

PRINCIPE DE LA DILUTION ISOTOPIQUE

Introduction

La dilution isotopique est une méthode permettant de suivre et de doser quantitativement un élément et ses isotopes. Son principe est fondé sur l'identité des comportements chimiques en solution des isotopes d'un élément. A une solution dont on souhaite doser un élément X, un isotope radioactif X* de cet élément est ajouté en quantité connue. En règle générale, l'isotope radioactif ajouté possède le même comportement chimique que l'élément à doser ; c'est à dire que le rapport des concentrations de X à X* est conservé tout au long des processus chimiques dans lesquels l'élément X est engagé.

L'isotope radioactif ajouté pour « tracer » l'élément à doser est appelé « traceur de dilution isotopique » ou plus simplement « traceur ».

Ce principe impose le respect des conditions suivantes qui seront développées en détail aux paragraphes suivants :

1. X et X* sont initialement inclus dans une même phase (au sens chimique du terme),
2. X et X* ont le(s) même(s) état(s) d'oxydation,
3. les constantes cinétiques et thermodynamiques des isotopes X et X* sont identiques (pas d'effet isotopique pouvant entraîner une ségrégation entre l'élément X et le traceur X*),
4. l'échange isotopique entre X et X* est réalisé.

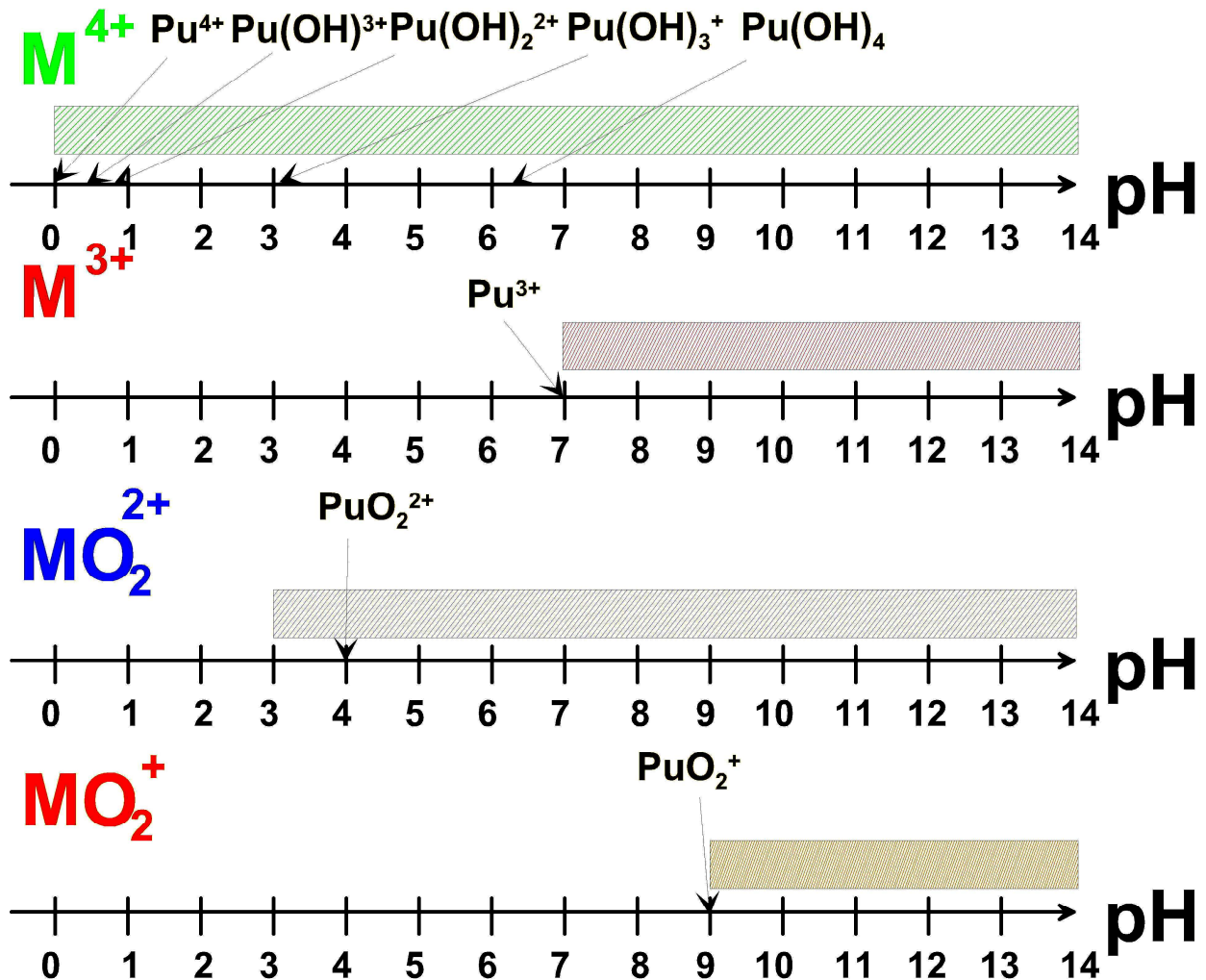
Changement de phase

La dilution isotopique impose que le traceur et l'élément doivent être inclus dans une même phase. Cela peut paraître évident à première vue et c'est quelquefois la source de certaines incohérences observées dans les résultats d'analyses radiochimiques. En effet, deux phénomènes peuvent se produire : dans des solutions peu acides, il arrive que l'élément (et plus rarement le traceur) soit adsorbé sur les parois des récipients le contenant. Et plus généralement, selon les états d'oxydation rencontrés, l'hydrolyse peut apparaître, entraînant la formation de colloïdes et par conséquent l'apparition d'une autre phase dans la solution. Il faut remarquer que les très faibles concentrations¹ mises en œuvre pour la dilution isotopique sont un obstacle à la mise en évidence des phénomènes d'hydrolyses.

