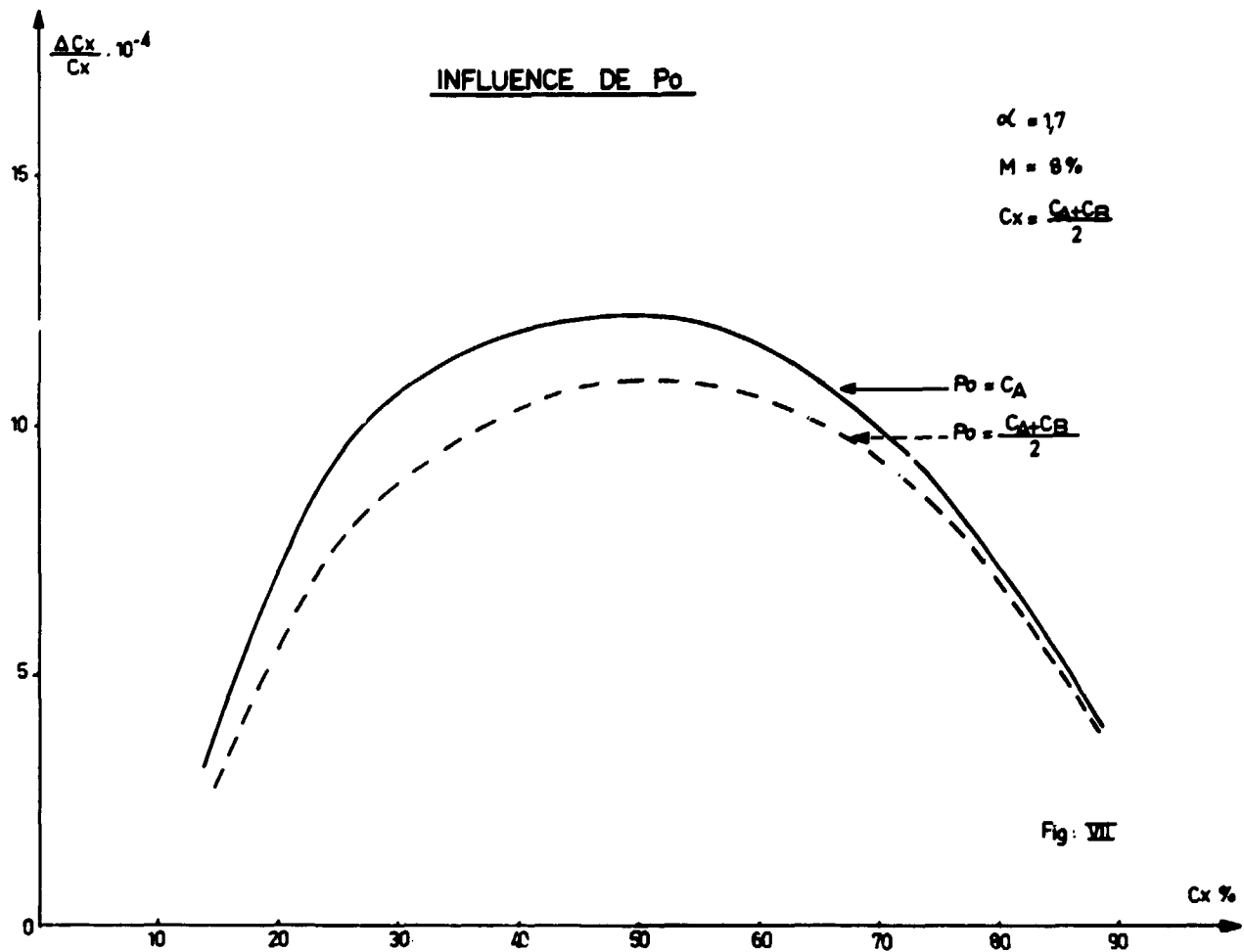


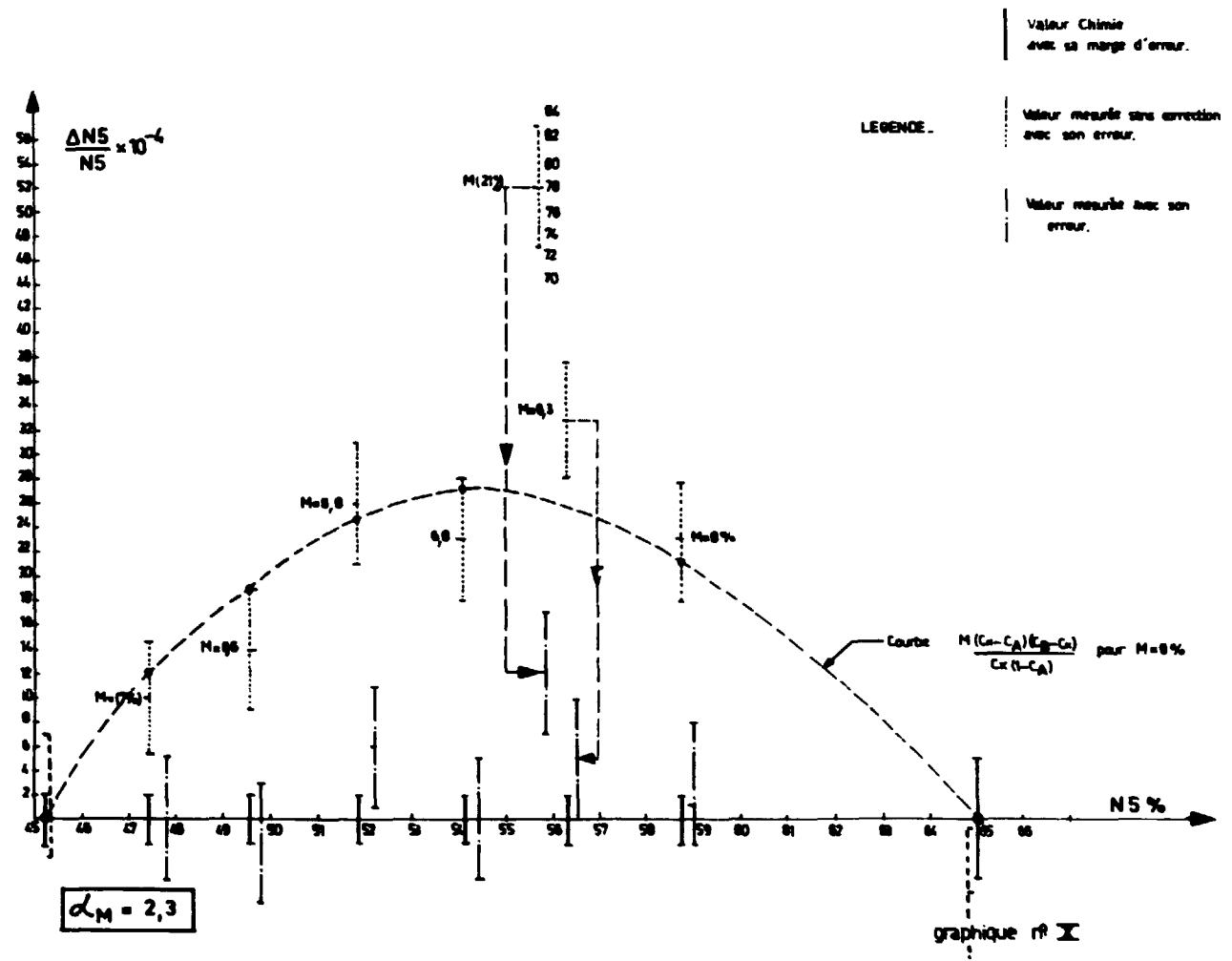
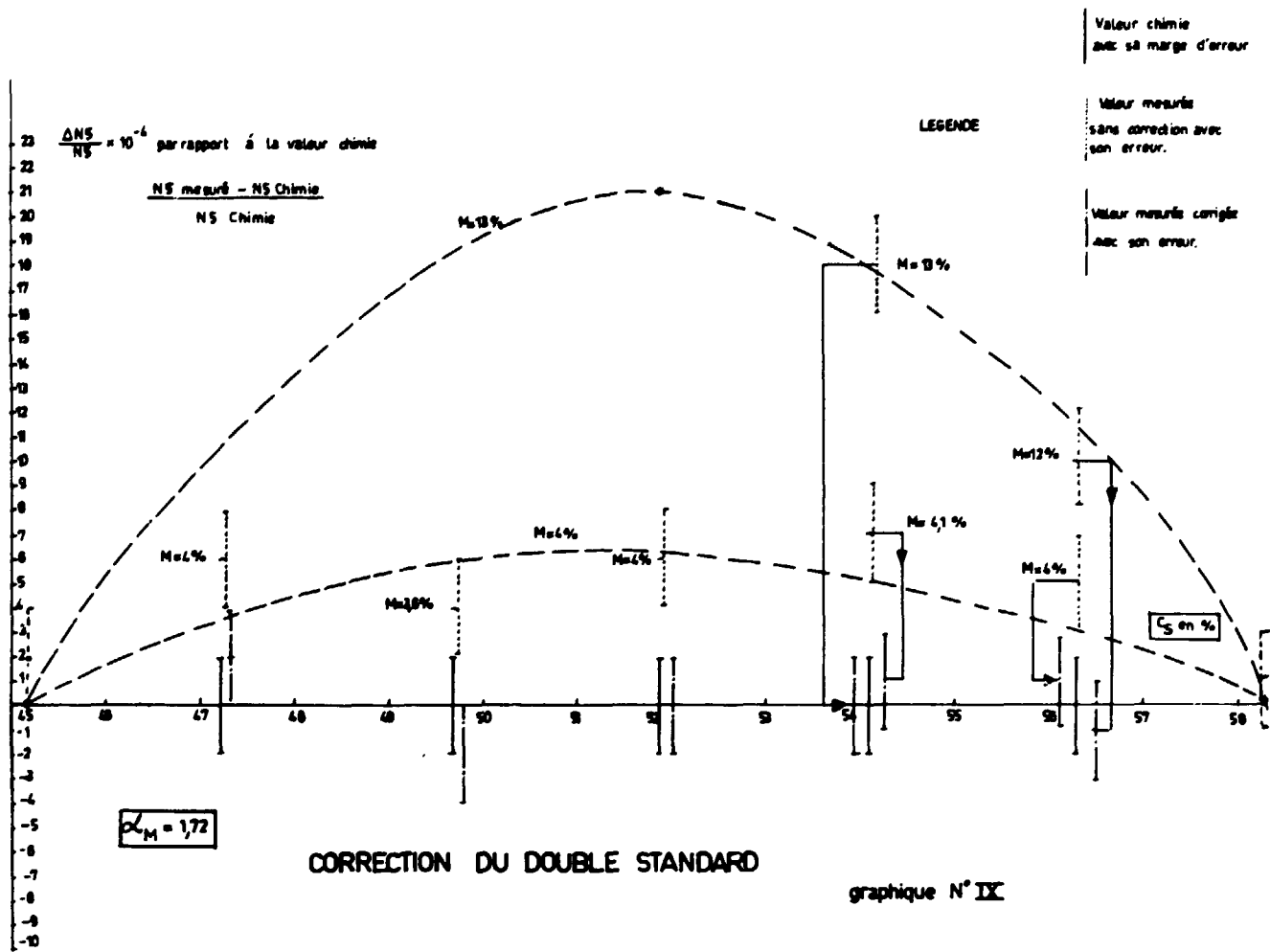












**CONTROLE PAR LA METHODE DU DOUBLE STANDARD  
D'UNE SERIE D'ETALONS ISOTOPIQUES DONT  
