

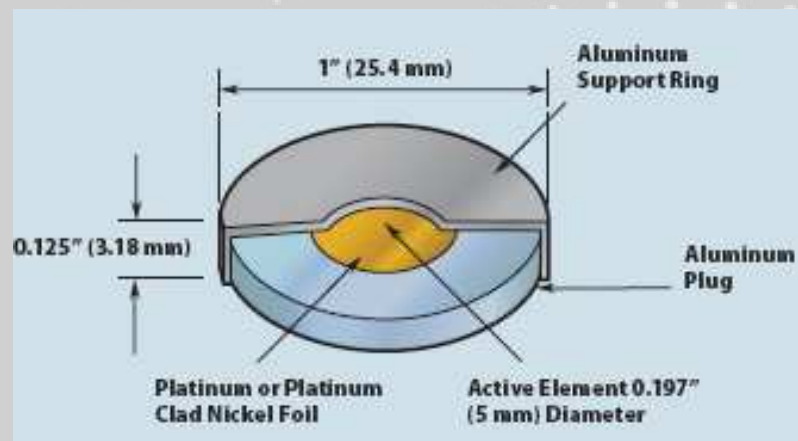


Préparation de sources α

Licence Métrologie Chimique et Nucléaire

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives - www.cea.fr

J. AUPIAIS
CEA, DAM, DIF
91297 Arpajon

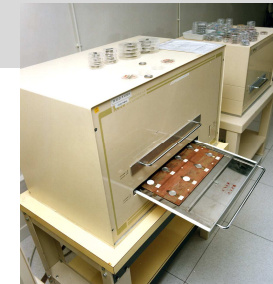


Caractéristiques et spécifications

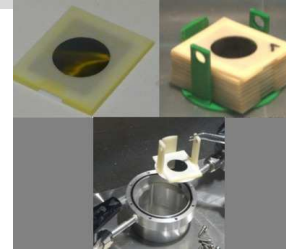
1. Comptage de particules α Analyses, bilan matière



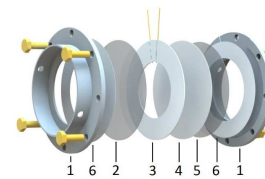
Par Inconnu — CDC PHIL image library, PHIL id#12020, Domaine public, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10354956>



Compteur proportionnel



2. Spectrométrie α Analyses isotopiques



3. Physique nucléaire Réactions nucléaires

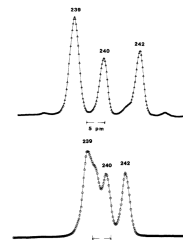


Fig. 5. Spectra of an isotope mixture of ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu . The concentration of each individual isotope was: ^{239}Pu 40%, ^{240}Pu 40%, ^{241}Pu 20%. The energy of the ^{239}Pu α is 5.157 MeV.

Wavelength (nm)*	239-240 isotope shift (pm)†		240-242 isotope shifts (pm)	Intensity Pu-242‡	Ref. [2]
381.48833	+2.5	(+3.33)	4.40	80000	1000
385.68484	-4.8	(-4.52)	5.86	37000	300
390.72145	-4.7	(-4.90)	5.04	26000	3000
391.34803	-5.3	(-5.12)	6.64	90000	1000
393.55516	-6.8	(-7.00)	9.2	23000	30
397.22030	-4.4	(-5.03)	6.46	183000	3000
398.98770	^	(-10.6)	†	†	300
402.15421	-7.9	(-7.60)	9.65	153000	3000
412.35012	-7.6	(-8.60)	†	†	300
419.00625	-4.2	(-4.49)	5.72	82000	10000
437.99035	+6.0	(+5.62)	7.89	10100	10000
439.64458	-5.9	(-5.74)	7.35	183000	10000

Kandzia F. et al Development of a liquid scintillator based active fission target for FIPPS, Eur. Phys. J. A., to be published

Meot V. et al $^{239}\text{Pu}(n,2n)^{238}\text{Pu}$ cross section measurement using a recoil method, Phys. Rev. C, to be published

4. Physique du solide Structures électroniques

5. Ionisation Elimination électricité statique

Source ^{241}Am – détecteur d'incendie



Source ^{210}Po 60 MBq

- Nature du substrat : *épais ou transparents aux rayonnements, conducteur ou non conducteur*
- Géométrie : *définie ou 4π*
- Nature de la couche déposée : *métal, sels ou oxydes*
- Masse & géométrie du dépôt : *circulaire, carré, etc.*
- Structure du dépôt : *polycristallin ou amorphe*
- Adhésion au substrat

Exemple : analyse quantitative par spectrométrie α

Dépôt mince : résolution optimale

Géométrie définie : détecteur PIPS

Dépôt d'oxyde : conséquence de l'électrodéposition utilisée pour obtenir des couches minces

Substrat conducteur : électrodéposition

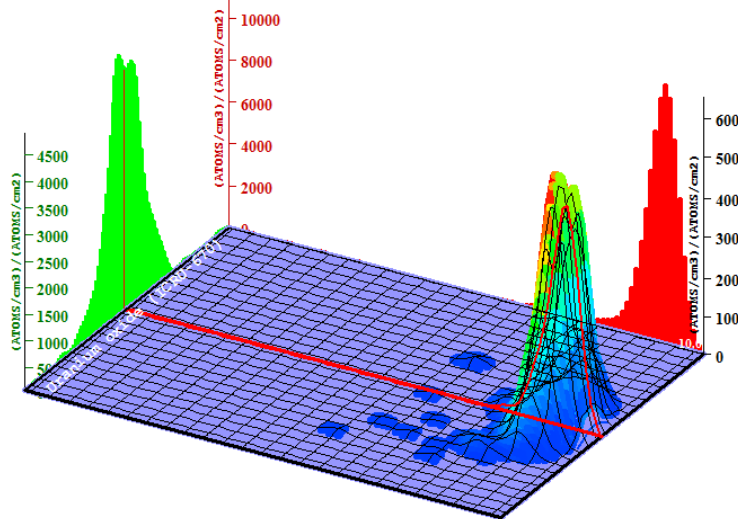
Dépôt amorphe : conséquence de la méthode d'électrodéposition

Forte adhésion au substrat : chambre de détection sous vide léger

$$\frac{dE}{dx} = -N_V Z \frac{Z_1^2 e^4}{8\pi\epsilon_0^2 m_0 V_1^2} \text{Log} \frac{2m_0 V_1^2}{I}$$

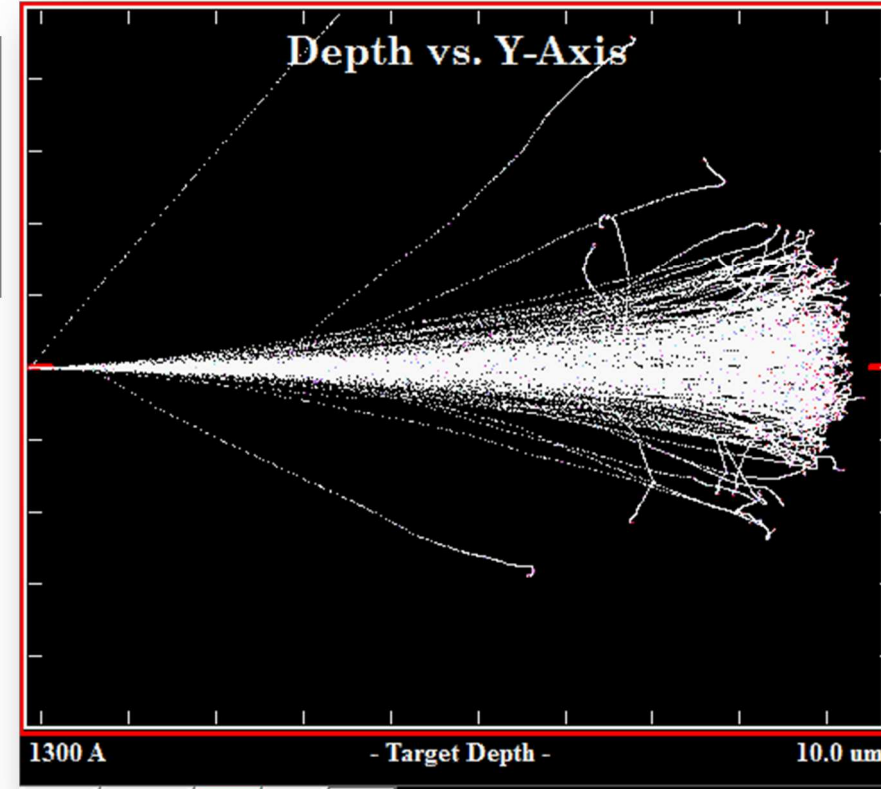
Ion Distribution

Ion Range = 9.02 μm Skewness = -3.377
Straggle = 4685 \AA Kurtosis = 20.546



Plot Window goes from 1300 \AA to 10.0 μm ; cell width = 987 \AA
Press PAUSE TRIM to speed plots. Rotate plot with Mouse.

Ion = He (4.2 MeV)

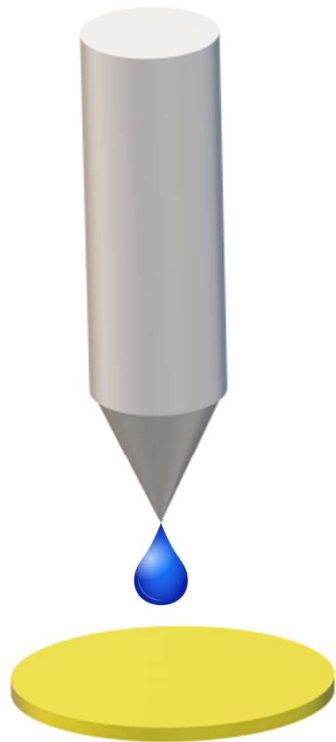


$$\rho = 10,97 \text{ g/cm}^3 \rightarrow e = 9 \mu\text{m}$$

Remarque : un alpha de **5 MeV** dans un dépôt de **100 $\mu\text{g/cm}^2$** perd **20 keV**.



Le dépôt direct

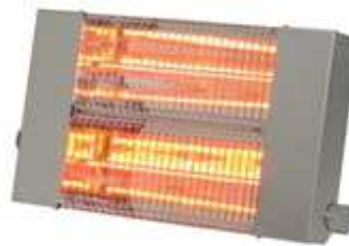
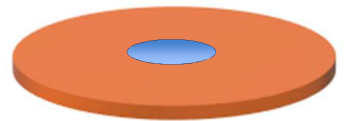


① Dépôt des gouttes

poids connu

② Evaporation

à sec

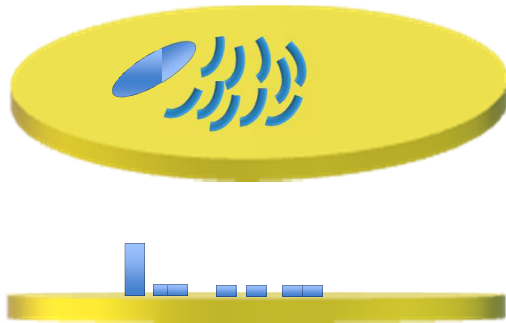


③ Calcination

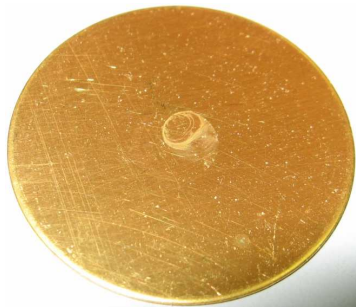
au rouge sombre



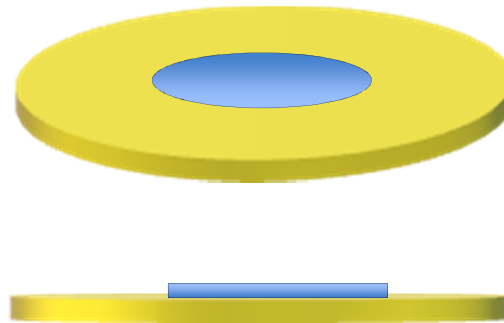
Sans mouillant



non centré
épais
non homogène



Avec mouillant

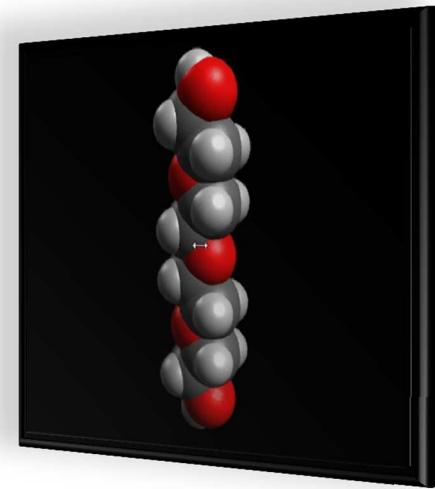
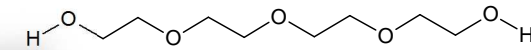


centré
peu épais
homogène

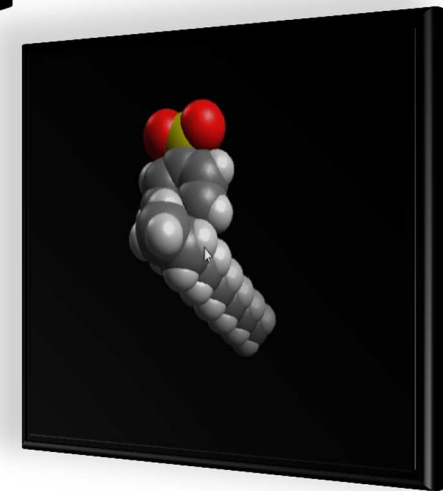
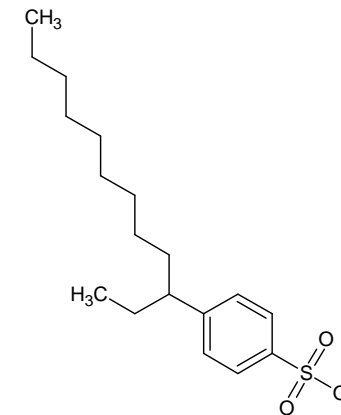


Quelques mouillant :

- T.E.G.