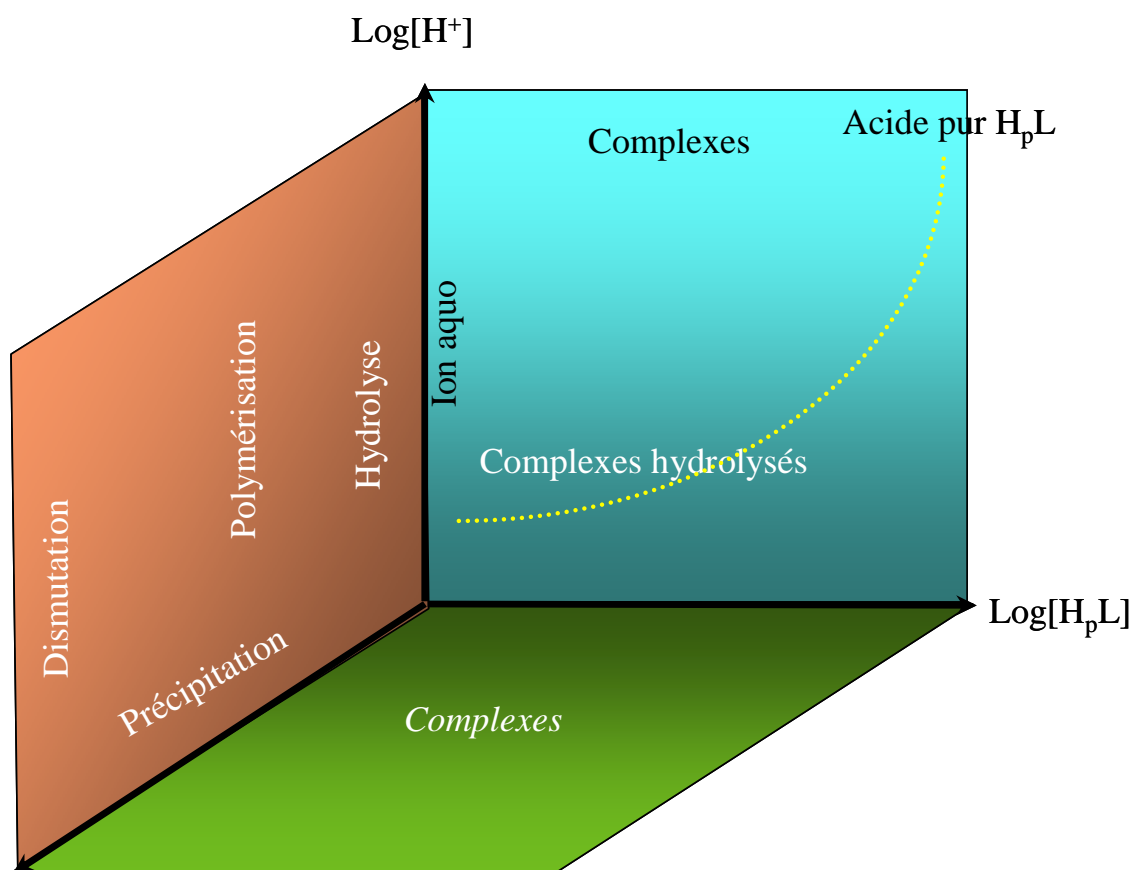
Nous avons représenté ci-dessous le domaine d'existence des ions aquo des actinides en fonction de leur état d'oxydation principalement rencontré en solution.

¹ A l'échelle des indicateurs, c'est-à-dire de l'ordre de 10⁻¹⁰ M.

HYDROLYSE



Ce graphe n'est qu'une généralisation des comportements des actinides vis à vis de l'hydrolyse. Il peut, en effet, avoir de légères différences entre les actinides de même degré d'oxydation. On s'affranchit du problème d'hydrolyse en travaillant dans des milieux suffisamment acides (en fonction naturellement du degré d'oxydation probable présent dans la solution) et/ou complexant. En milieu peu acide, l'hydrolyse et la complexation sont en compétition, surtout pour les complexants organiques qui sont souvent des acides faibles. Nous donnons, à la figure ci-dessous un récapitulatif des propriétés des actinides en solution du point de vue de l'hydrolyse et de la complexation.



Log[C_M]

L'axe vertical définit la concentration en protons et donne le domaine d'existence des ions aquo (par exemple Pu^{4+} , UO_2^{2+} , NpO_2^+ , Am^{3+} etc.). L'axe horizontal définit, quant à lui, la concentration en espèce complexante (par exemple HNO_3). L'axe oblique correspond à la concentration de l'élément M. Ainsi, on peut déterminer les zones d'existence d'espèces chimiques stables en solution. Ce type de graphe peut être utile dans la détermination des concentrations en protons et en complexant pour éviter l'apparition de nouvelles phases (Des exemples de graphes sont donnés en annexe).

