
EXPOSE ORAL - Réactivité en phase gazeuse et analyse des actinides par ICP-MS

Mathilde Goujet^{*1}, Alexandre Quemet¹, and Dominique Guillaumont¹

¹CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ. Montpellier, Marcoule, France – CEA – France

Résumé

Grâce à la cellule de réaction, la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) permet d'étudier la réactivité en phase gazeuse des mono-cations actinides et d'analyser les actinides à l'état de traces en résolvant in situ les interférences isobariques et poly-atomiques. Une étude expérimentale a été réalisée sur la série des actinides du thorium au curium (Th+, Pa+, U+, Np+, Pu+, Am+, Cm+) vis-à-vis de différents gaz de réaction (O₂, CO₂, NH₃, CH₄, CO, N₂O) afin de mettre en évidence des différences de réactivité. Par exemple, Th+, Pa+, U+, Np+ et Cm+ réagissent totalement avec NH₃ pour former AnNH+, contrairement à Pu+ et Am+ qui ne réagissent pas ou partiellement.

D'un point de vue analytique, les différences de réactivité avec NH₃ et O₂ permettent de résoudre les interférences isobariques U/Pu, Pu/Am ou Am/Cm qui constituent l'une des principales sources de biais de mesure pour l'analyse des actinides par ICP-MS. Après optimisation des paramètres de gaz, l'analyse isotopique de U, Pu, Am et Cm a été réalisée sur des échantillons d'UAmO₂ post-irradiations (MARIOS) provenant des études menées par le CEA sur le recyclage des actinides mineurs dans les futurs réacteurs à neutrons rapides. La méthode de "standard bracketing" a été utilisée pour s'affranchir des biais en masse. Contrairement aux séparations couramment utilisées, l'utilisation de la cellule de réaction permet de supprimer les interférences rapidement et sans produire d'effluents radioactifs, en obtenant des biais de mesures d'environ 5% sur les rapports isotopiques.

De plus, des calculs de chimie quantique réalisés par la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ont permis de mieux comprendre les différences de réactivité des mono-cations actinides avec NH₃ en déterminant les mécanismes des réactions et leurs propriétés thermodynamiques. La comparaison entre l'étude expérimentale et théorique permet d'établir une corrélation entre la réactivité des mono-cations actinides et leur structure électronique. Pu+ et Am+ n'ont pas la capacité d'avoir une configuration électronique réactive pour atteindre le premier état de transition du mécanisme et réagir totalement avec NH₃, contrairement à U+ et Cm+.

*Intervenant