

Le Laboratoire d'analyses pour les garanties: Ses fonctions et ses moyens d'analyse

En vertu d'accords de garanties internationaux, l'AIEA a la responsabilité et l'obligation d'effectuer des mesures indépendantes pour vérifier la comptabilité des matières fissiles soumises aux garanties. Cette comptabilité est généralement fondée sur trois catégories de mesures: 1) le volume ou la masse des matières; 2) la teneur des matières en uranium, plutonium et thorium; 3) l'abondance des isotopes fissiles dans les matières.

Au cours des dernières années, les techniques non destructives ont progressé de manière remarquable, ce qui permet souvent aux inspecteurs des garanties de l'Agence de procéder sur le terrain à une vérification complète des mesures. Un autre article du présent numéro est consacré à ces méthodes non destructives. En l'absence de technique non destructive satisfaisante, l'inspecteur sur le terrain ne peut qu'assister à la mesure du volume ou de la masse des matières et obtenir de l'exploitant un échantillon représentatif de ces matières qui est envoyé à un laboratoire aux fins d'analyse destructive.

La possibilité de recourir à des techniques non destructives appropriées a déjà une incidence indéniable sur le programme d'analyses pour les garanties, vu qu'elle a largement contribué à ralentir la progression du nombre des échantillons soumis à des analyses destructives. L'utilisation de techniques non destructives exige néanmoins, parallèlement, que l'on dispose de matières étalons aux caractéristiques bien définies pour étalonnage et ce sont en général les méthodes d'analyse destructive qui permettent de caractériser lesdites matières.

Le Laboratoire d'analyses pour les garanties (LAG) de l'AIEA, à Seibersdorf, Autriche, a été conçu pour procéder à des analyses rapides et exactes des matières nucléaires. Il a été pourvu du personnel et du matériel nécessaires pour examiner environ 2000 échantillons au maximum par an. Avec ce laboratoire, l'Agence dispose donc d'un solide instrument pour obtenir les mesures fondamentales avec lesquelles faire les analyses qui lui incombent dans le cadre de ses responsabilités internationales en matière de garanties.

Le laboratoire, ses installations principales et ses fonctions générales ont été décrits dans le numéro de décembre 1975 du Bulletin (volume 17, No. 6). Le bâtiment venait alors d'être achevé et les premiers appareils d'analyse étaient mis en place. Le laboratoire fonctionne à l'heure actuelle sous le régime d'une licence restrictive du type B délivrée par les autorités autrichiennes. Il fonctionnera à plein régime comme laboratoire de type A lorsque le Gouvernement autrichien aura signé un nouvel accord, dans lequel seront fixées les conditions de coopération entre l'Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie (SGAE) et l'AIEA en vue d'une exploitation sûre du Laboratoire d'analyses pour les garanties.

Néanmoins, presque tout le matériel prévu a été installé dans le nouveau laboratoire (les derniers appareils importants à être installés sont les deux spectromètres de masse), et celui-ci est théoriquement à même d'assurer tous les services prévus. On trouvera ci-après, succinctement énumérés, les moyens d'analyses du nouveau laboratoire d'analyses pour les garanties.

Des micro-colonnes d'échange ionique contenant de minuscules gouttes de résine (sous les entonnoirs) extraient des fractions pures d'uranium et de plutonium dans des échantillons de combustible irradié. Les fractions purifiées sont ensuite soumises à des mesures par spectroscopie de masse. ►



ORGANISATION GENERALE

Le laboratoire est divisé en cinq sections spécialisées dans les domaines suivants: 1) analyse chimique par voie humide de matières contenant de l'uranium et de matières contenant du thorium; 2) analyse chimique par voie humide de matières contenant du plutonium; 3) analyse par spectrométrie de masse; 4) mesures de radiométrie; 5) spectrographie d'émission.