Etat(s) d'oxydation

Un élément ne possède pas les mêmes propriétés chimiques selon son degré d'oxydation. Il est donc nécessaire que le traceur et l'élément à doser aient le même état d'oxydation. Mais, il se trouve que de nombreux actinides peuvent présenter simultanément plusieurs de ces états :

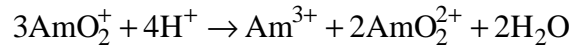
Elément en solution acide	Degré d'oxydation possible (les plus probables sont soulignés)
Pa	<u>4</u> <u>5</u>
U	<u>3</u> <u>4</u> <u>5</u> <u>6</u>
Np	<u>3</u> <u>4</u> <u>5</u> <u>6</u> <u>7</u>
Pu	<u>3</u> <u>4</u> <u>5</u> <u>6</u> <u>7</u>
Am	<u>3</u> <u>4</u> <u>5</u> <u>6</u>

En ce qui concerne le plutonium, les quatre états d'oxydation 3, 4, 5 et 6 peuvent coexister en solution acide en proportions significatives.

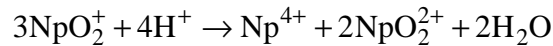
Réactions de dismutation :

Voici quelques réactions de dismutation :

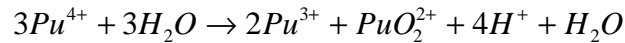
- Dismutation de Am(V) en Am(III) et Am(VI)



- Dismutation de Np(V) en Np(IV) et Np(VI)



- Dismutation de Pu(IV) en Pu(III) et Pu(VI)

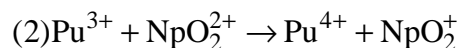
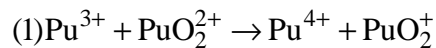


Les réactions de dismutation impliquent nécessairement une étape élémentaire dont la cinétique est du second ordre. L'étude cinétique de ces réactions est relativement complexe (le détail du calcul de la cinétique de la réaction de dismutation est donné en annexe). La conclusion simple et pratique est :

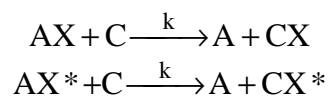
Si la concentration de l'élément X diminue de 10^n , le temps de demi-réaction augmente de 10^n . Autrement dit, à l'échelle des indicateurs (10^{-10} M), la dismutation n'a pas lieu.

Réactions d'oxydoréduction:

Les réactions d'oxydoréduction peuvent faire intervenir, soit les différents degrés d'oxydation d'un élément (1), soit les degrés d'oxydation de deux actinides (2) :



Ces réactions peuvent être gênantes, particulièrement si on désire doser par dilution isotopique deux actinides différents par ajouts de traceurs adéquats. Donc, pour éviter toute ségrégation entre l'élément à doser et le traceur, il est nécessaire d'effectuer un cycle d'oxydoréduction permettant d'amener l'élément X et le traceur X* dans des états d'oxydation extrêmes. Ainsi, quelle que soit la fraction de X et X* transformée en d'autre degré d'oxydation au cours des processus chimiques, le rapport isotopique sera conservé. Les réactions d'oxydoréduction de l'élément X et du traceur X* par un réactif C sont les suivantes :



avec [AX] et [AX*] à l'échelle des indicateurs et [C] en macro-quantité (sa consommation est négligeable, donc [C] = c = constante). Le comportement chimique de l'élément et du traceur étant identique (fondement de la dilution isotopique), on étudiera qu'une des réactions. La cinétique de la réaction a pour équation :

$$\frac{d[\text{AX}^*]}{dt} = -k[\text{AX}^*][\text{C}]$$

Un tableau représentatif de l'évolution des espèces chimiques engagées au cours du temps est représenté ci-dessous :

t =	0	t	∞
[AX*]	x	x	x = 0
[C]	c	c	c

$$\frac{d[\text{AX}^*]}{dt} = \frac{dx}{dt} = -k \cdot x \cdot c$$

$$\frac{dx}{dt} = -k \cdot c \cdot dt$$

Le produit $k \cdot c$ est constant. Posons $\lambda = k \cdot c$.

$$\frac{dx}{x} = -\lambda \cdot dt$$

$$x = x_0 e^{-\lambda t}$$

Soit F la fraction transformée au temps t : $F = \frac{x}{x_0}$

$$F = \frac{x}{x_0} = \exp(-k \cdot t)$$

On est ainsi ramené à une cinétique de premier ordre. On constate que F est indépendant de x et ne dépend que de la constante cinétique de la réaction.

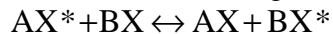
Effet isotopique

Le fractionnement isotopique n'est généralement pas observé dans les techniques classiques de radiochimie telles que l'extraction par solvant, la chromatographie d'extraction, la séparation sur résine échangeuse d'ions etc.