- Teepol

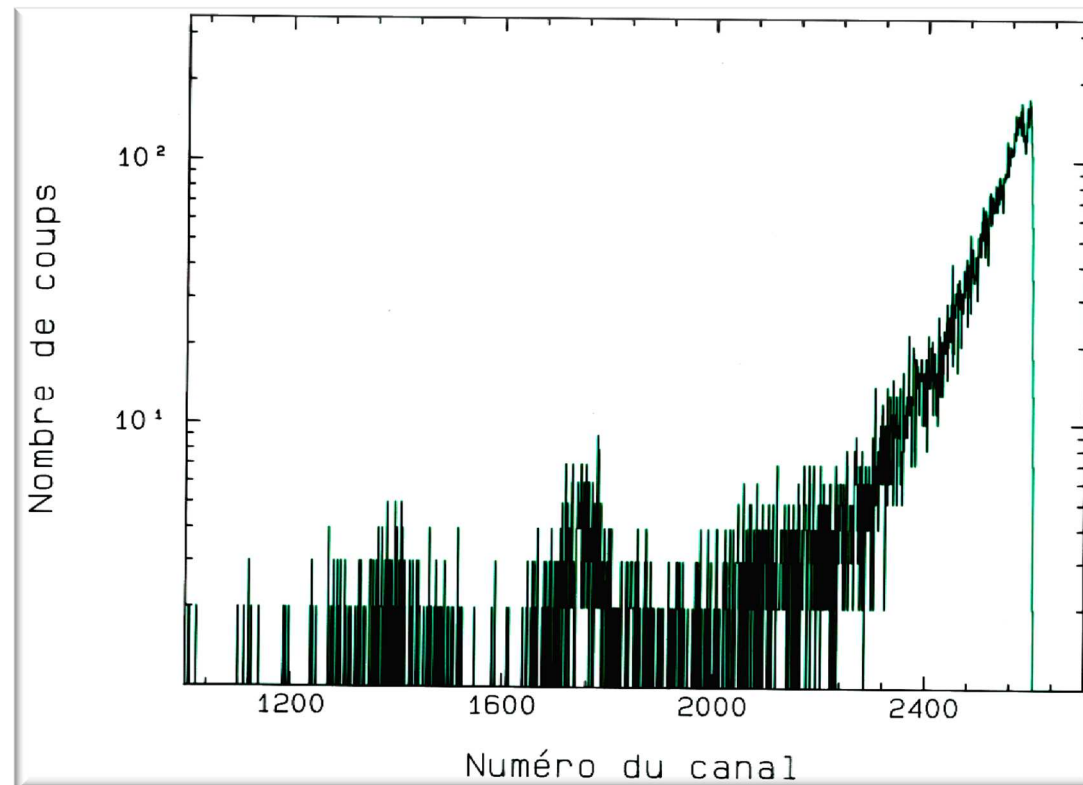


- **Avantages**

- *rapide*
- *aisé*
- *rendement 100 % donc quantitatif*
- *substrat quelconque (résistant à la chaleur)*

- **Inconvénients**

- *non sélectif*
- *sur solutions peu chargées en sels non volatils*
- *centrage et surface aléatoires (sans mouillant)*



Solution pure de ^{244}Cm

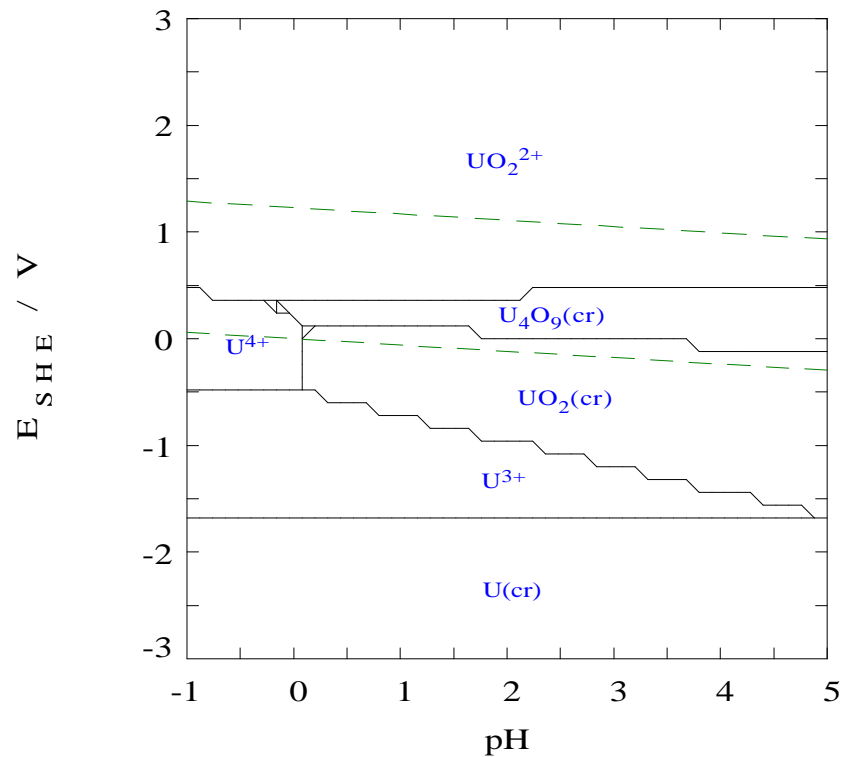


L'électrodéposition (Electroprécipitation)

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives - www.cea.fr

- Cations difficiles à réduire (potentiel $< -1,8$ V) :
 - U^{3+}/U^0 $-1,798 \pm 0,020$ V/ENH
 - Np^{3+}/Np^0 $-1,772 \pm 0,020$
 - Pu^{3+}/Pu^0 $-2,000 \pm 0,009$
 - Am^{3+}/Am^0 $-2,068 \pm 0,016$
 - Cm^{3+}/Cm^0 $-2,06 \pm 0,03$
- Masse électrodéposée n'est pas déterminable par le courant.
- Variation de pH.

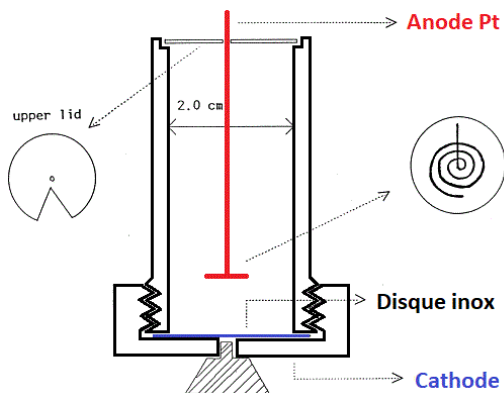
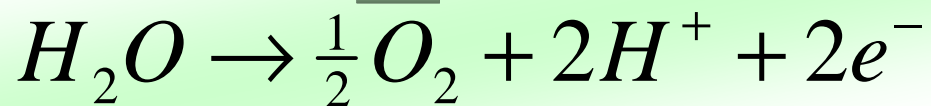
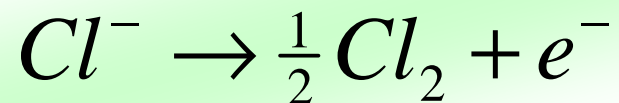
$$[UO_2^{2+}]_{TOT} = 10.00 \mu M$$



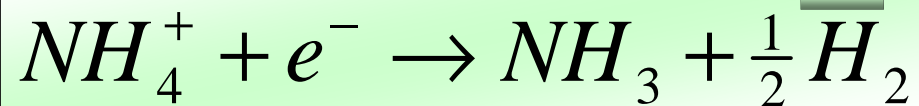
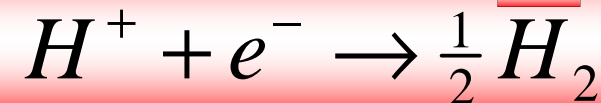
$t = 25^\circ C$

Milieu d'électrolyse : NH_4Cl 5,5 M à pH = 1 (Pu) – 2 (autres An)

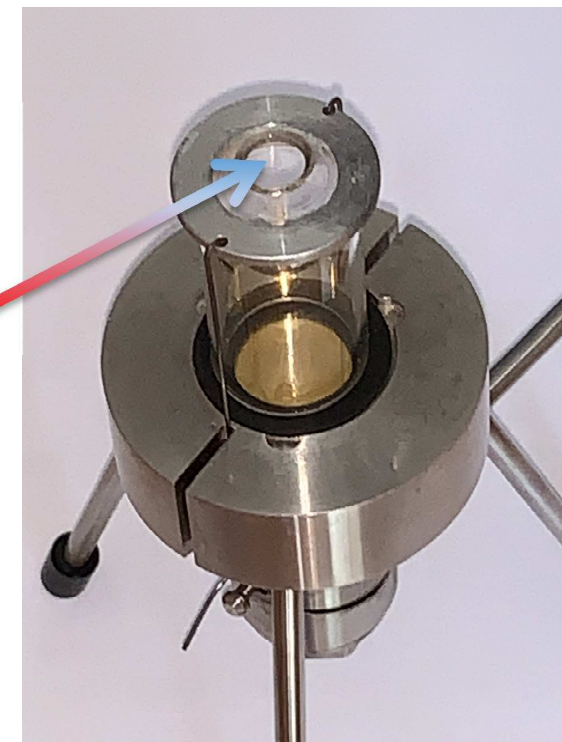
Anode

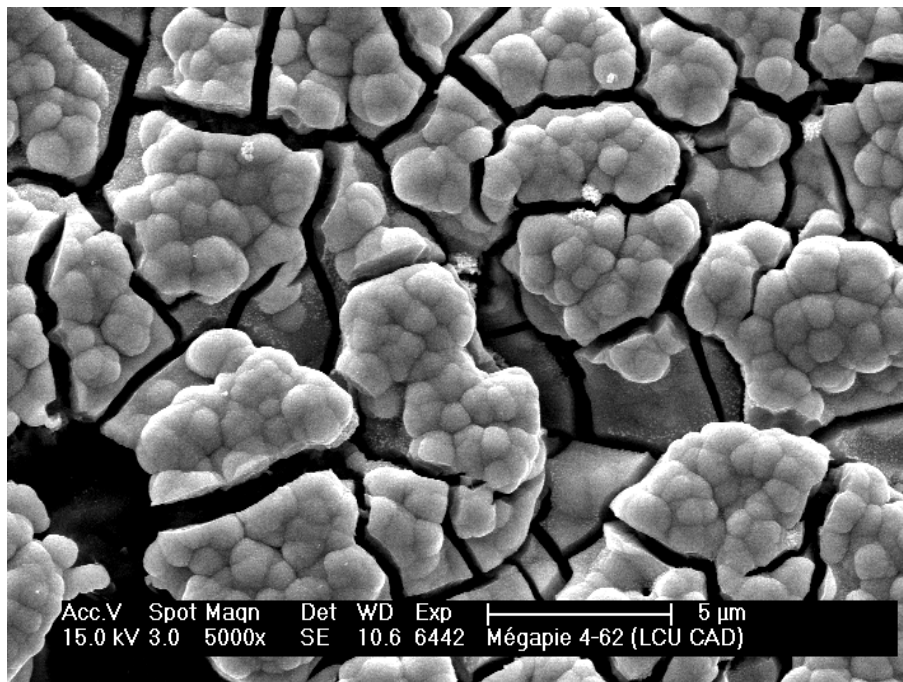
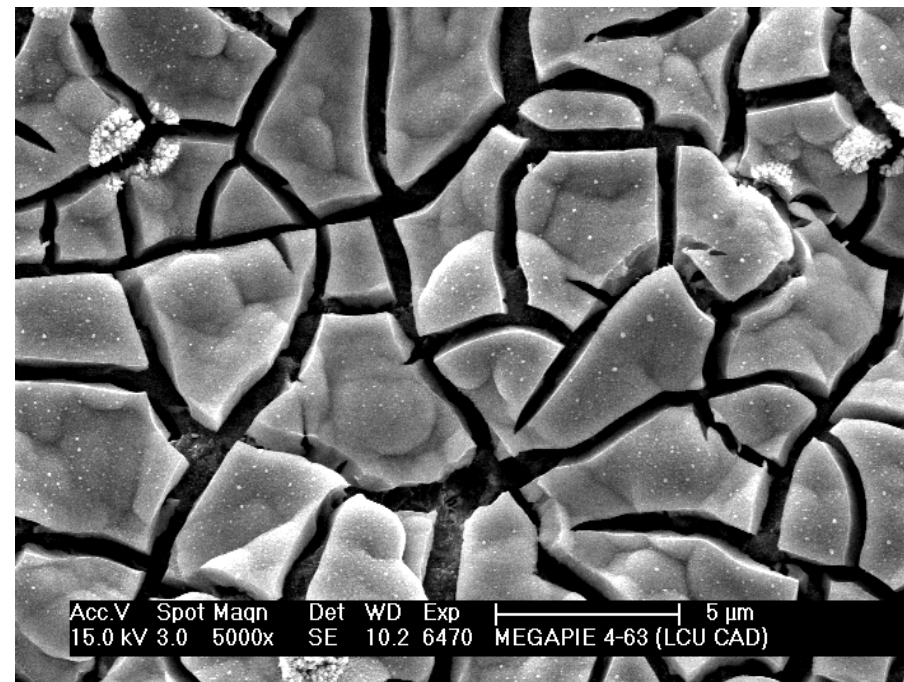