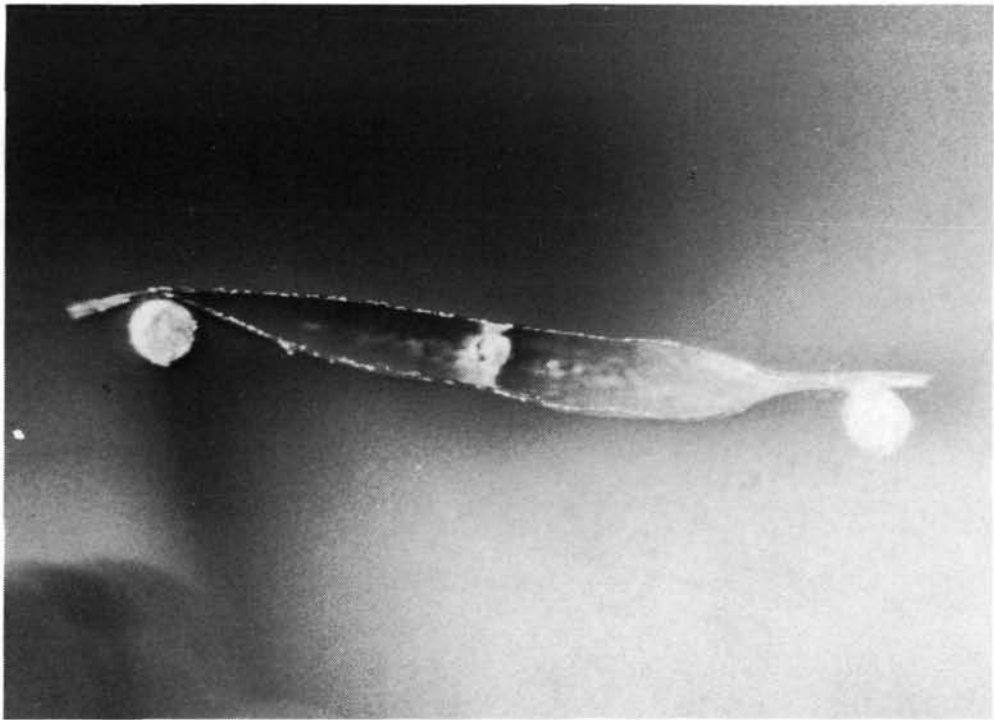
Les échantillons parviennent d'abord à la salle de réception et d'entreposage puis sont dirigés sur les laboratoires d'analyse chimique par voie humide appropriés. Il y est alors procédé à leur analyse pour déterminer leur teneur en uranium, en thorium ou en plutonium et l'on en purifie une partie qui servira à l'analyse isotopique de ces éléments. Cette analyse isotopique est en règle générale effectuée par spectrométrie de masse, bien que les techniques radiométriques soient nécessaires pour confirmer les résultats. La spectrographie d'émission sert à déceler la présence d'impuretés qui pourraient fausser les résultats des analyses chimique et isotopique de l'uranium, du thorium ou du plutonium. Cette combinaison de techniques garantit le caractère sélectif et la rigueur des analyses.

DETERMINATION DE LA TENEUR EN PRODUITS FISSILES

Pour les matières non irradiées, on applique des méthodes normalisées de dosage chimique lorsque les parties d'échantillons contiennent au moins 1 mg à 1 g des éléments fissiles. Par exemple, la teneur en uranium des oxydes peut être déterminée en portant 1 à 20 g du produit à 900°C pour former un oxyde U_3O_8 bien défini qui est pesé. Cette méthode gravimétrique peut donner des résultats d'une précision relative excellente, c'est-à-dire supérieure à 0,01%, en fonction néanmoins de la pureté de l'oxyde utilisé. La pureté de l'oxyde est déterminée par spectrographie d'émission. En général, la méthode est utilisée pour l'analyse des oxydes d'uranium contenant de 0,01% à 0,1% d'impuretés.