Echange isotopique

Il arrive souvent que le traceur de dilution isotopique ajouté dans la solution ne soit pas sous la même espèce chimique que celle de l'élément. Par exemple, un traceur de Pu (^{242}Pu) en solution dans l'acide nitrique 4 M est probablement sous la forme d'un complexe nitrato du type $^{242}\text{Pu}(\text{NO}_3)_x^{4-x}$ (où x est fonction de la concentration en acide nitrique et varie de 0 à 6). Si la solution contenant du plutonium à doser est en milieu chlorhydrique, alors la forme chimique du traceur est différente de la forme chimique de l'élément. Il convient donc d'effectuer ce qu'on appelle un échange isotopique. L'échange isotopique est réalisé quand la moitié de l'activité du traceur a été transférée dans l'espèce chimique de l'élément à doser.

Généralisation : Si BX est l'espèce chimique contenant l'élément à doser X , et AX^* l'espèce chimique contenant le traceur, alors la réaction d'échange isotopique s'écrit :



En l'absence d'effet isotopique, l'échange isotopique est réalisé quand les activités spécifiques sont égales $A(\text{AX}^*) = A(\text{BX}^*)$. Cette réaction implique une réaction élémentaire réversible d'ordre 2. Si k_1 est la constante cinétique pour la réaction chimique de gauche à droite et k_2 la constante cinétique pour la réaction inverse, alors :

$$\frac{d[\text{BX}^*]}{dt} = k_1 [\text{AX}^*][\text{BX}] - k_2 [\text{AX}][\text{BX}^*]$$

On pose traditionnellement :

$$\begin{cases} a = [\text{AX}^*] + [\text{AX}] = x + [\text{AX}] \\ b = [\text{BX}^*] + [\text{BX}] = y + [\text{BX}] \end{cases}$$

Faisons un bilan des espèces présentes à différents instants t en fonction des variables posées précédemment :

t =	0	t	t _∞
[AX*]	a	x	x _∞
[BX]	b	b - y	b - y _∞
[AX]	0	a - x	a - x _∞
[BX*]	0	y	y _∞

La cinétique de la réaction peut donc s'écrire à un instant t quelconque :

$$\frac{dy}{dt} = k_1 x(b - y) - k_2 y(a - x)$$

En absence d'effet isotopique, $k_1 = k_2 = k$, d'où :

$$\frac{dy}{dt} = kx(b - y) - ky(a - x) = k(bx - ay)$$

1) A l'équilibre (échange isotopique réalisé), les activités spécifiques sont égales, soit :

$$\frac{[AX^*]}{[AX^*] + [AX]} = \frac{[BX^*]}{[BX^*] + [BX]}$$

Rappelons que $\frac{a}{b-a} = \frac{c}{d-c} \Leftrightarrow \frac{a}{b} = \frac{c}{d}$.

Donc l'égalité précédente peut se simplifier : $\frac{[AX^*][BX]}{[AX][BX^*]} = \frac{1}{K} \Rightarrow K = 1$. K est la constante

thermodynamique. Autrement dit, quand l'échange isotopique est réalisé alors, la constante thermodynamique est égale à 1.

En remplaçant les concentrations des espèces chimiques par leurs variables associées, l'égalité devient $\frac{y_\infty(a - x_\infty)}{x_\infty(b - y_\infty)} = 1$. Soit, d'après ce qui a été déjà énoncé, $\frac{y_\infty}{b} = \frac{x_\infty}{a}$.

2) La loi de conservation de la matière impose :

$$[AX^*]_{t=0} = [AX^*]_t + [BX^*]_t$$

$$\text{et } [AX^*]_{t=0} = [AX^*]_{t=\infty} + [BX^*]_{t=\infty}$$

Soit $a = x + y$ et $a = x_\infty + y_\infty$.

Donc :

$$\frac{dy}{dt} = k(bx - ay)$$

$$\frac{dy}{dt} = k[b(a - y) - ay]$$

$$\frac{dy}{dt} = k[ab - y(a + b)]$$

D'après l'équation reliant y_∞ et x_∞ , on a $ab = y_\infty(a + b)$. Finalement :

$$\frac{dy}{dt} = k[y_\infty(a + b) - y(a + b)]$$

$$\frac{dy}{dt} = k(a + b)(y_\infty - y)$$

$$\frac{dy}{(y_\infty - y)} = k(a + b)dt$$

Réolvons maintenant cette équation différentielle :

On réalise un changement de variable telle que $Y = y_\infty - y$. Donc $dY = -dy$ et pour t variant de 0 à ∞ , y varie de 0 à ∞ et Y de y_∞ à 0.

$$\text{Soit : } \frac{-dY}{Y} = k(a+b)dt.$$

L'intégrale de cette expression entre $t = 0$ et un t quelconque donne :

$$\begin{aligned} \int_0^{y_\infty - y} \frac{1}{y_\infty - y} dy &= k(a+b) \int_0^t dt \\ [\ln Y]_0^{y_\infty - y} &= -k(a+b)[t]_0^t \\ \ln(y_\infty - y) - \ln y_\infty &= -k(a+b)t \\ \ln\left(\frac{y_\infty - y}{y_\infty}\right) &= -k(a+b)t \end{aligned}$$

Si la fraction échangeable F est définie telle que : $F = \frac{y}{y_\infty}$.

$$\text{Donc : } \ln(1-F) = -k(a+b)t.$$

Finalement, il vient :

$$F = 1 - \exp(-k(a+b)t)$$

F est donc une fonction de $a+b$ et tend vers 0 lorsque $a+b$ tend vers 0. Si on considère le temps de demi-réaction τ tel que $F = 1/2$, on a :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} &= 1 - \exp(-k(a+b)t) \\ t &= \frac{\ln 2}{k(a+b)} \end{aligned}$$