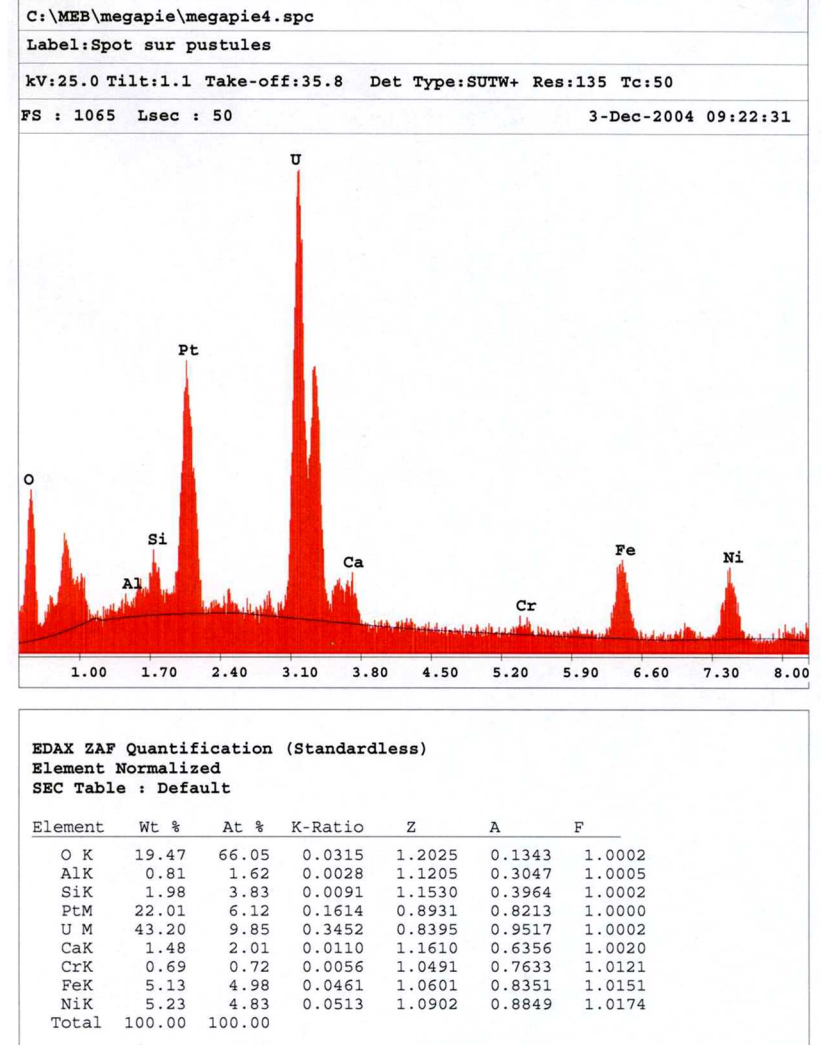
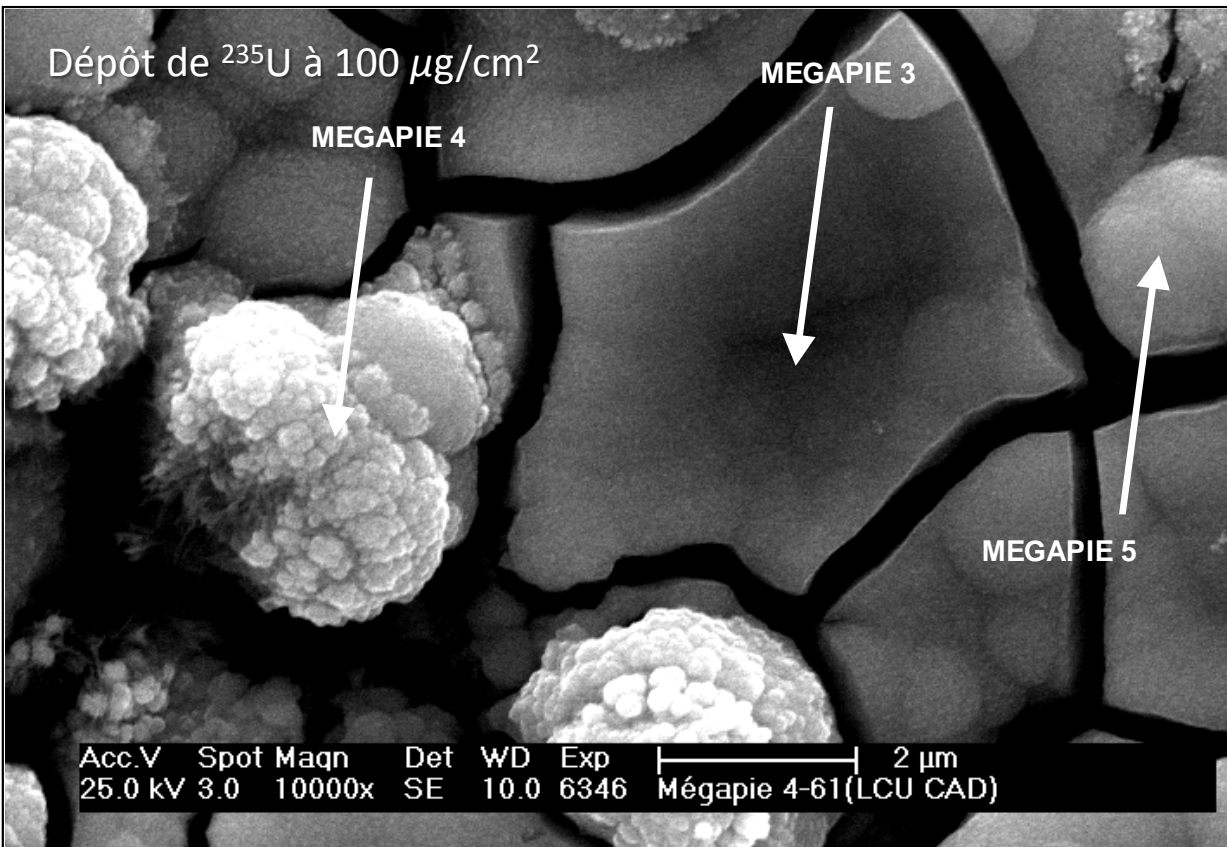
Cathode

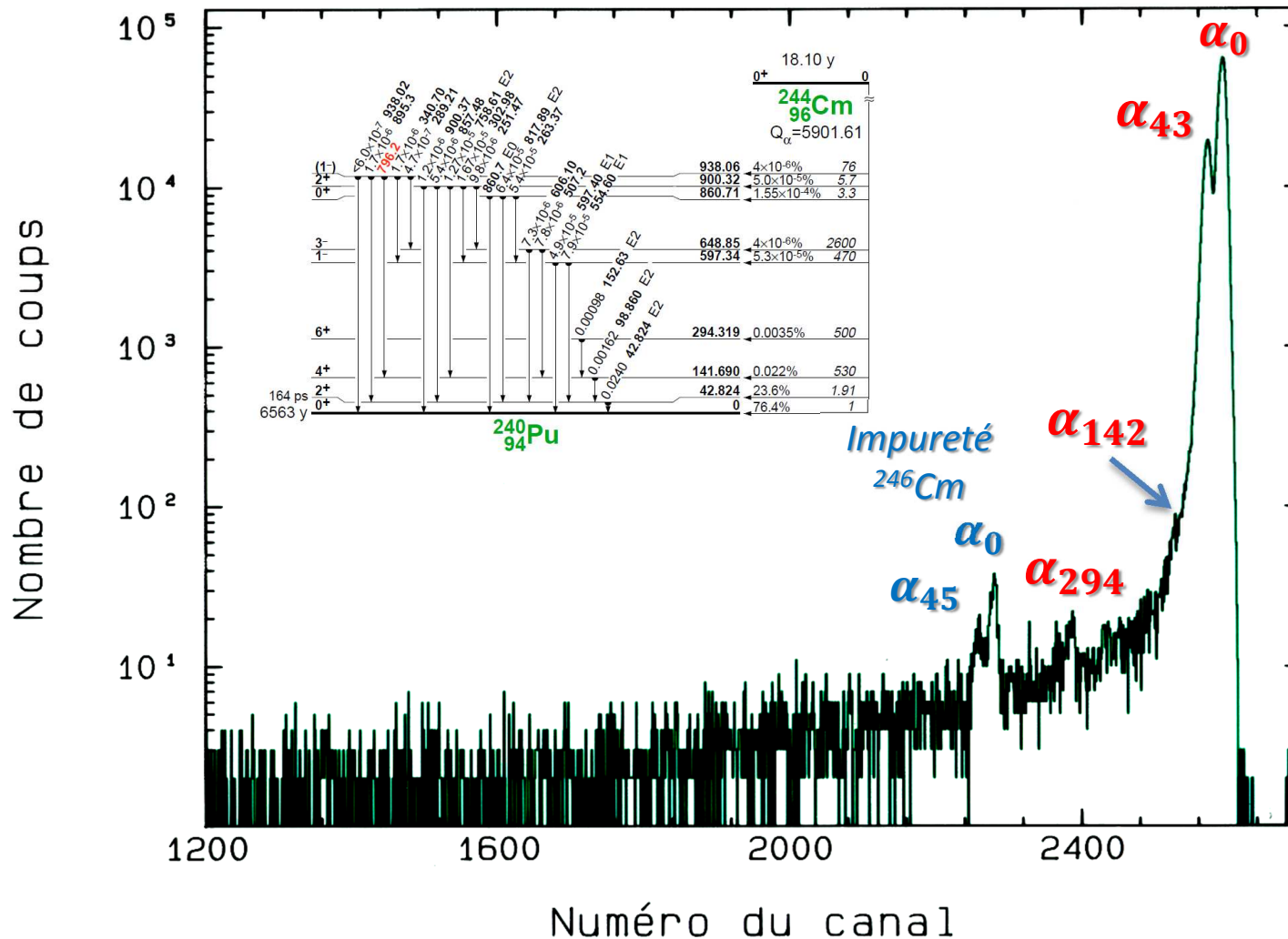


- Dépôt soluble dans l'électrolyte : ajout de soude ou d'ammoniaque avant de couper le courant.
- Production importante de gaz : remplissage à mi-hauteur, protections contre les projections.
- Dépôt d'hydroxyde : lavage à l'alcool car certains hydroxydes sont légèrement soluble dans l'eau à $\text{pH} = 5$ (équilibre avec le CO_2 atmosphérique).
- Dépôt peu adhérent : calcination au rouge sombre.



T = 400 °C**T = 600 °C**Dépôt de ^{241}Am à $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$







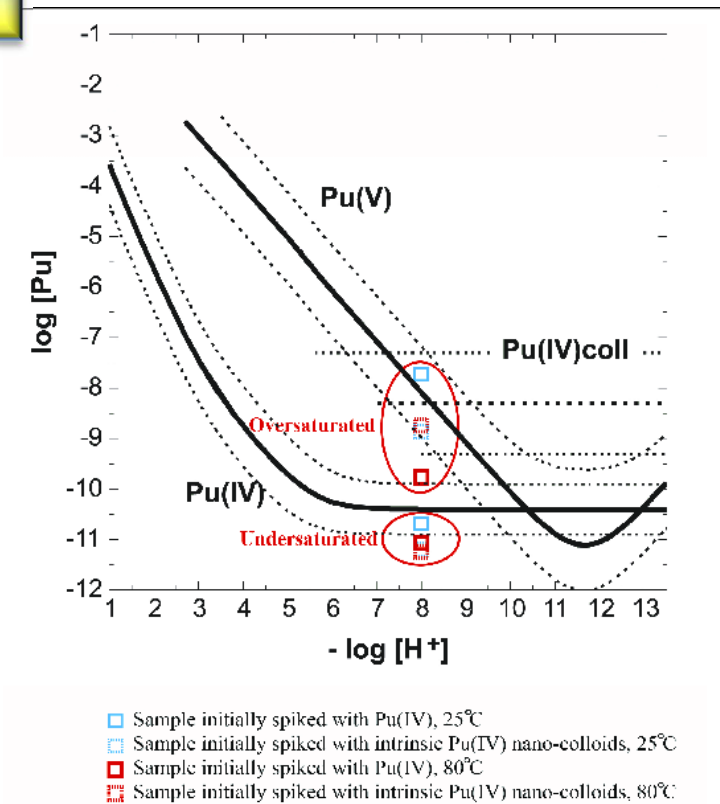
α from ²⁴⁴Cm (18.10 y) α decay < for 1α% multiply by 1.0 >

α₀ 5804.825 (†76.4 2),
α₄₃ 5762.703 (†23.6 2),
α₁₄₂ 56643 (†0.022 1),
α₂₉₄ 55133 (†0.0035 1),
α₅₉₇ 52153 (†5.3x10⁻⁵ 9),
α₈₆₁ 49603 (†1.55x10⁻⁴ 16),
α₉₀₀ 49203 (†5.0x10⁻⁵ 5).

α from ²⁴⁶Cm (4730 y) α decay < for 1α% multiply by 0.999743 >

α₀ 5386.5 10 (†82.2 12),
α₄₅ 5343.5 10 (†17.8 12),
α₁₄₇ 5243 (†0.04 syst).

- Densité de courant **constante**. 
- Surface cathode et anode **identiques**. 
- Electrodes **parallèles**.
- Distance inter-électrode faible (≈ 1 cm).
- **Dessin** de l'anode permettant l'agitation & l'élimination des gaz.
- Temps d'électrolyse :
 - **5 à 10 minutes milieu organique,**
 - **15 à 180 minutes milieu aqueux.**
- Température **50 à 80 °C.**



- **Solutions tampons peu complexantes :**
 - NH_4Cl 5,5 M pH = 1-2 (**tous les actinides**),
 - $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 0,25 M / $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 0,25 M, pH = 4,5 (**U, Th**),
 - NaHSO_4 / Na_2SO_4 pH = 2 (**Pu**).
- **Solutions complexantes :**
 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,15 M pH = 8 (**U**).
- **Solutions diluées d'acides forts :**
 - HNO_3 10^{-3} M (**Pu, Am, Cm, etc.**).
- **Solvants organiques :**
 - Isopropanol ou acétone **99 %** / HNO_3 0,1 M **1 %**,
 - Diméthylsulfoxyde ou diméthylformamide **95–99 %** / HNO_3 0,1 M **1–5 %**.