Le titrage, qui constitue la méthode de base en laboratoire, est beaucoup plus sélectif. Cette méthode, souvent appelée méthode de Davies et Gray, est maintenant largement utilisée dans les cas où l'exactitude, donc la sélectivité et la précision, sont primordiales. Davies et Gray ont mis cette méthode au point à Winfrith (Royaume-Uni) et l'ont présentée en 1964. Elle a ensuite été affinée par Lerner et ses collaborateurs au laboratoire de New Brunswick (Etats-Unis d'Amérique) et a permis d'atteindre des précisions et des exactitudes relatives de 0,01%. La méthode requiert des échantillons contenant de 10 à 300 mg d'uranium, et s'applique à la mesure de la teneur en uranium de matières très diverses. On notera que l'exactitude de cette méthode est vérifiée commodément par comparaison directe d'étalons primaires d'uranium et de dichromate de potasse. Cette méthode est utilisée depuis 1974 à Seibersdorf où, avec une installation semi-automatique, elle donne d'excellents résultats. Un appareil entièrement automatique y a récemment été mis en service avec une précision et une fiabilité remarquables. Les techniques électrochimiques, comme la coulométrie à courant constant, sont encore plus sensibles. Le LAG est doté d'instruments destinés à l'analyse des échantillons contenant de 2 à 20 mg d'uranium ou de plutonium. Un instrument automatique compact servant régulièrement au dosage du plutonium est aménagé dans une boîte à gants. Sa précision doit être comprise entre 0,2 et 0,05%. La détermination coulométrique du plutonium est faussée néanmoins par la présence de fer dont il faut tenir compte. Une technique de titrage dans une boîte à gants distincte permet, si besoin est, d'obtenir des résultats plus sélectifs. Cette technique est appliquée à Seibersdorf depuis 1969.

Le laboratoire de chimie pour le traitement du plutonium par voie humide est équipé de deux chaînes de six boîtes à gants aux fins d'analyses. Chaque boîte est équipée pour exécuter une phase déterminée de l'analyse: Partage des échantillons, pesée, dissolution, purification, mesures.



Une goutte de résine échangeuse d'ions (au centre) est montée sur un filament de rhénium en forme de coupelle pour être analysée par un spectromètre de masse à deux temps. La goutte de résine contient de 10 à 50 ng d'uranium et de plutonium.

On notera que ces méthodes s'appliquent essentiellement aux matières d'alimentation, aux produits intermédiaires et aux produits des centrales de fabrication de combustible. Les échantillons correspondants se présentent généralement sous forme solide et l'exactitude de leur analyse est généralement subordonnée non à l'efficacité de la technique d'analyse mais à la représentativité et la stabilité des échantillons. La masse minimale de l'échantillon est nécessairement de 2 à 20 g, suivant l'homogénéité du produit; elle est par conséquent bien supérieure aux quantités effectivement nécessaires dans les mesures finales. Heureusement, ces matières qui ne sont pas irradiées se prêtent facilement à l'échantillonnage et il est commode de les expédier au LAG et de les y traiter.

Il n'en est pas de même pour les matériaux irradiés qui sont extrêmement radioactifs et dont les échantillons ne peuvent être expédiés sans un blindage contre les rayonnements gamma de haute énergie émis par les produits fissiles qu'ils contiennent. Ces échantillons sont donc dilués exactement de 200 à 500 fois, à l'installation et sous la surveillance des inspecteurs de l'Agence. La cuve de comptabilité à l'entrée des installations de retraitement est le principal point du cycle du combustible où s'impose l'échantillonnage du combustible irradié. Des fractions de 1 à 3 ml des échantillons dilués sont expédiées à Seibersdorf: leur radioactivité bêta-gamma n'est que de 10mCi environ. Chaque fraction de solution diluée ne contient qu'environ 1 mg d'uranium et 10 à 20 μg de plutonium. C'est trop peu pour procéder à une mesure exacte à l'aide des techniques chimiques par voie humide précédemment décrites; aussi se sert-on d'indicateurs pour l'analyse par dilution isotopique.