On voit que t tend vers l'infini lorsque $a+b$ tend vers zéro. L'échange isotopique est généralement réalisé avec des espèces chimiques dont les concentrations sont à l'échelle des indicateurs. On remarque donc immédiatement que l'échange isotopique n'est pas une réaction de cinétique rapide. Le seul moyen d'accélérer la réaction est d'agir sur la constante cinétique k . Autrement dit, il faut chauffer la solution à une température légèrement inférieure à la température d'ébullition. La cinétique de l'échange isotopique fait appel ici à une réaction élémentaire simple. Nous avons reporté en annexe le cas d'une réaction plus complexe.

DOSAGE QUANTITATIF

Dosage d'un isotope stable par un traceur radioactif

Prenons l'exemple du dosage de l'yttrium 89 (stable) par dilution isotopique et marquage à l'isotope ^{88}Y (traceur étalonné).

Ce type de dosage n'est possible que si on peut récupérer une quantité pondérale de l'élément.

Le dosage quantitatif nécessite la connaissance de deux paramètres :

- 1) Masse M du dépôt sur la source,

2) Activité absolue A de l'isotope radioactif sur la source.

La connaissance de ces deux paramètres permet la détermination de l'**activité spécifique** s :

$$s = \frac{A}{M}.$$

Le rapport isotopique est resté invariant tout au long des processus chimiques ; par conséquent l'activité spécifique s est restée constante. La masse initiale de l'élément dans la solution est simplement :

$$M(^{89}\text{Y}) = \frac{A_i}{s}$$

Où A_i est l'activité du traceur introduite au début de l'expérience.

Dosage d'un élément radioactif (un ou plusieurs isotopes) par un isotope traceur radioactif non présent initialement dans la solution

L'exemple classique est le dosage de l'uranium (^{238}U et ^{235}U) par un traceur ^{233}U . Cette technique se prête parfaitement au dosage d'éléments à l'échelle des indicateurs étant donné la très bonne détection des rayonnements par les techniques nucléaires d'analyse. Ces isotopes sont radioactifs ; on exprimera donc leur quantité en activité (Bq) ². Soit A_{238}^0 l'activité inconnue de l' ^{238}U . On ajoute dans la solution le contenant, un traceur ^{233}U dont on connaît l'activité ajoutée A_{233}^0 . Après réalisation d'une source permettant l'analyse par spectrométrie alpha par exemple, on mesure le rapport isotopique entre l'isotope à doser et le traceur de dilution.

Soit A_{238} l'activité de l'isotope 238 trouvée sur la source, et A_{233} celle de l'isotope 233. Le rapport isotopique est le rapport des activités : $R = \frac{A_{238}}{A_{233}}$.

Le rapport isotopique est resté inchangé tout au long des processus chimiques. Par conséquent, soit R_i , le rapport isotopique juste après ajout du traceur (l'échange isotopique

doit être réalisé) : $R_i = \frac{A_{238}^0}{A_{233}^0}$.

Donc : $R_i = R \Rightarrow R = \frac{A_{238}^0}{A_{233}^0}$ et finalement :

² Il existe une relation simple entre l'activité et la masse : $A = k.M$.

$$A_{238}^0 = A_{233}^0 \times R$$

Dosage d'un isotope X par un traceur contenant comme polluant l'isotope recherché

Le cas classique est le dosage du ^{242}Cm par un traceur ^{244}Cm contenant des traces de ^{242}Cm . Le raisonnement est identique au précédent à une nuance près. Le traceur doit être qualifié selon deux paramètres : l'activité absolue du traceur ^{244}Cm et son rapport isotopique $^{242}\text{Cm}/^{244}\text{Cm}$. Soit :

- A_{244}^0 l'activité du traceur ajouté dans la solution,
- R_t le rapport isotopique du traceur
- A_{242}^0 l'activité recherchée du ^{242}Cm .

Le rapport isotopique de la solution tracée est : $R = \frac{A_{242}}{A_{244}}$ L'activité du ^{242}Cm est la somme de deux contributions, l'activité recherchée en ^{242}Cm et l'activité apportée comme pollution par le traceur. Soit :

$$R = \frac{A_{242}^{\text{recherchée}} + A_{242}^{\text{traceur}}}{A_{244}}$$

Le rapport isotopique étant resté inchangé, celui-ci peut être exprimé en fonction des activités initiales :

$$R = \frac{A_{242}^0 + A_{242}^{\text{traceur}}}{A_{244}^0}$$

L'activité en ^{242}Cm du traceur peut être exprimée en fonction du rapport isotopique du traceur soit :

$$R_t = \frac{A_{242}^{\text{traceur}}}{A_{244}^0} \Leftrightarrow A_{242}^{\text{traceur}} = R_t \times A_{244}^0$$

$$\text{Donc : } R = \frac{A_{242}^0 + R_t \cdot A_{244}^0}{A_{244}^0}$$

Finalement l'activité recherchée vaut :

$$A_{242}^0 = A_{244}^0 (R - R_t)$$

Dosage de deux isotopes d'un élément par un traceur contenant les mêmes isotopes

Prenons le cas du dosage des isotopes ^{241}Am et ^{243}Am par un traceur contenant ces mêmes isotopes. Avant de commencer un dosage quelconque, il est nécessaire de connaître :

- A_{241}^0 l'activité du traceur ^{241}Am ajoutée dans la solution pour doser l' ^{243}Am ³,
- $R_t = \frac{A_{243}^{\text{traceur}}}{A_{241}^0}$ le rapport isotopique du traceur ⁴,
- $R_{\text{solution}} = \frac{A_{243}^0}{A_{241}^{\text{solution}}}$ le rapport isotopique initial de la solution à doser.