Quelques inhibiteurs

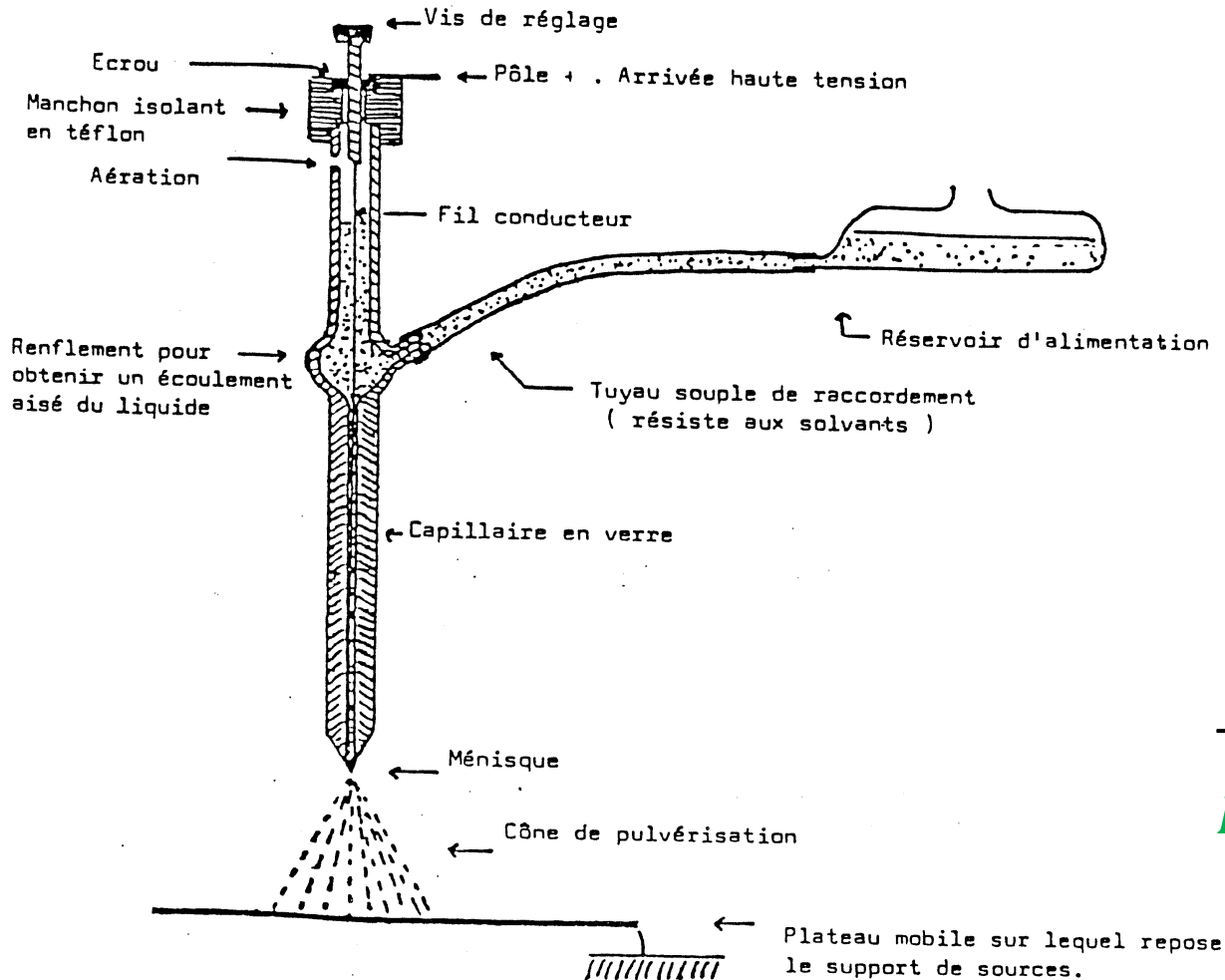
- Nitrates,
- Terres rares sauf si < qq μg effet positif (entraîneur),
- Al, Fe, Ca, Ba, Ti, Zr, T.R. < **0,01 mg**.

Élément à déposer	Electrolyte	pH	Cathode	Durée (min)	Rendement (%)
Ac(III)	NH ₄ Cl 0,9 M + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,4 M	4	inox	35	95
Pa(V)	NH ₄ Cl 0,9 M + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,4 M	4	inox	40	70-80
Th(IV)	CH ₃ CO ₂ H 0,25M + NH ₄ CH ₃ CO ₂ 0,25 M	4,5	inox	20	90
	NH ₄ Cl 1 M	5	Au, Pt	30	90
	(NH ₄) ₂ SO ₄ 1 M	2	inox	120	98-100
U(VI)	CH ₃ CO ₂ H 0,25M+ NH ₄ CH ₃ CO ₂ 0,25 M	4,5	inox	30	100
	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,15 M	8	inox	15	100
	NH ₄ Cl 0,9 M + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,4 M	4	inox	40	90
	NH ₄ Cl 5,5 M	2	Au, Pt	30	100
	(NH ₄) ₂ SO ₄ 1 M	2	inox	120	100
Np(V)	NH ₄ Cl 0,9 M + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,4 M	4	inox	40	90
Pu(IV)	NH ₄ Cl 5,5 M	2	Au, Pt	15	100
Pu(III, IV)	CH ₃ CO ₂ H 0,25M+ NH ₄ CH ₃ CO ₂ 0,25 M	4,5	inox	30	100
	(NH ₄) ₂ SO ₄ 1 M	2	inox	20	98-100
Am, Cm (III)	NH ₄ Cl 5,5 M	2	Au, Pt	30	100
	(NH ₄) ₂ SO ₄ 1 M	2	inox	120	100



L'électropulvérisation

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives - www.cea.fr



Taille d'une gouttelette

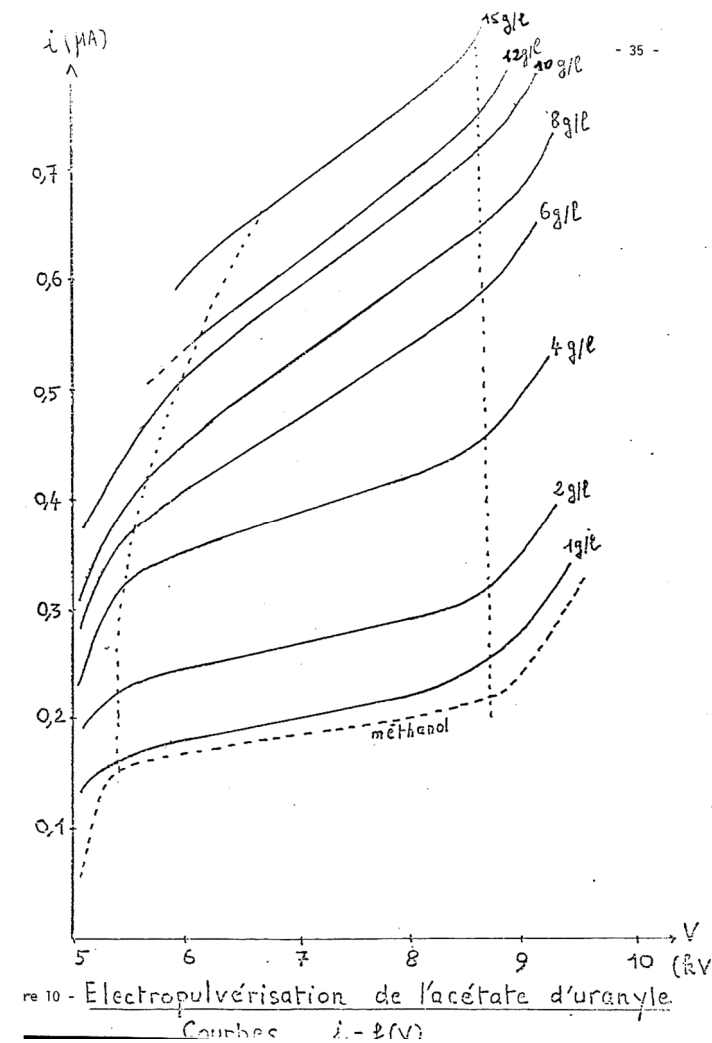
$$r = \sqrt[3]{\frac{9V^2\gamma\epsilon_0}{Q^2}}$$

En pratique, pulvérisation d'une solution à 1 cm³/heure sous une tension de plusieurs milliers de volts délivrant une intensité de 0,5 μA donne : **$r = 0,826 \mu\text{m}$** .

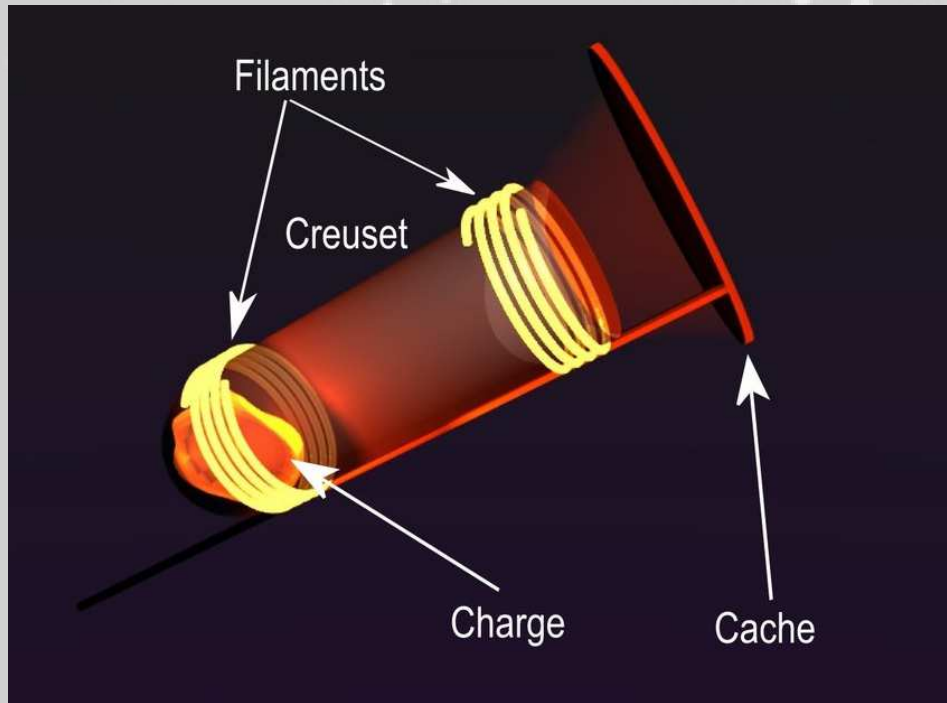
Taux de production :

$$N = 4,25 \cdot 10^{11} \text{ gouttelettes/cm}^3.$$

Solvant	Conductibilité ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	Tension superficielle γ ($dyne.cm^{-1}$)	Constante diélectrique ϵ_r	Zone de stabilité (V)
Méthanol	8.10^{-7}	22,61	33	5400-8400
Ethanol	10^{-9}	22,75	25,7	4500-5500
Acétone	6.10^{-8}	23,7	21,4	5000-7500
Acide acétique	10^{-7}	24	6,3	5800-6000
Acétate d'éthyle	3.10^{-9}	23,90	6,4	5300-5700
Ether éthylique	10^{-12}	17	4,33	5400-5450



Cellule de Knudsen



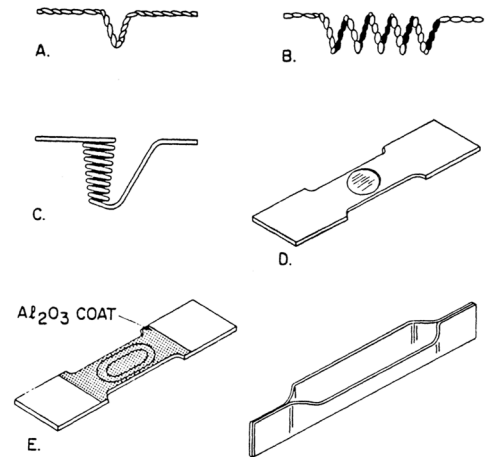
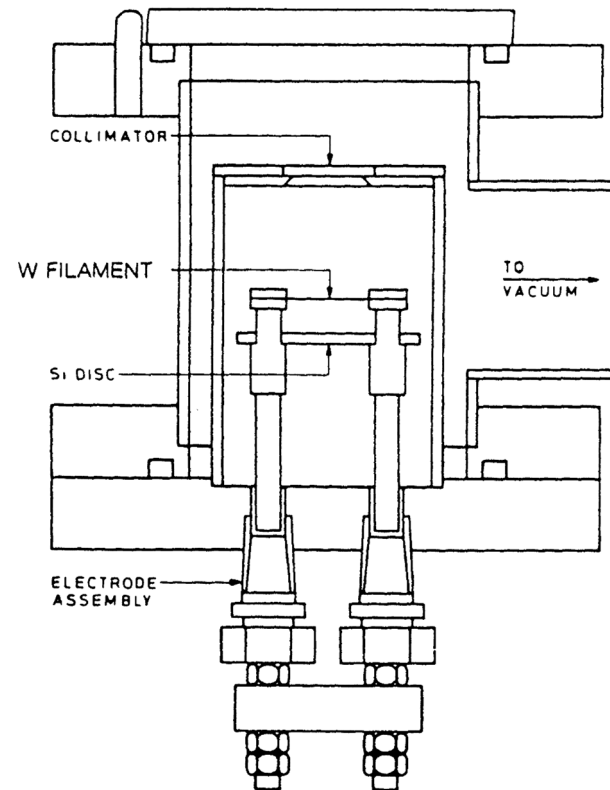
La déposition sous vide

- Processus

- Phase condensée → phase vapeur,
- Déplacement molécule → substrat,
- Condensation vapeur sur substrat.

- Paramètres

- pression de vapeur du matériau,
- vitesse d'évaporation,
- Répartition spatiale des molécules vaporisées.



$$\text{Pression de vapeur } p^* : \log P_{atm}^* = -\frac{\Delta G^0(T)}{4,575 \cdot T}$$

$$\text{Vitesse d'évaporation (loi de Hertz-Knudsen } dN_e = \frac{(p^* - p)}{\sqrt{2\pi m k T}}):$$

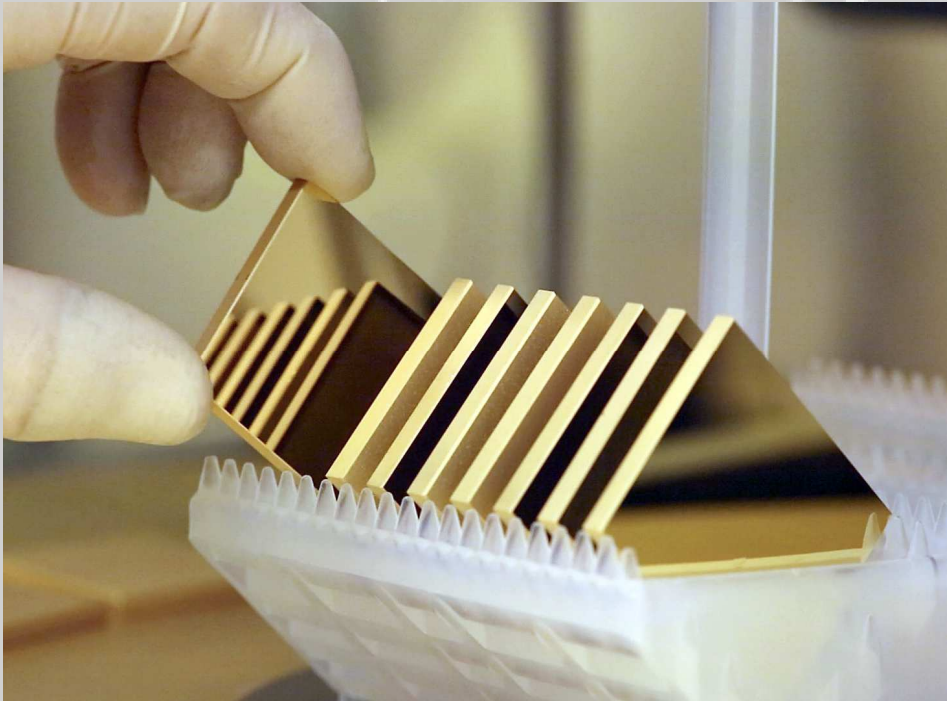
$$\Gamma = 5,834 \cdot 10^{-2} \sqrt{\frac{M}{T}} p^*$$

Pour $p^* = 10^{-2}$ torr, Γ est de l'ordre de **$10^{-4} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$** pour la plupart des éléments.