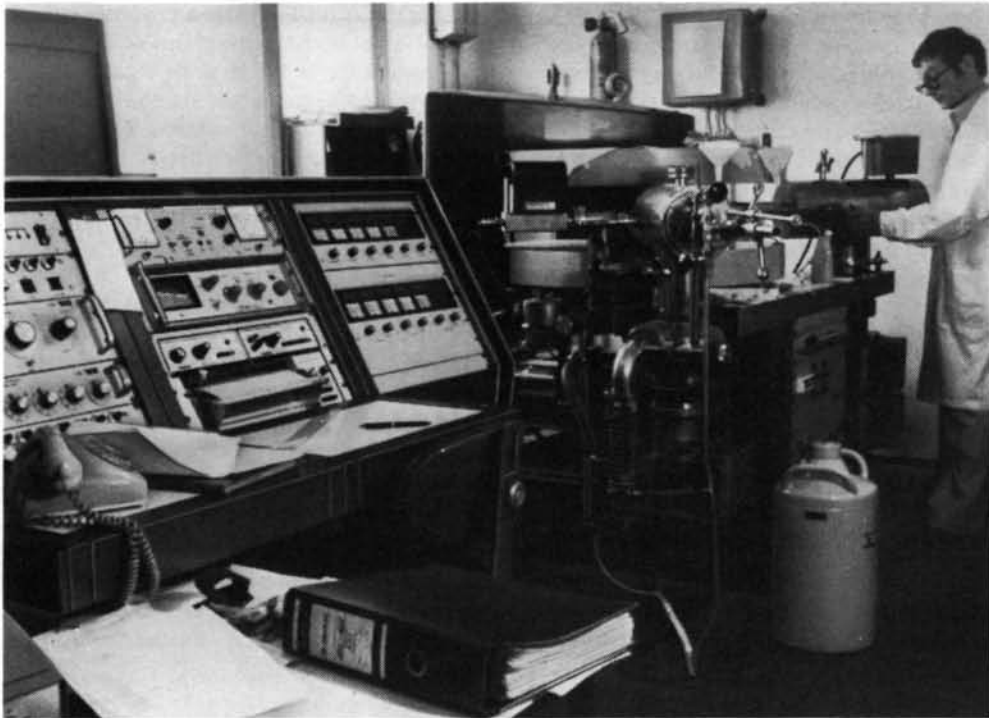
Ce spectromètre de masse à deux temps pour mesurer les impulsions a été spécialement conçu pour l'AIEA par le Laboratoire national d'Oak Ridge.

Une fraction pesée avec précision de l'échantillon dilué est ajoutée à une quantité connue d'isotopes U^{233} et Pu^{242} ou Pu^{244} qui sont pratiquement absents de l'échantillon. Les quantités d'indicateurs U^{233} et Pu^{242} ou Pu^{244} , aussi appelés semences, sont choisies de manière à correspondre aux quantités d'uranium et de plutonium qu'est censée contenir la fraction d'échantillon dilué. On obtient une autre fraction, qui n'est pasensemencée, pour l'analyse isotopique. Ces opérations d'échantillonnage et de dilution sont normalement exécutées à l'usine de retraitement. Les semences nécessaires sont préparées et expédiées au Laboratoire d'analyses pour les garanties à la demande des inspecteurs de l'Agence.

A leur arrivée à Seibersdorf, les fractions d'échantillons avec et sans semence sont traitées derrière un écran local de briques de plomb sous des hottes spéciales. Les fractions d'uranium et de plutonium purs, exemptes d'isotopes Am^{241} et de produits de fission, sont isolées par une méthode d'échange d'anions sur colonnes microchromatographiques jetables et mesurées par spectrométrie de masse.