Après ajout du traceur et réalisation de l'échange isotopique, le nouveau rapport isotopique R est mesuré expérimentalement et peut être exprimé en fonction des activités initiales :

$$R = \frac{A_{243}^0 + A_{243}^{\text{traceur}}}{A_{241}^{\text{solution}} + A_{241}^0}$$

Exprimons A_{243}^{traceur} et $A_{241}^{\text{solution}}$ en fonction de leur rapport isotopique respectif :

$$R_t = \frac{A_{243}^{\text{traceur}}}{A_{241}^0} \Leftrightarrow A_{243}^{\text{traceur}} = R_t \times A_{241}^0$$

$$R_{\text{solution}} = \frac{A_{243}^0}{A_{241}^{\text{solution}}} \Leftrightarrow A_{241}^{\text{solution}} = \frac{A_{243}^0}{R_{\text{solution}}}$$

Donc :

$$R = \frac{A_{243}^0 + R_t \times A_{241}^0}{\frac{A_{243}^0}{R_{\text{solution}}} + A_{241}^0}$$

$$A_{243}^0 \left(\frac{R}{R_{\text{solution}}} - 1 \right) = A_{241}^0 (R_t - R)$$

$$\boxed{A_{243}^0 = A_{241}^0 \times \frac{R_t - R}{\frac{R}{R_{\text{solution}}} - 1}}$$

Connaissant l'activité en ^{243}Am dans la solution, on détermine l'activité de l' ^{241}Am car on connaît le rapport isotopique de la solution non tracée R_{solution} .

³ si on souhaite doser l' ^{241}Am , alors il faut connaître l'activité de l' ^{243}Am traceur.

⁴ Si ^{243}Am est pris comme traceur, alors le rapport isotopique est l'inverse du précédent.

Remarque : dans le cas où $R_{\text{solution}} = R_t$, on a nécessairement $R = R_{\text{solution}} = R_t$ et le problème devient indéterminé, ce qui est normal, le traceur étant identique à l'élément à doser.

La double dilution isotopique

Quand un grand nombre d'analyses doit être effectuées quotidiennement, il est judicieux de diminuer le nombre de mesures à réaliser en appliquant la méthode de la double dilution isotopique. Prenons l'exemple du dosage simultané de l' ^{238}U et du ^{239}Pu dans une solution. Ce type de dosage revient en fait à déterminer le rapport isotopique **pondéral** (exprimé en masse) $^{238}\text{U}/^{239}\text{Pu}$. Les traceurs utilisés seront respectivement ^{233}U et ^{242}Pu .

Cas général :

Soit une solution contenant une quantité de ^{238}U et de ^{239}Pu appelée respectivement U_e^{238} et Pu_e^{239} (l'indice « e » se rapporte à l'échantillon).

Soit une solution de traceur contenant une quantité de ^{233}U polluée en ^{238}U . Les variables respectives sont U_t^{238} et U_t^{233} (l'indice « t » se rapporte au traceur).

On procède de même pour les isotopes du plutonium dont les variables sont : Pu_e^{239} , Pu_e^{242} , Pu_t^{239} , Pu_t^{242} . Nous avons pris le cas le plus compliqué où les traceurs utilisés sont pollués en isotopes recherchés.

Les rapports isotopiques sont les suivants :

$$\begin{aligned} \bullet \text{ Echantillon : } & \begin{cases} R_{U_e} = \frac{U_e^{238}}{U_e^{233}} \\ R_{Pu_e} = \frac{Pu_e^{239}}{Pu_e^{242}} \end{cases} \\ \bullet \text{ Traceur : } & \begin{cases} R_{U_t} = \frac{U_t^{238}}{U_t^{233}} \\ R_{Pu_t} = \frac{Pu_t^{239}}{Pu_t^{242}} \end{cases} \end{aligned}$$

Cas de l'uranium :

Le rapport isotopique est : $R_{U_M} = \frac{U_e^{238} + U_t^{238}}{U_e^{233} + U_t^{233}}$ (l'indice M pour mélange se rapporte à la solution tracée).