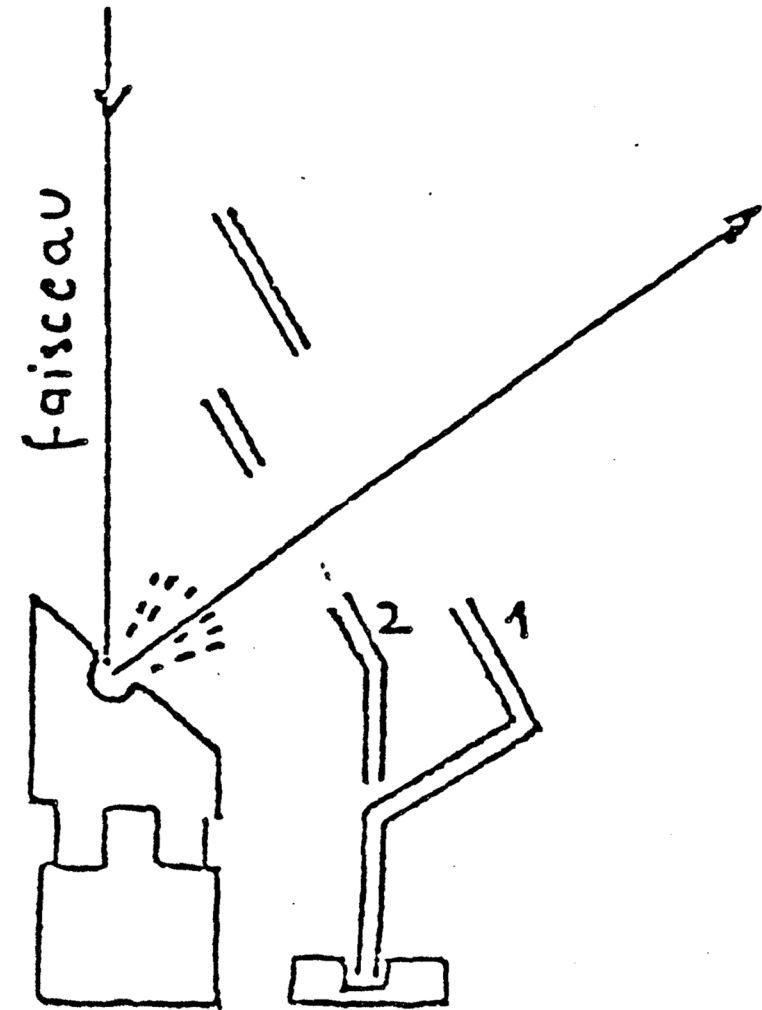
Martin Knudsen 1871-1949

M = masse moléculaire du constituant
 T = température

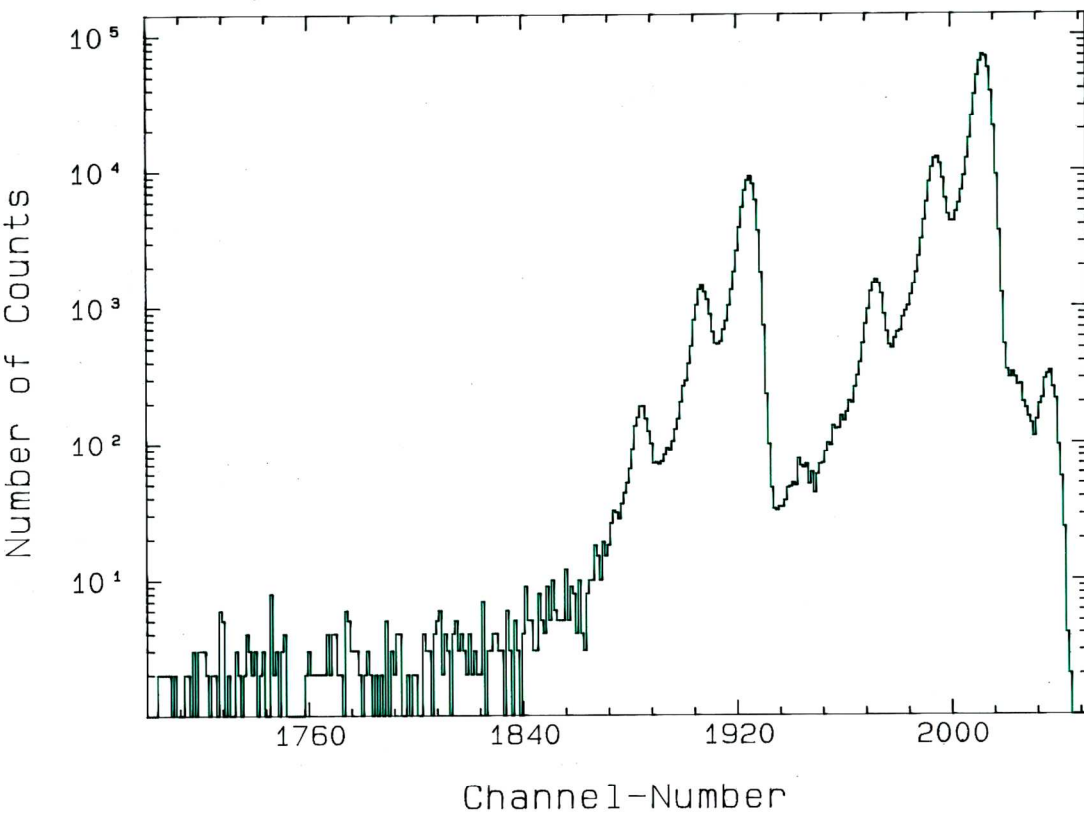


La pulvérisation ionique

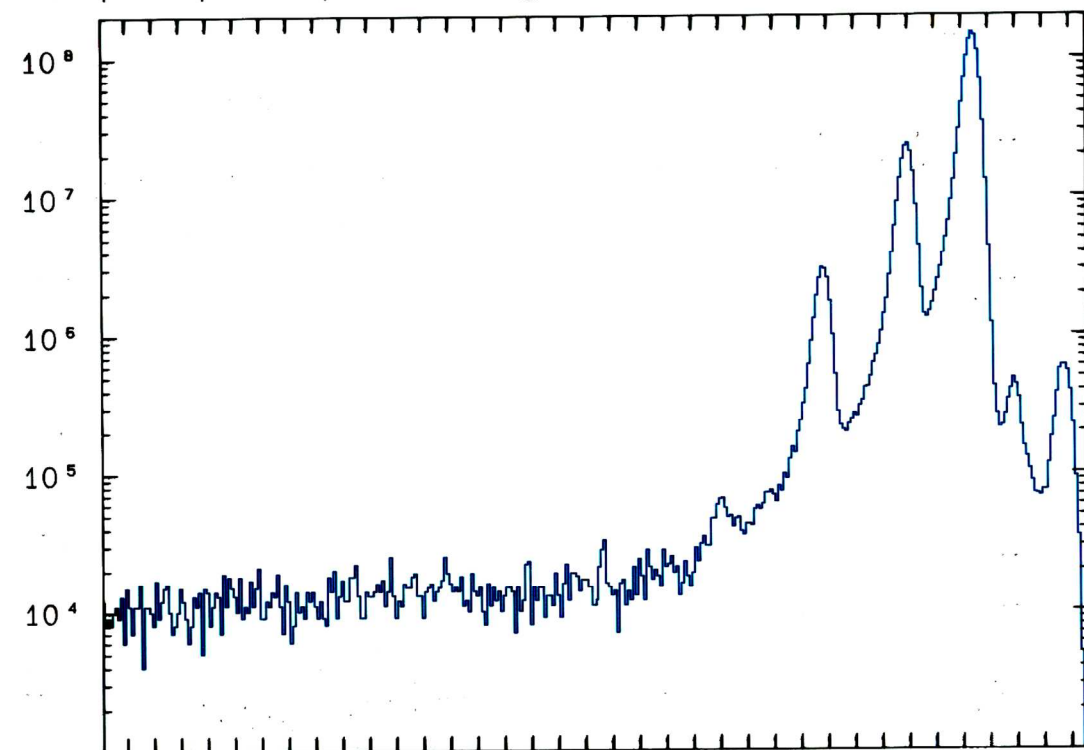
- Dans certains cas, l'évaporation classique ne permet pas de réaliser des dépôts de matière radioactives :
 - peu de matière,
 - matériau très réfractaire (oxyde).
- « Sputtering » : faisceau d'ions (Ar^+) focalisé sous un potentiel de 10 kV.

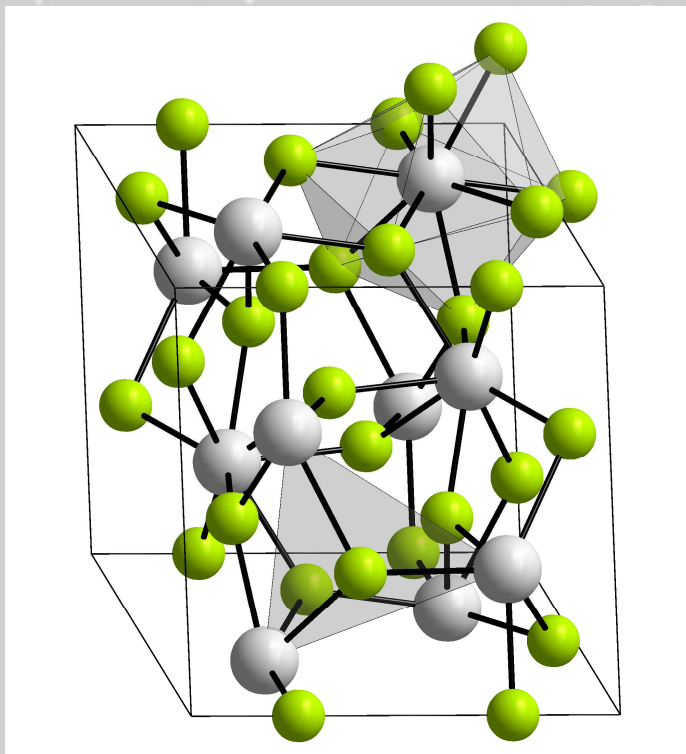


Electrodéposition Am-243+Am-241 (résol. 11,8 KeV)



Dépôt par sputtering Am-243 (résol. 8,2 KeV)





La coprécipitation

By Orci - Eigenes Werk (own work), data source: A. Zalkin and D. H. Templeton: Refinement of the trigonal crystal structure of lanthanum trifluoride with neutron diffraction data. In: Acta Cryst. (1985). B41, 91-93, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=7304047>

Phénomènes liés à l'ajout d'un entraîneur (**macrocomposant**) à une solution d'un élément en traces (**microcomposant**).

Deux types d'entraînement (coprécipitation)

- **Syncrystallisation**
- **Adsorption**

Loi de Berthelot-Nernst

$$\frac{x}{y} = D \frac{a-x}{b-y}$$

Loi de Doerner-Hoskins

$$\log \left(\frac{a}{a-x} \right) = \lambda \log \left(\frac{b}{b-y} \right)$$

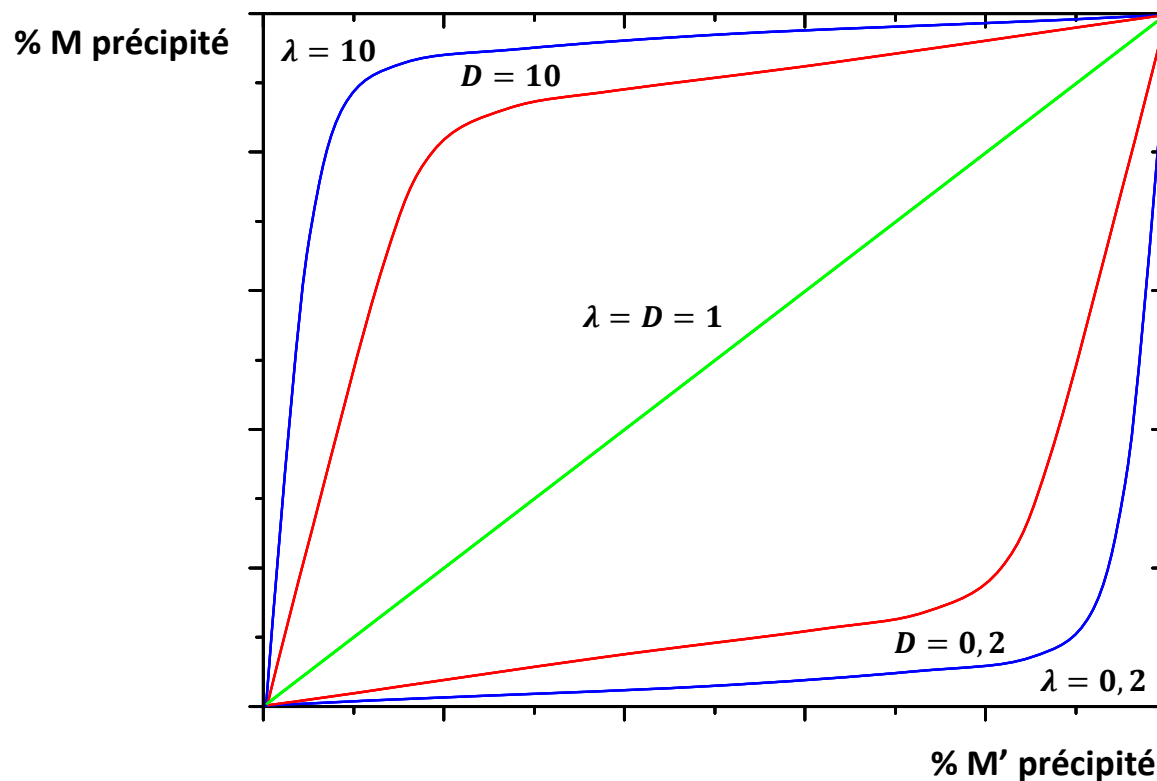
Entraîneurs	M ²⁺	M ³⁺	M ⁴⁺	MO ₂ ⁺	MO ₂ ²⁺
Fluorure de La	-	+	+	+	-
Phosphate de Zr		-	+	-	-
Phosphate de Bi		+	+	-	-
Oxalate de La		+	+		-
Oxalate de U(IV)		+	+		-
Oxalate de Th		+	+		-
Oxalate de Bi		+	+		-
Iodate de Zr		-	+		-
Iodate de Th		-	+		-
Iodate de Ce(IV)		-	+		-
Uranyle acétate de Na			-	+/-	+
Peroxyde de Th		-	+	-	-
Sulfate de Ba	+	-	+		-
Sulfate double de La & K		+	+	-	-
Hydroxydes insolubles	+/-	+	+	+	+

La signification pratique de λ est identique à D . Lorsqu'on veut coprécipiter un radionucléide, on a intérêt à choisir le système qui a le D ou le λ le plus élevé. C'est la distribution logarithmique qui conduit au meilleur résultat.