AUTRES MESURES D'ANALYSE CHIMIQUE

Comme on l'a vu plus haut, la spectrographie d'émission est la principale méthode d'enquête dont nous disposons pour déterminer les conditions de dosage exact avec une préparation minimale d'échantillons. Cette méthode peut fournir simultanément la détermination semi-quantitative ou quantitative de 10 à 30 éléments qui sont présents à des concentrations comprises entre 0,01 et 0,1%. Intéressante est la présence d'éléments qui exigent des méthodes spéciales de dissolution ou qui faussent la mesure finale.



Ce spectromètre de masse pour mesurer l'ionisation superficielle (de type AVCO) exige des échantillons de 0,1 à 1 μg de plutonium ou de 1 à 10 μg d'uranium.

Le même appareil sert à l'analyse de matières contenant de l'uranium, du thorium ou du plutonium.

Si un élément parasite est présent à une concentration supérieure à 0,5 ou 1%, la spectrographie d'émission peut ne pas donner les résultats qui permettraient de corriger le dosage chimique. Il faut alors recourir aux méthodes calorimétriques et spectrochimiques.

ANALYSE ISOTOPIQUE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

Deux spectromètres de masse à ionisation superficielle sont en service au LAG depuis novembre 1976. Les deux appareils peuvent être utilisés indifféremment pour l'analyse isotopique de l'uranium, du thorium ou du plutonium ou d'autres éléments lourds, mais ils présentent des différences fondamentales dans leur conception et leurs caractéristiques. Le premier, appareil plus traditionnel, est à aimant unique avec affichage d'électromètre. Il exige des charges d'échantillons de 0,1 à 1 μg de plutonium ou de 1 à 10 μg d'uranium et permet de déterminer de 1% d' U^{235} avec une précision relative de l'ordre de 0,2%.

Le deuxième appareil a été spécialement mis au point pour l'Agence par le Laboratoire national d'Oak Ridge (Etats-Unis) et a été installé en septembre 1976. C'est un instrument à deux aimants avec affichage du comptage des impulsions, légèrement moins précis que le précédent: il permet de mesurer couramment la présence de 1% d' U^{235} avec une précision relative de 0,3 à 0,4%, mais il est environ 100 fois plus sensible et a une précision optimale avec des charges d'échantillons de 10 à 50 ng seulement.

Cette caractéristique a amené R. Walker et ses collaborateurs d'Oak Ridge à proposer en 1974 une solution élégante pour combiner la purification et le chargement de l'échantillon en une seule opération. Avec la méthode classique, une goutte de 1 à 10 μl de solution diluée de l'échantillon purifié est déposée à l'aide d'une pipette sur la surface d'un filament de rhénium ou de tantale très pur. Ce filament est chauffé électriquement pour faire évaporer le liquide, puis est monté sur la chambre d'ionisation du spectromètre. Dans la méthode des perles de résine proposée par le Oak Ridge National Laboratory, 10 à 20 perles de résine échangeuses d'anions sont immergées toute une nuit dans environ 0,2 ml d'une solution d'acide nitrique contenant 0,1 à 0,5 μg de plutonium. Les perles de résine absorbent l'uranium et le plutonium en laissant l'américium et les produits de fission dans la solution. La concentration en acide peut être ajustée de manière que les perles de résine absorbent des quantités égales d'uranium et de plutonium, environ 10 à 50 ng par perle. Une perle chargée est extraite de la solution et déposée sur une coupelle de rhénium. Cette méthode est extrêmement séduisante pour le contrôle des solutions de combustible irradié, du fait que les perles de résine peuvent être immergées à l'installation même dans l'échantillon solution. Les perles chargées, exemptes en principe de produits de fission, peuvent être expédiées au LAG dans des conteneurs du type A ou même des conteneurs industriels classiques.

L'autre caractéristique remarquable de l'appareillage tandem est son aptitude à mesurer la présence de quantités minimales d'un isotope peu important en présence d'un isotope important voisin, par exemple les parties par millions des isotopes U^{236} et U^{234} par rapport à l'isotope U^{238} . Cette information est intéressante dans les méthodes de contrôle fondées sur les techniques de corrélation isotopique.