On peut exprimer U_e^{238} et U_t^{238} en fonction de leur rapport isotopique respectif, soit en fait :

$$U_t^{238} = R_{U_t} \times U_t^{233} \text{ et } U_e^{238} = \frac{U_e^{238}}{R_{U_e}}.$$

Donc, il vient :

$$R_{U_M} = \frac{U_e^{238} + R_{U_t} \times U_t^{233}}{\frac{U_e^{238}}{R_{U_e}} + U_t^{233}}$$

Finalement, l'expression de ^{238}U en fonction du traceur ^{233}U est :

$$U_e^{238} = U_t^{233} R_{U_e} \left(\frac{R_{U_t} - R_{U_M}}{R_{U_M} - R_{U_e}} \right)$$

Cas du plutonium:

Le raisonnement est identique et conduit à l'équation suivante :

$$Pu_e^{239} = Pu_t^{242} R_{Pu_e} \left(\frac{R_{Pu_t} - R_{Pu_M}}{R_{Pu_M} - R_{Pu_e}} \right)$$

Finalement, on obtient la relation :

$$\frac{U_e^{238}}{Pu_e^{239}} = \frac{U_t^{233} R_{U_e} \left(\frac{R_{U_t} - R_{U_M}}{R_{U_M} - R_{U_e}} \right)}{Pu_t^{242} R_{Pu_e} \left(\frac{R_{Pu_t} - R_{Pu_M}}{R_{Pu_M} - R_{Pu_e}} \right)}$$

$$\frac{U_e^{238}}{Pu_e^{239}} = \frac{U_t^{233}}{Pu_t^{242}} \times \frac{R_{U_e}}{R_{Pu_e}} \times \frac{R_{U_t} - R_{U_M}}{R_{Pu_t} - R_{Pu_M}} \times \frac{R_{Pu_M} - R_{Pu_e}}{R_{U_M} - R_{U_e}}$$

Il suffit donc de connaître les rapports isotopiques entre l' ^{238}U et le traceur ^{233}U pour la solution tracée et la solution non tracée. Il en va de même pour le plutonium.

En pratique la double dilution isotopique consiste donc à mesurer expérimentalement deux rapports isotopiques (uranium et plutonium) dans la solution initiale, puis d'effectuer le dosage simultané de ces deux éléments : bilan trois manipulations.

La simple dilution isotopique aurait exigée deux mesures de rapport isotopique et de deux dosages, soit quatre manipulations.

CONCLUSION

En résumé, la dilution isotopique est un principe fondé sur l'identité des comportements chimiques des isotopes d'un même élément chimique. Le principe du dosage implique :

- un système initial constitué d'une seule phase,
- une identité des états d'oxydation de l'élément à doser et du traceur utilisé,
- une absence de fractionnement isotopique au cours des processus dans lesquels sont engagés l'élément et le traceur,
- la réalisation de l'échange isotopique.

Ces conditions sont généralement remplies si on opère en milieu suffisamment acide, voire complexant et si on réalise un cycle d'oxydoréduction à l'aide de réactifs convenables et en macro-quantité.

Selon les différentes configurations de l'élément à doser X et du traceur X*, les expressions donnant les quantités ou activités de l'élément sont :

a] X est stable et X* monoisotopique : $M(X) = \frac{A(X^*)}{s}$

b] X est radioactif et X* monoisotopique : $A(X) = A(X^*) \times R$, où R désigne le rapport isotopique entre X et X* après séparation chimique à partir du mélange.

c] X radioactif et monoisotopique, X* contient une fraction de X : $A(X) = A(X^*) \times (R - R_t)$ où R_t est le rapport isotopique du traceur.

d] $X = X_1 + X_2$ et $X^* = X_1 + X_2$: $A(X_1) = A(X_2) \times \frac{R_t - R}{\frac{R}{R_{sol}} - 1}$ où R_{sol} désigne le rapport

isotopique de la solution sans traceur.

e] $X = X_1 + X_2$, $X^* = X_1 + X_2$, $Y = Y_1 + Y_2$, $Y^* = Y_1 + Y_2$ (double dilution isotopique) :