Il vaut théoriquement mieux utiliser l'adsorption que la syncrystallisation.

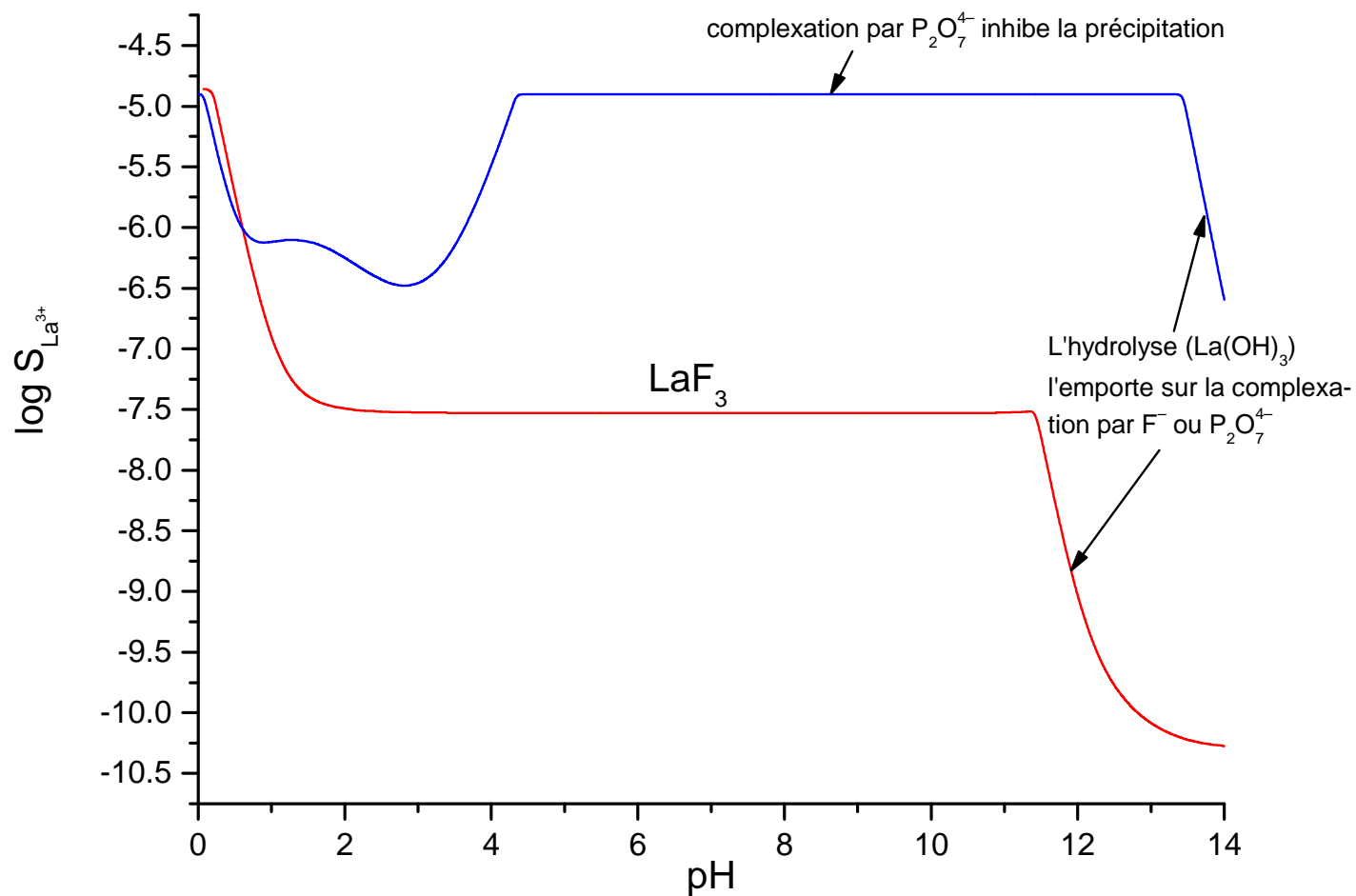
SrSO_4	340
PbSO_4	11
$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	0,25
BaCrO_4	15
BaCl_2	5
BaBr_2	10
BaNO_3	1,6

Exemples de constantes D de fractionnement pour le radium et divers sels.

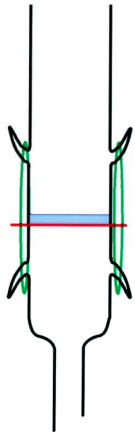


	Cristaux mixtes	Adsorption
Forte sursaturation	0	+
Précipitation rapide	+	+
Agitation	–	–
Chauffage	0	–
Attente prolongée	–	–
Lavage	0	–

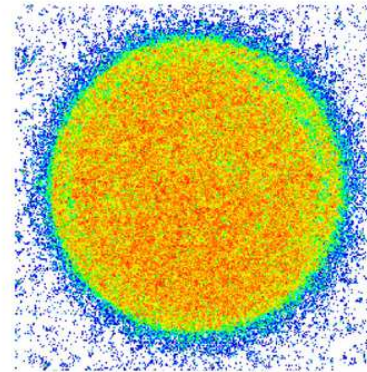
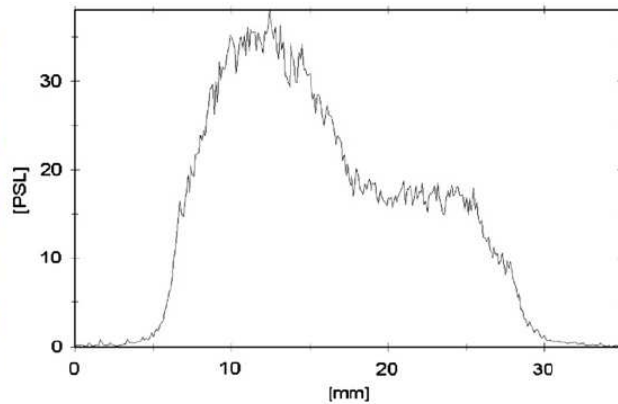
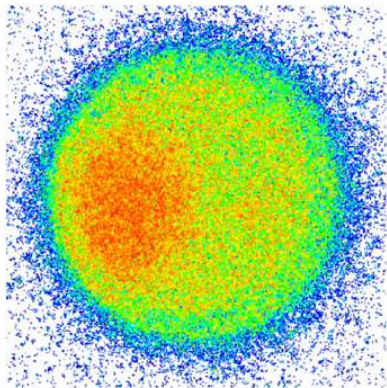
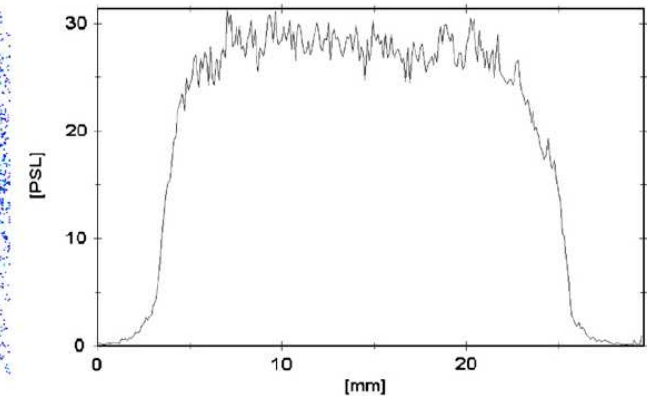
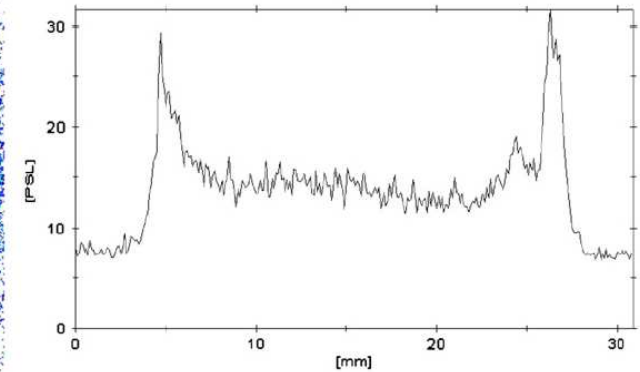
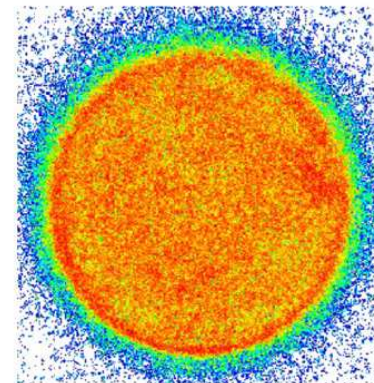
+ : favorise la coprécipitation ; – : défavorise la coprécipitation ; 0 : sans influence



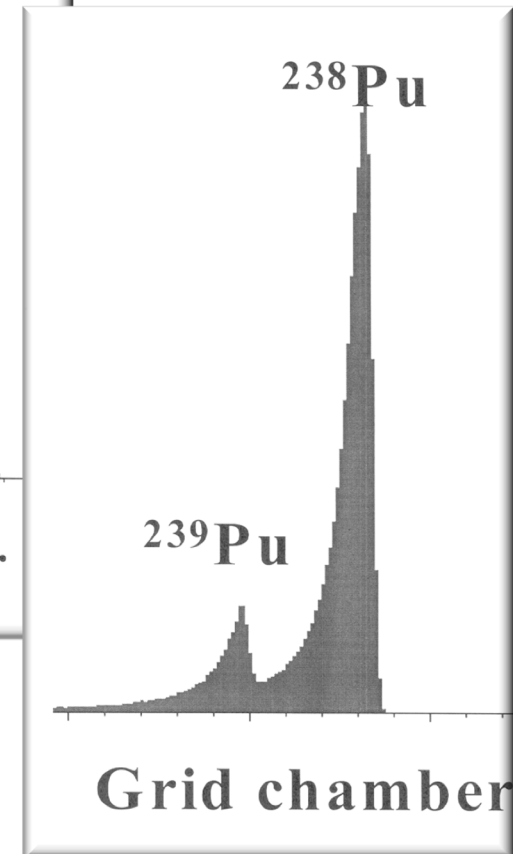
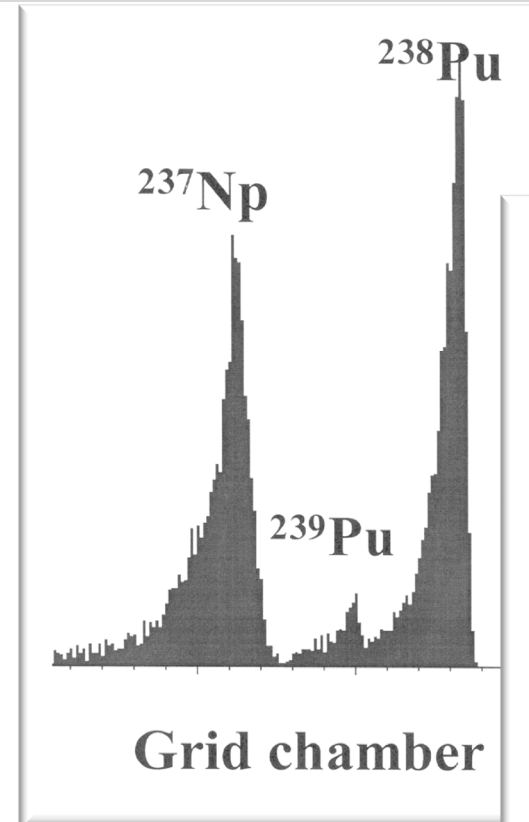
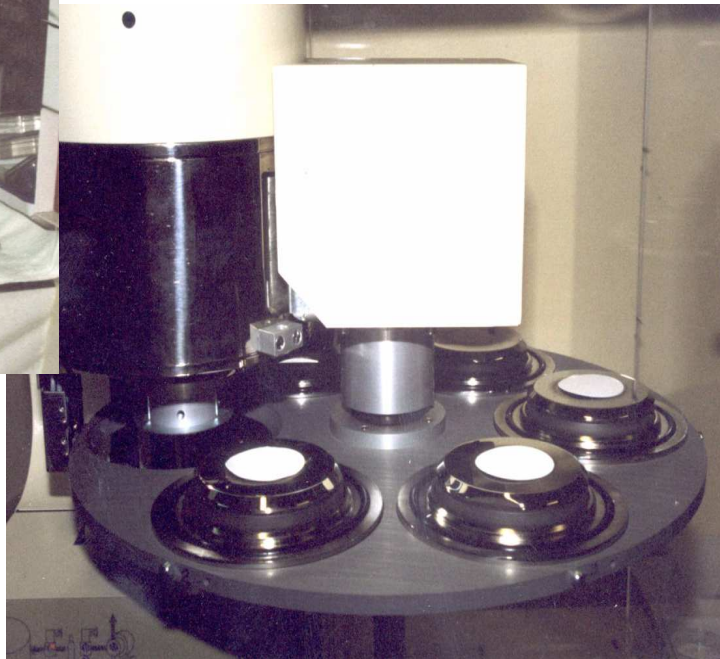
Solubilité du La^{3+} en fonction du pH pour
 $C_{\text{La}} = 0,0138 \text{ mM}$, en présence de fluorure
 $C_{\text{F}} = 430 \text{ mM}$, et d'acide oxalique
 $C_{\text{oxalique}} = 19 \text{ mM}$ (courbe rouge), avec en plus
des pyrophosphates $C_{\text{pyro.}} = 20 \text{ mM}$ (courbe
bleue).