LES ENRICHISSEMENTS RELATIFS SONT DE 17**

N <sub>5</sub> %	Nombre de mesures	Coefficient de mémoire moyen%	$\frac{(C_x)_{\text{moyen}} - N_x}{N_x} \cdot 10^{-4}$	$\frac{(\phi_x)_{\text{moyen}} - N_x}{N_x} \cdot 10^{-4}$
27,7	14	31	+5	+1
39,1	12	5,3	+10	+2
45,2	12	6,7	+16	+4
51,8	11	8,8	+19	+4
58,8	13	7,2	+8	-1
65,1	12	11,8	+19	+3
74,4	12	13,0	+12	-2

Erreur relative des N<sub>5</sub> :  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$

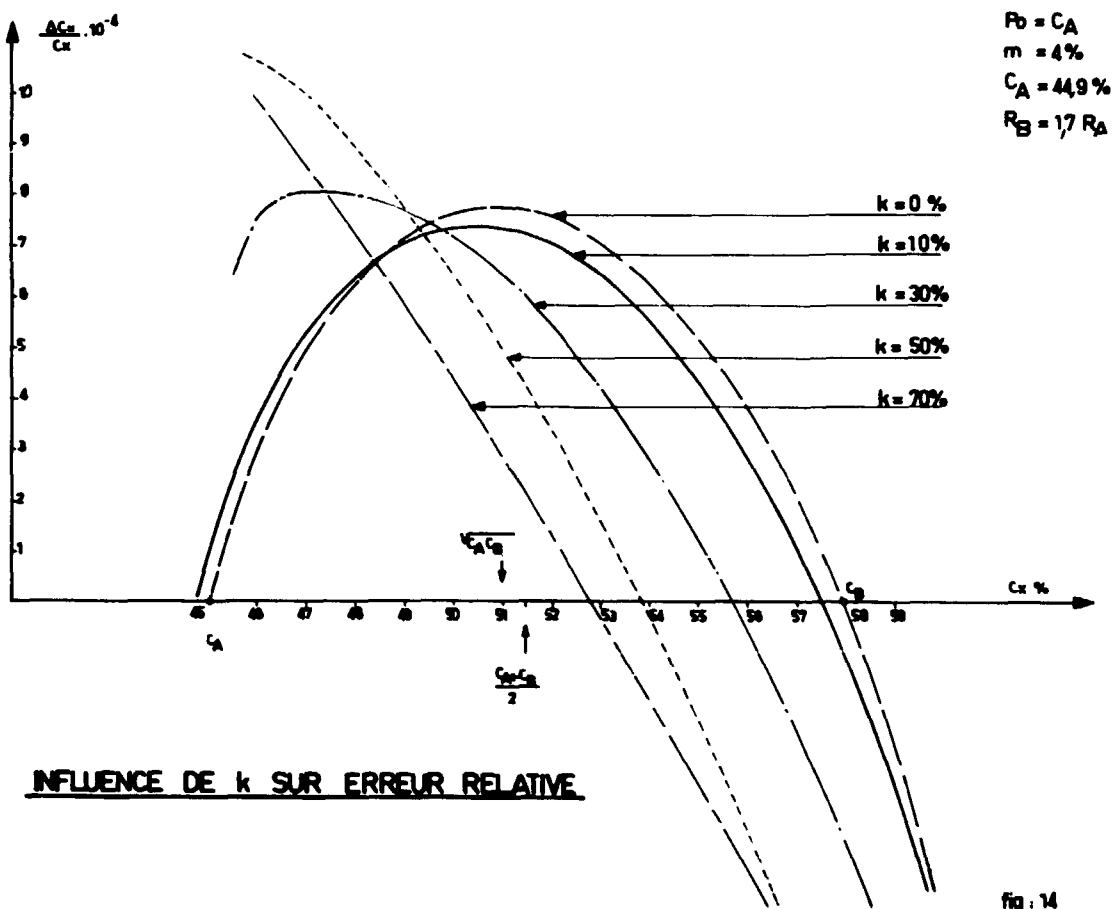