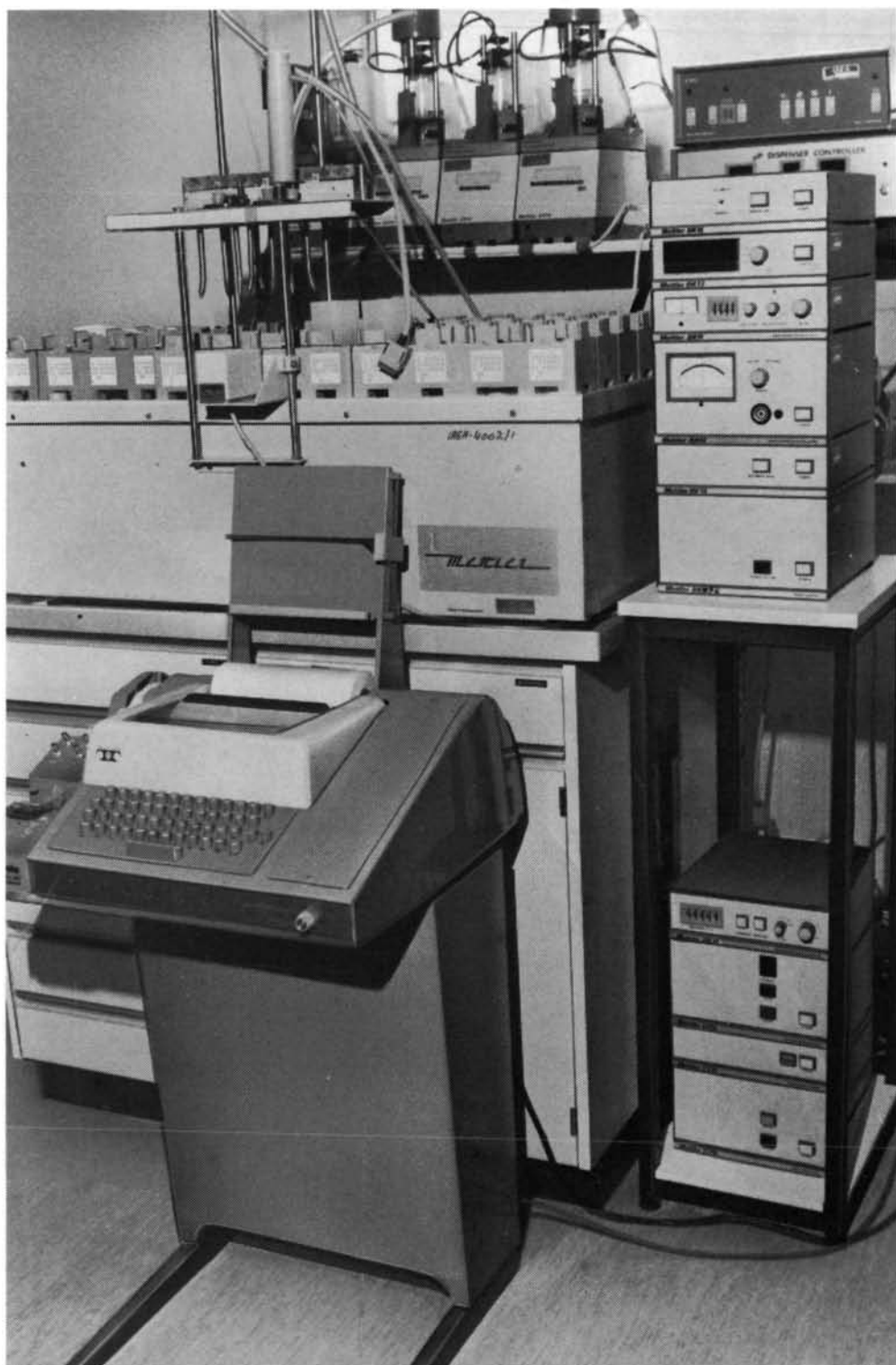
RADIOMETRIE

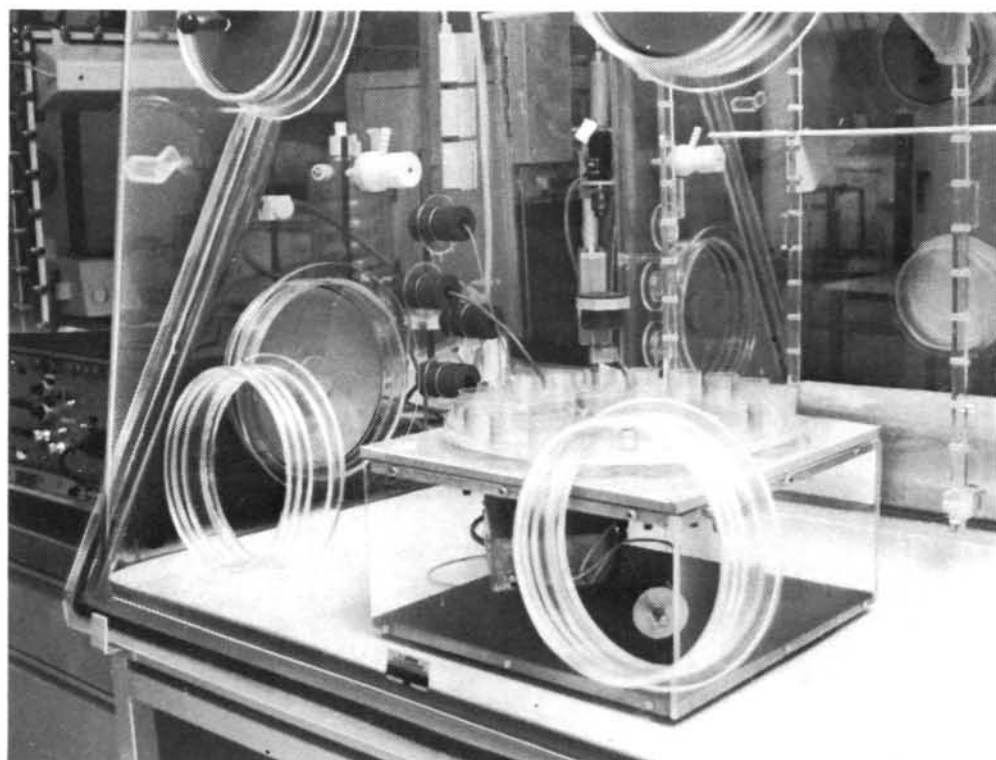
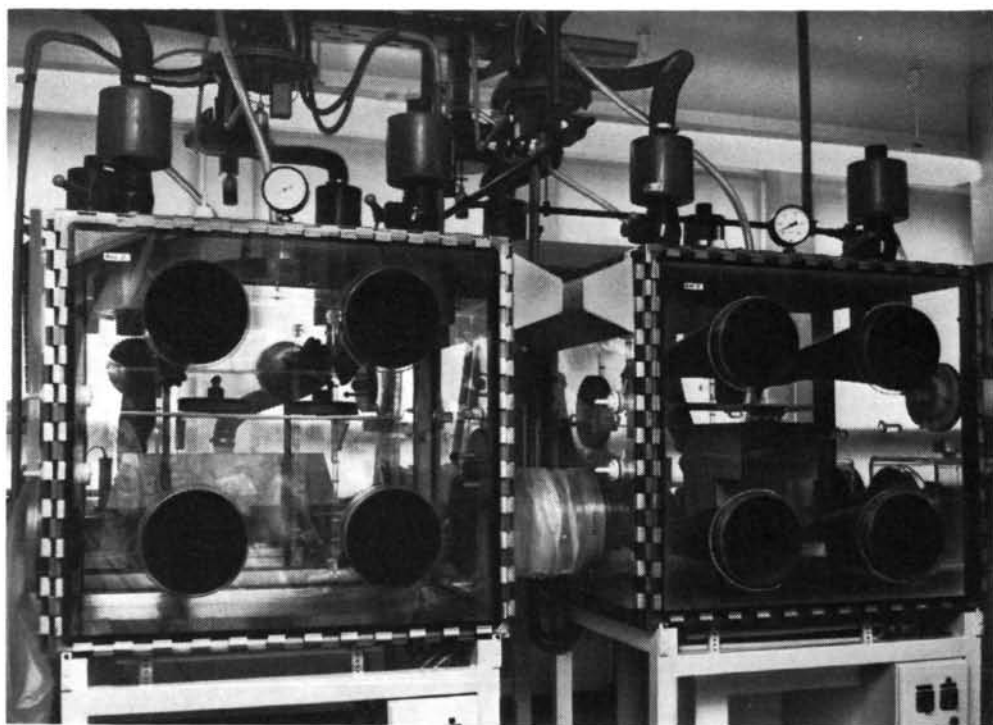
Le LAG est aussi équipé pour la spectrométrie à scintillation et la spectrométrie gamma à haute résolution, les mesures de transmission gamma et la spectrométrie alpha. Ces techniques servent essentiellement d'appoint à la spectrométrie de masse. Les teneurs en isotopes U^{235} et Pu^{239} peuvent être mesurées par spectromètre gamma et la teneur en isotope Pu^{238} est vérifiable par spectrométrie alpha. Lesdites techniques sont également indispensables pour caractériser les matières de référence dans les techniques d'essai non destructif.