FILTRATION

SECHAGE
PESEEFABRICATION
SOURCESource d'isotopes du Th – filtration sous vide **après** remplissage.Source d'isotopes du Th – filtration sous vide **avant** remplissage (x2).

Jobbagy V. et al, Electrodeposition source preparation for ^{238}U alpha source: parameter settings, EUR 25353 (2012) doi:10.2787/61226.

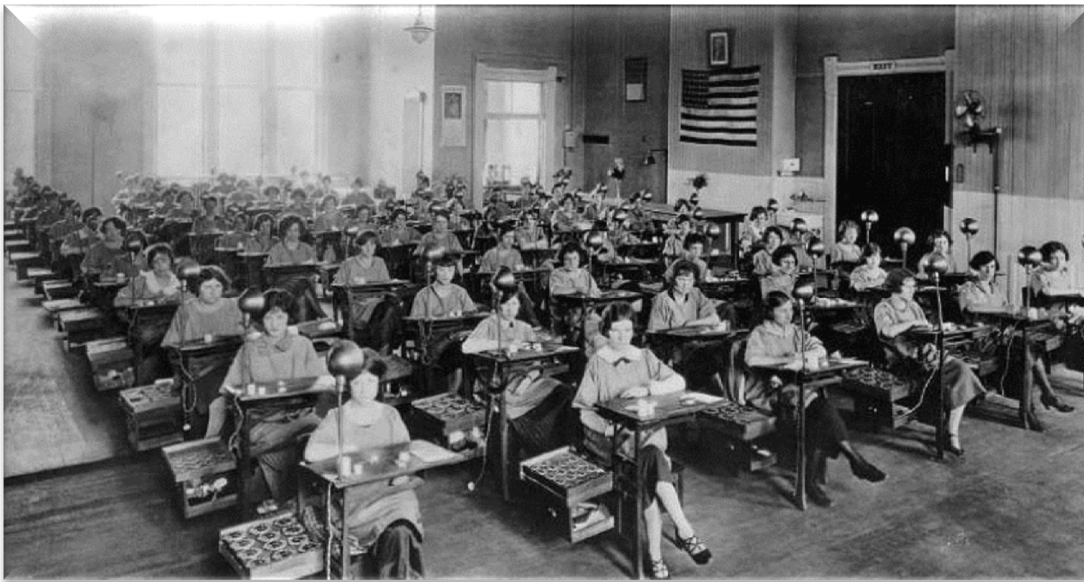




Autres Techniques

La peinture

- Laque diluée + actinides,
- Calcination,
- Plusieurs couches possible.



Auto-transfert (cas du ^{252}Cf , ^{231}Pa)

– enceinte sous vide et
substrat (source secondaire)
en regard de la source
principale

Conditions* :

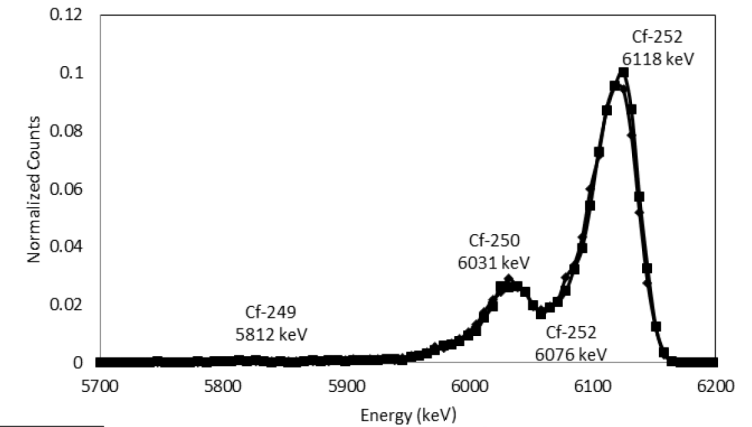
$A \approx 100 \text{ Bq}$,

$d = 75 \mu\text{m}$,

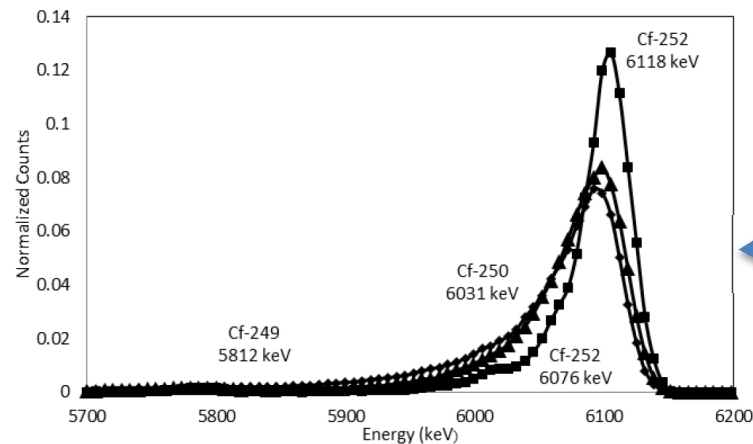
$p = 160 \text{ mm Hg}$ (0,2 atm.),

$t = 24 - 65 \text{ h}$.

Rendement $^{252}\text{Cf} = (2,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \% !$



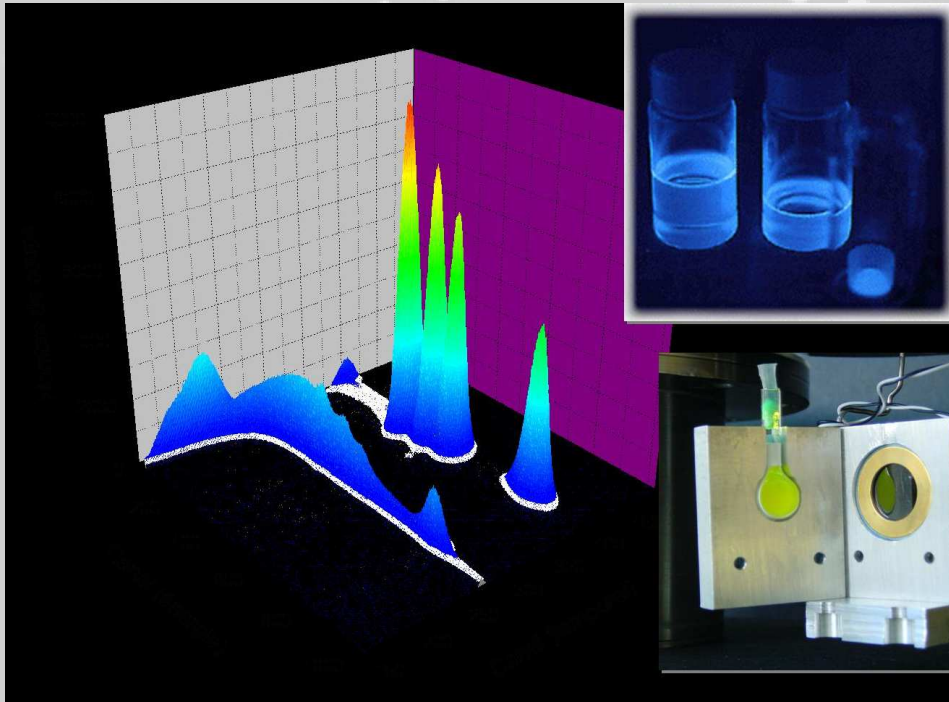
↑
Auto-transfert (x2)



← *Dépôts directs (x3)*

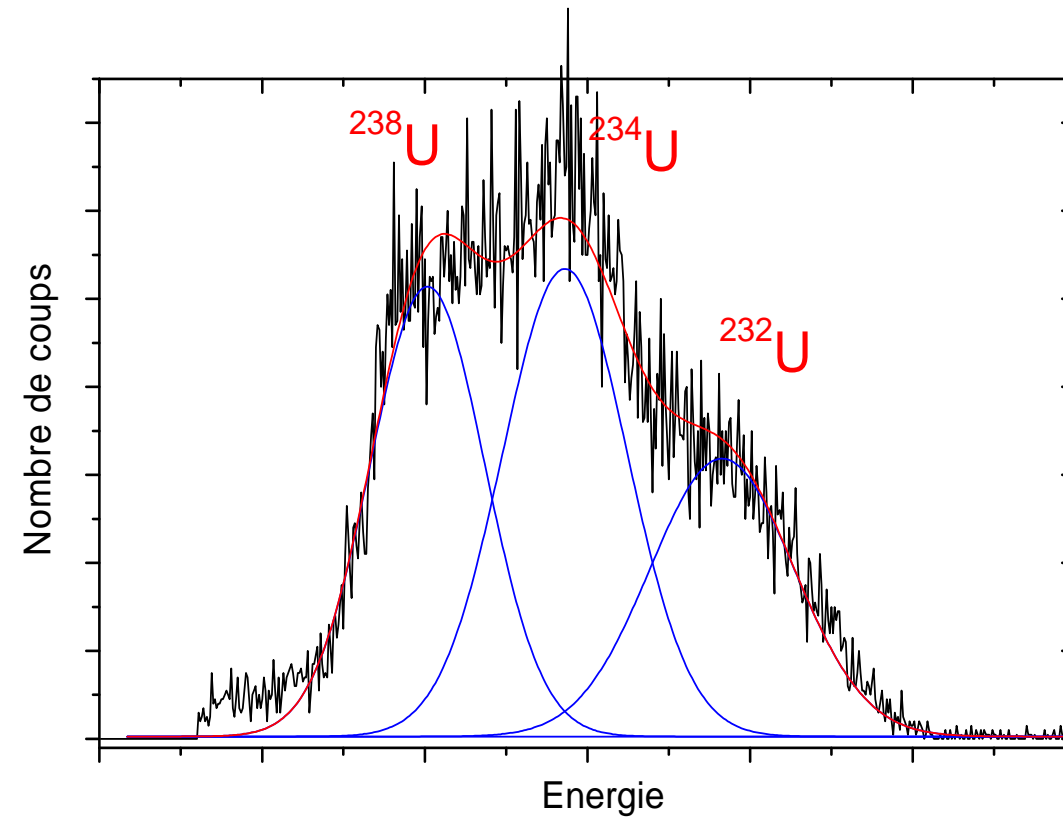
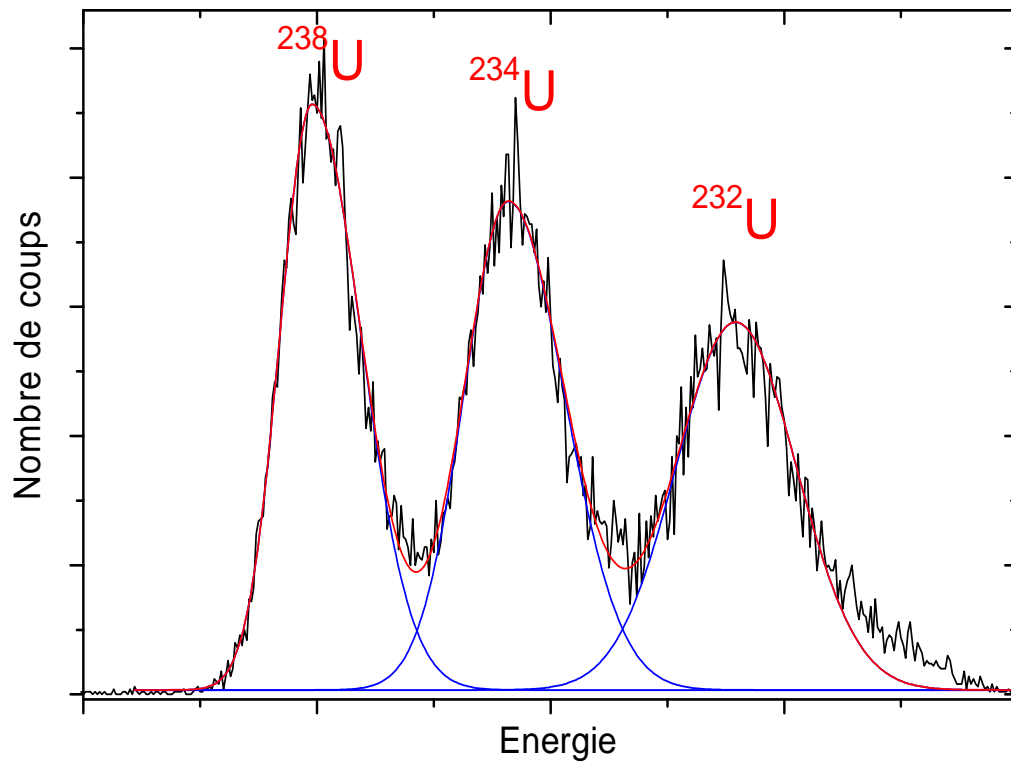
Pauker, S., Steiger-Shafir, N. H., 1971. Transfer Properties of ^{252}Cf and their Use for Source Preparation. Nuclear Instruments and Methods, 91, pp. 557-563

** Algutifan N.J. et al, Comparison of ^{252}Cf thin-film sources prepared by evaporation or self-transfer, Oak Ridge.*



La scintillation liquide alpha

- **Principe** : conversion de l'énergie cinétique de la particule chargée en photons de lumière.
 - *Nécessite des molécules aromatiques généralement non miscibles à l'eau.*
 - *Suppose une méthode d'incorporation des émetteurs alpha dans le cocktail scintillant.*
 - *⇒ fabrication d'une source liquide.*
- **Par extraction liquide-liquide**
 - meilleure résolution
 - nombreuses manipulations (ajustement milieu, extraction, centrifugation, dégazage)
- **Par mélange direct incluant un émulsifiant**
 - simplicité
 - très mauvaise résolution, large quantité de cocktail



Cocktail non miscible à l'eau → faible quenching

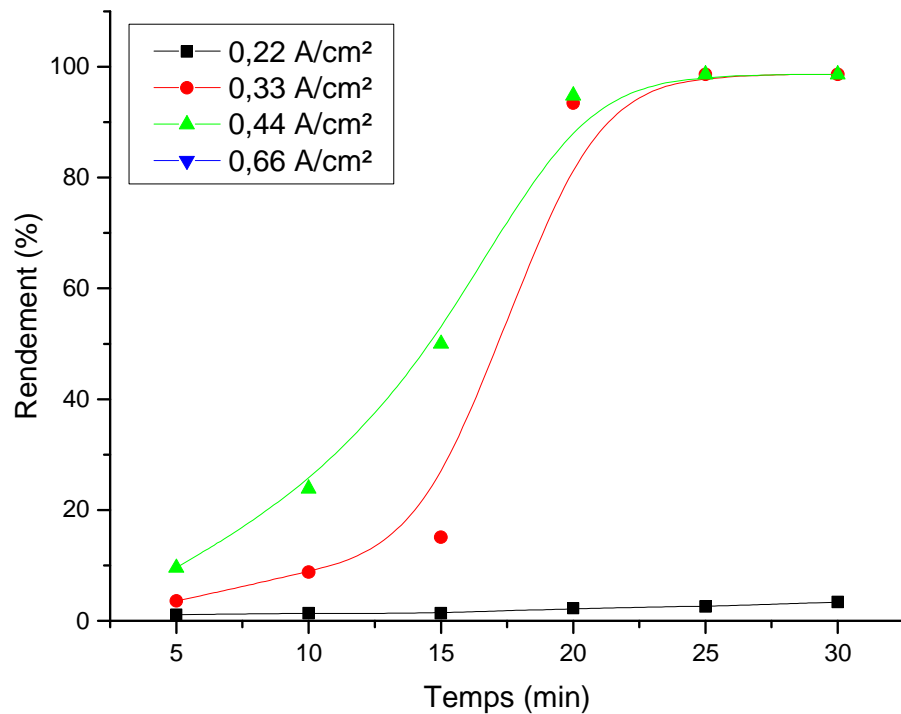
Cocktail miscible à l'eau → fort quenching

Remarque : les détails théorique et pratique de cette technique sont donnés dans un autre cours.