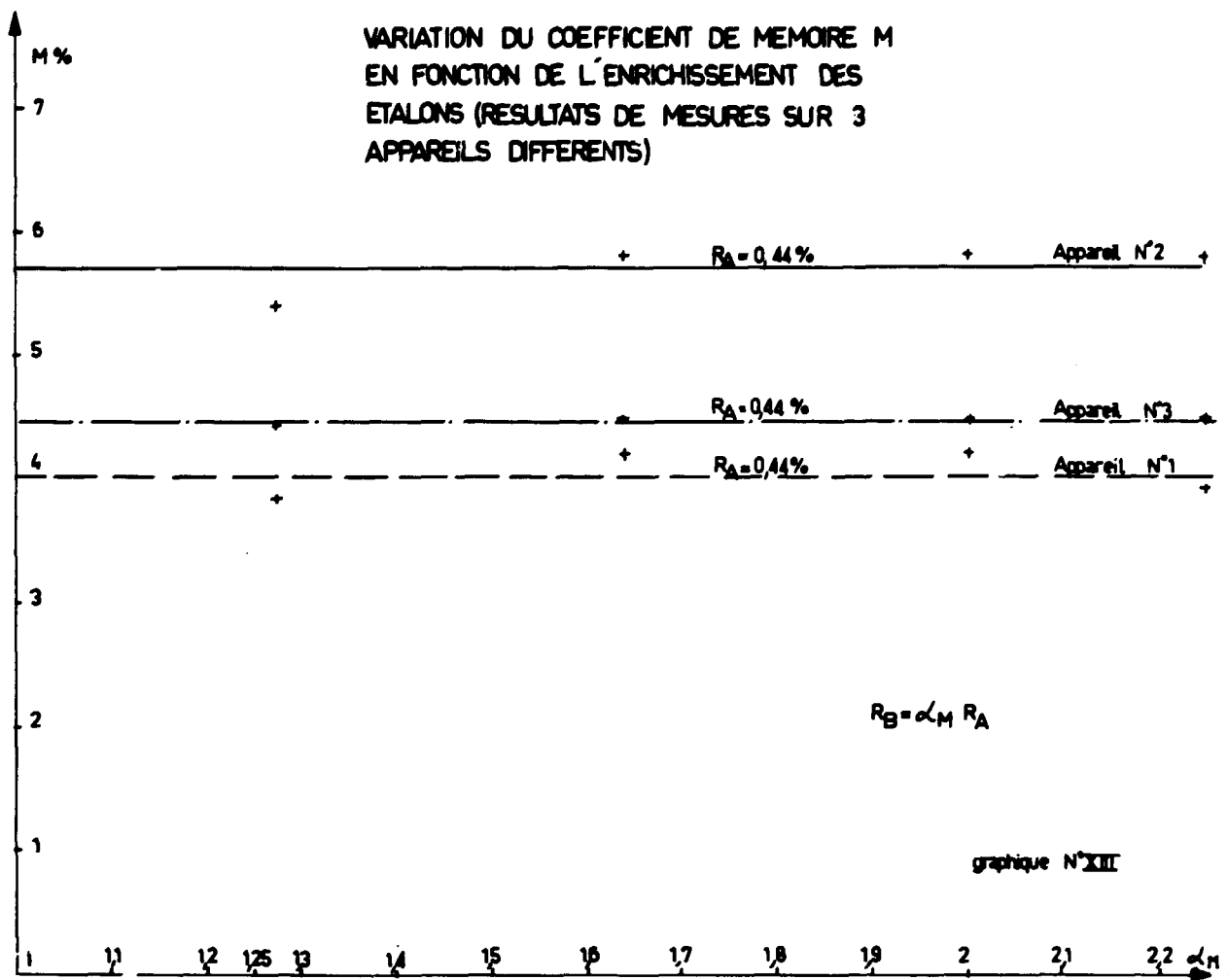
NOTA : La valeur exacte des étalons n'est pas explicitée dans ce tableau

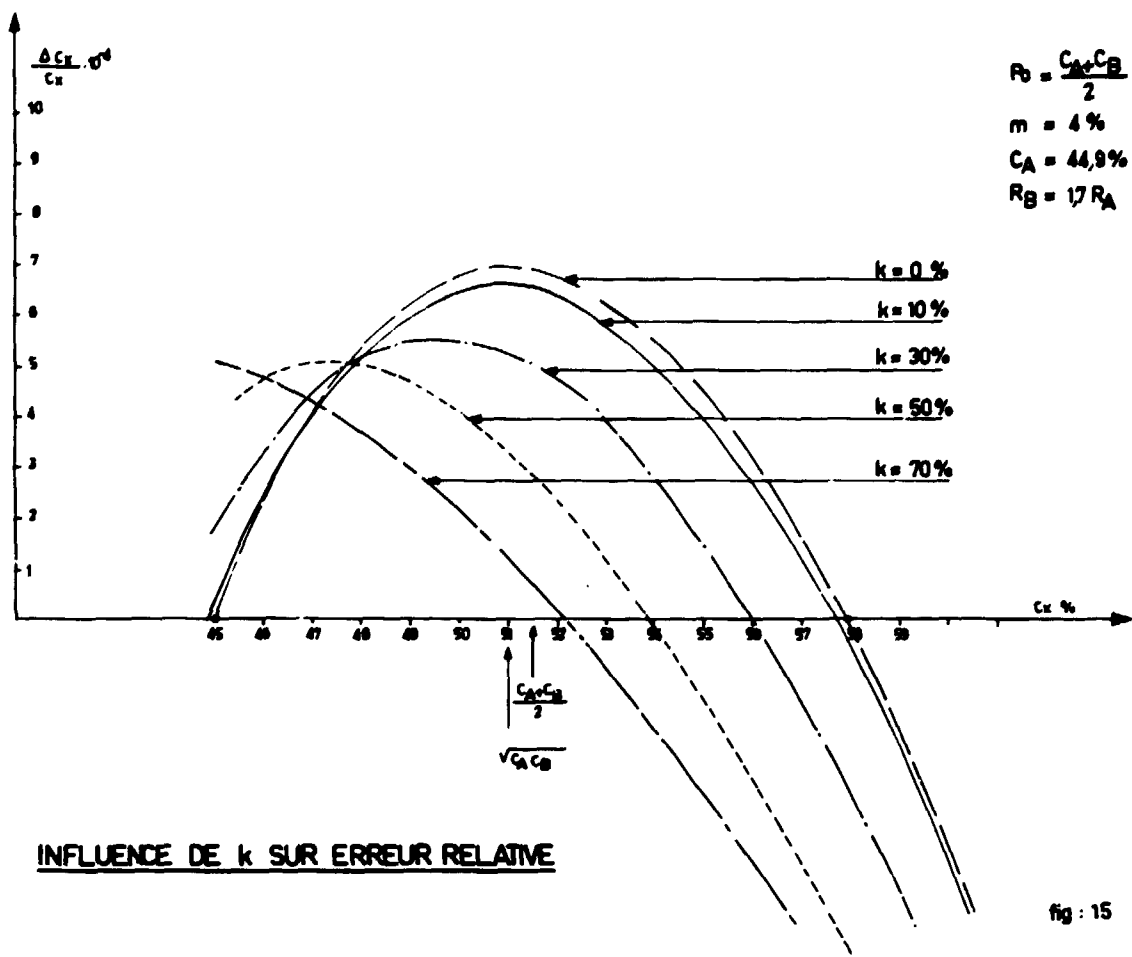
Fig N° XI

**CONTROLE PAR LA METHODE DU DOUBLE STANDARD  
D'UNE SERIE D'ETALONS ISOTOPIQUES.  
LES MESURES ETANT EFFECTUEES SUR LE PIC U 238.  
LES RESULTATS ETANT RAMENES EN CONCENTRATION U 235**

N 5 %	Nombre de mesures	Coefficient de mémoire moyen calculé sur pic U <sub>8</sub>	Erreur relative ramené en concentration N5 sans correction $\cdot 10^{-4}$	Erreur relative ramené en concentration N5 après utilisation de la correction $\cdot 10^{-4}$
29,1	11	7,1	-17	-1
45,2	11	6,2	-15	-4
51,8	10	6,0	-12	-2
58,8	9	6,2	-10	-2
65,1	10	6,7	-7	0

fig XII





**FIN**