La spectrométrie à forte résolution par exemple dépiste des radioisotopes comme Pb^{212} qui peuvent contrarier la mesure non destructive de la teneur en U^{235} . La spectrométrie gamma est aussi utilisée fréquemment pour les essais rapides non destructifs d'échantillons d'inspection et les dépannages. Les techniques radiométriques sont essentielles pour le contrôle des déchets radioactifs produits dans le laboratoire.

TRAITEMENT DES DONNEES

Les spectromètres de masse et les spectromètres gamma sont reliés à des miniordinateurs qui contrôlent le rassemblement des mesures et calculent les résultats. Toutes les réductions de données sont en fait progressivement exécutées sur miniordinateurs. D'autres instruments d'analyse peuvent aussi effectuer des mesures pour le traitement direct par ordinateur de sorte que finalement on obtient tous les résultats des analyses et les rapports y relatifs sans aucune transcription manuelle. L'emploi des miniordinateurs non seulement facilite le processus d'analyse, mais est un moyen pratique d'appliquer des tests statistiques pour vérifier la qualité des résultats des analyses. Il reste actuellement peu à ajouter aux instal-





lations du Laboratoire d'analyses pour les garanties pour rendre possible la transmission directe de ces résultats d'analyses au grand ordinateur du Siège de l'Agence. La Division du traitement de l'information relative aux garanties procède alors à une évaluation plus poussée. Les résultats des laboratoires des garanties de l'Agence sont combinés avec les résultats fournis par le réseau de laboratoires d'analyses de l'Agence et vérifiés de manière plus approfondie dans le cadre du programme de contrôle de la qualité exécutée par le réseau. Le Laboratoire d'analyses pour les garanties de l'Agence participe aussi à diverses opérations internationales de comparaison entre laboratoires ou à des programmes internationaux d'assurance de la qualité des analyses.

▲ *Partie d'une chaîne de boîtes à gants alpha pour l'analyse chimique humide de matières non irradiées contenant du plutonium.*

◀ *Ce coulomètre de potentiel contrôlé automatique placé dans une boîte à gants sert à l'analyse périodique du plutonium.*