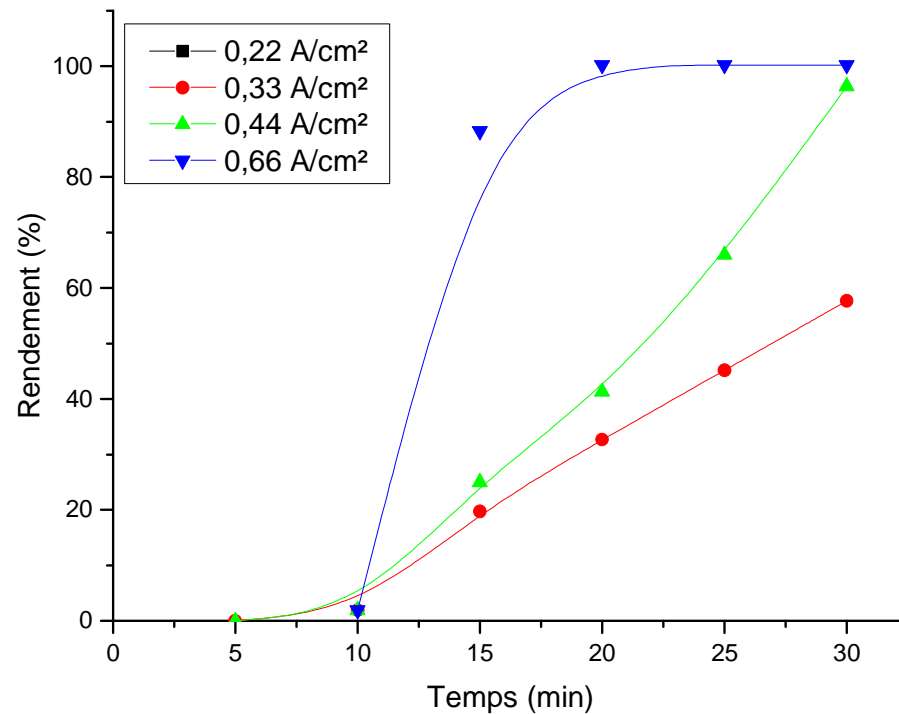


Merci de votre attention

Annexes

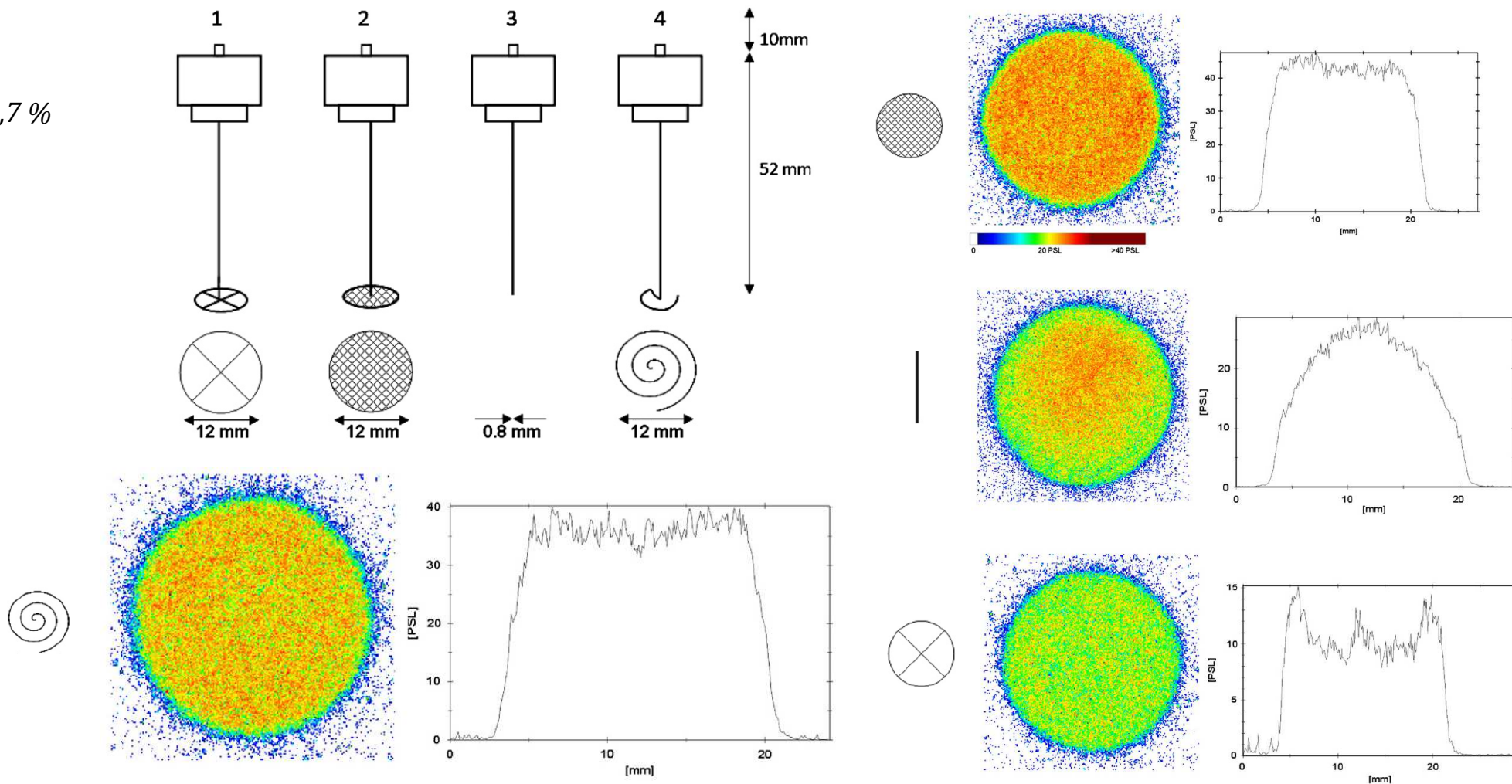


Oxalate d'ammonium 0,30 M
volume 6 ml
surface 4,5 cm²

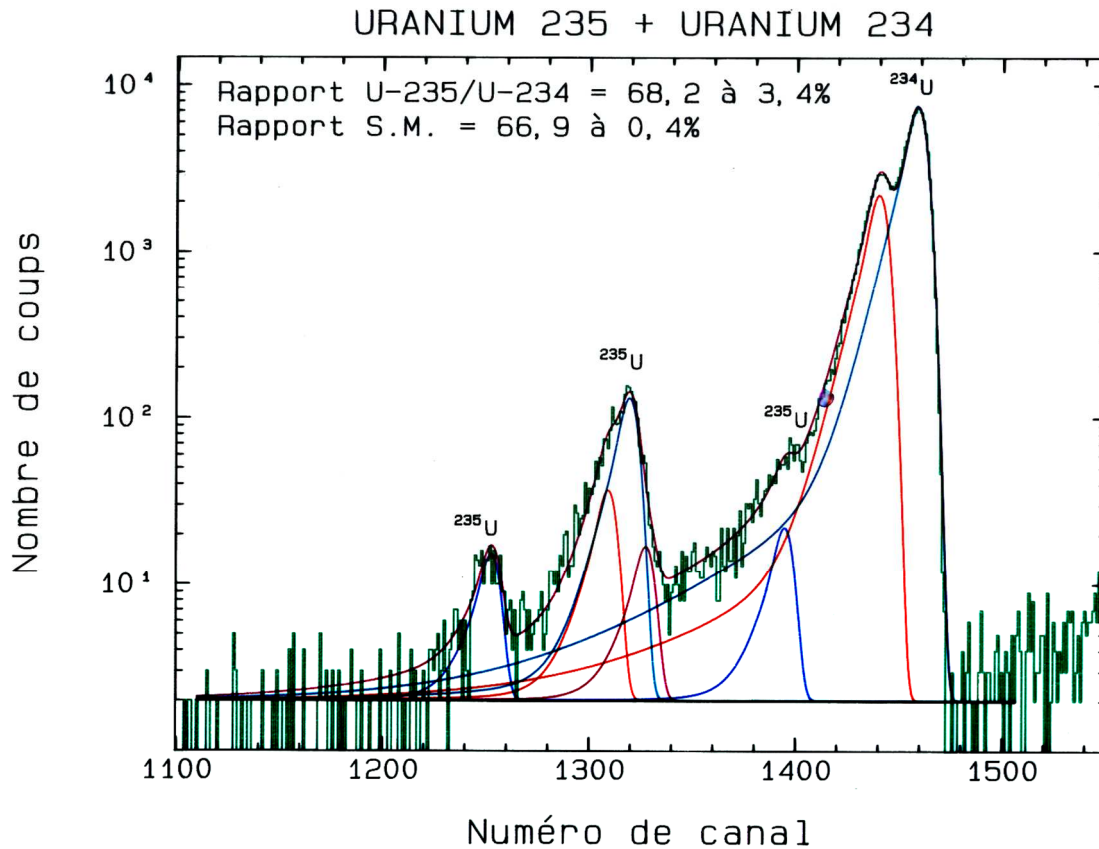


Oxalate d'ammonium 0,45 M
volume 6 ml
surface 4,5 cm²

Conditions :
 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 5,7 %
 HCl 0,3 M
 pH = 1-1,5
 $i = 0,5 \text{ A}$
 $t = 2 \text{ h}$



Klemencic H. et al, Alpha-spectrometric thin source preparation with emphasis on homogeneity, *Appl. Radiat. Isot.* 68 (2010) 1247-1251



Ex : méthode de Gauss-Newton

On cherche les solutions de Δx (minimisation des k paramètres des fonctions Gauss + traînes) en résolvant :

$$\Delta x^{(k)} = -[\nabla^2 f(x^{(k)})]^{-1} \cdot \nabla f(x^{(k)})$$

$$\Delta b_j^{(k)} = p^{(k)} \frac{\sum_{i=1}^M \frac{\partial Y_i^{(k-1)}}{\partial b_j} \cdot \frac{e_i^{(k-1)}}{y_i}}{\sum_{i=1}^M \left(\frac{\partial Y_i^{(k-1)}}{\partial b_j} \right)^2 \cdot \frac{1}{y_i}}$$



Objectif : $La^{3+} + 3F^{-} \rightarrow LaF_3 \downarrow$

Réaction parasites : $La^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \rightarrow La(C_2O_4)_3^{3-}$
 $La^{3+} + 2P_2O_7^{4-} \rightarrow La(P_2O_7)_2^{5-}$

Complexation	Constante	Acidité	Constante
$La^{3+} + F^{-} \rightleftharpoons LaF^{2+}$	$\log K_1 = 2,68$	$La^{3+} + H_2O \rightleftharpoons LaOH^{2+} + H^{+}$	$\log K_1^* = -8,81$
$La^{3+} + 2F^{-} \rightleftharpoons LaF_2^{+}$	$\log \beta_2 = 5,17$	$La^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons La(OH)_2^{+} + 2H^{+}$	$\log \beta_2^* = -17,5$
$La^{3+} + 3F^{-} \rightleftharpoons LaF_3$	$\log \beta_3 = 7,85$ $\log K_s = -15,38$	$La^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons La(OH)_3 + 3H^{+}$	$\log \beta_3^* = -30,3$ $\log K_s = -22$
		$HF \rightleftharpoons H^{+} + F^{-}$	$\log K_a = -3,178$
$La^{3+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons LaC_2O_4^{+}$	$\log K_1 = 3,91$	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons HC_2O_4^{-} + H^{+}$	$\log K_{a_1} = -3,55$
$La^{3+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons La(C_2O_4)_2^{-}$	$\log \beta_2 = 7,39$	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons C_2O_4^{2-} + 2H^{+}$	$\log \beta_{a_2} = -4,57$
$La^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons La(C_2O_4)_3^{3-}$	$\log \beta_3 = 9,91$		
$La^{3+} + P_2O_7^{4-} \rightleftharpoons LaP_2O_7^{-}$	$\log K_1 = 16,72$	$H_4P_2O_7 \rightleftharpoons H_3P_2O_7^{-} + H^{+}$	$\log K_{a_1} = -8,37$
$La^{3+} + 2P_2O_7^{4-} \rightleftharpoons La(P_2O_7)_2^{5-}$	$\log \beta_2 = 18,57$	$H_4P_2O_7 \rightleftharpoons H_2P_2O_7^{2-} + 2H^{+}$	$\log \beta_{a_2} = -14,41$
		$H_4P_2O_7 \rightleftharpoons HP_2O_7^{3-} + 3H^{+}$	$\log \beta_{a_3} = -16,21$
		$H_4P_2O_7 \rightleftharpoons P_2O_7^{4-} + 4H^{+}$	$\log \beta_{a_4} = -17,01$