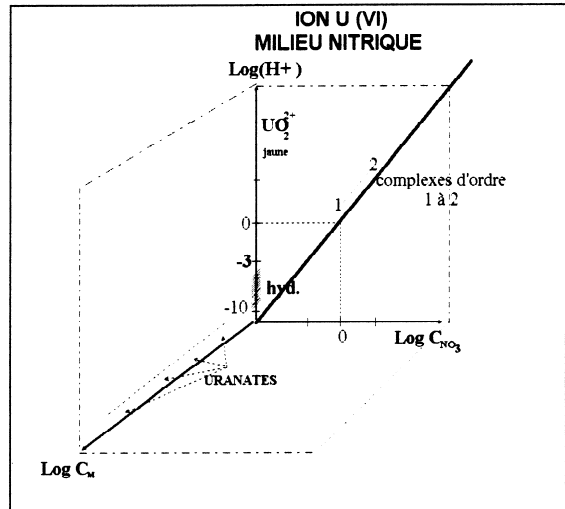
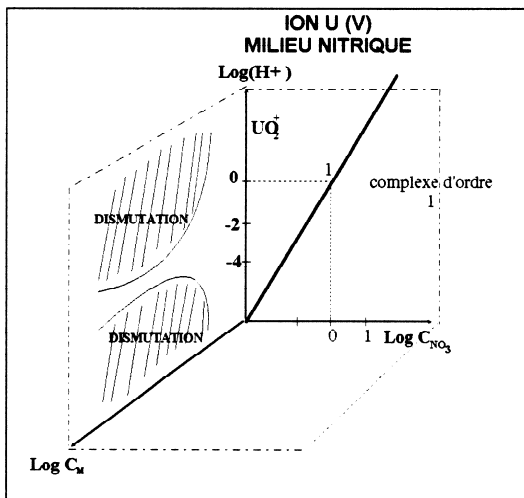
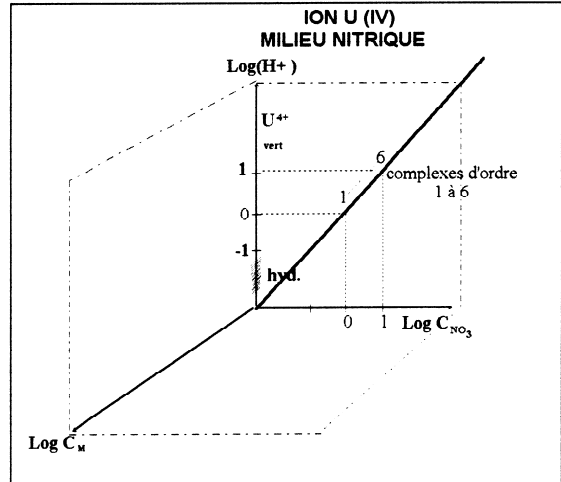
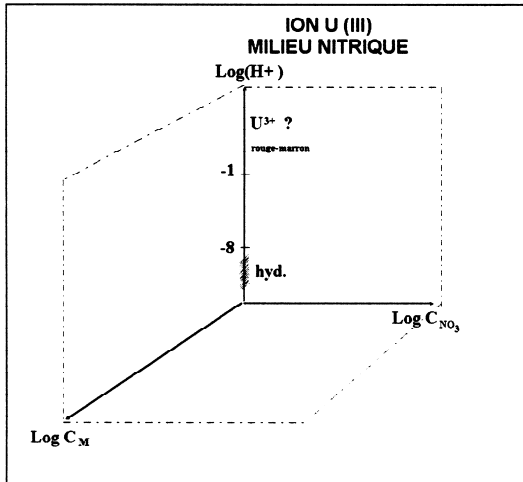
$$\frac{X_e}{Y_e} = \frac{X_t}{Y_t} \times \frac{R_{X_e}}{R_{Y_e}} \times \frac{R_{X_t} - R_{X_M}}{R_{Y_t} - R_{Y_M}} \times \frac{R_{Y_M} - R_{Y_e}}{R_{X_M} - R_{X_e}}$$
 où e, M et t se rapporte respectivement à

l'échantillon non tracée, à l'échantillon tracée et au traceur.

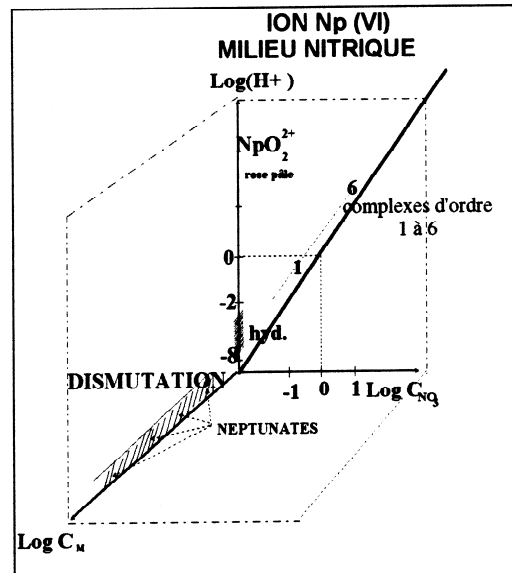
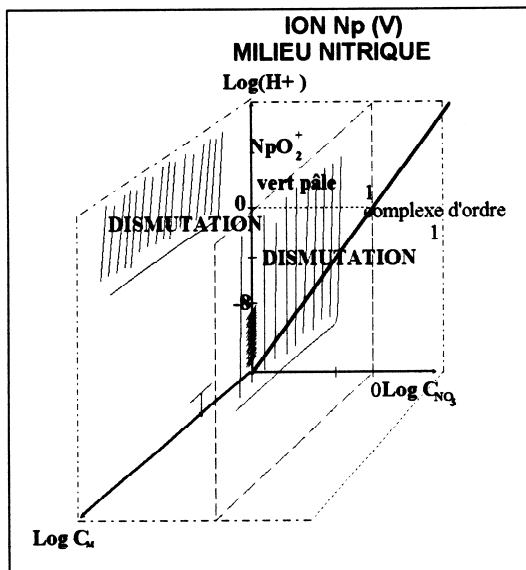
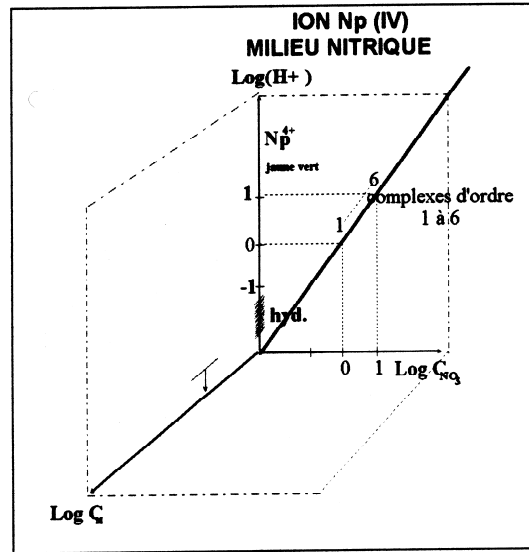
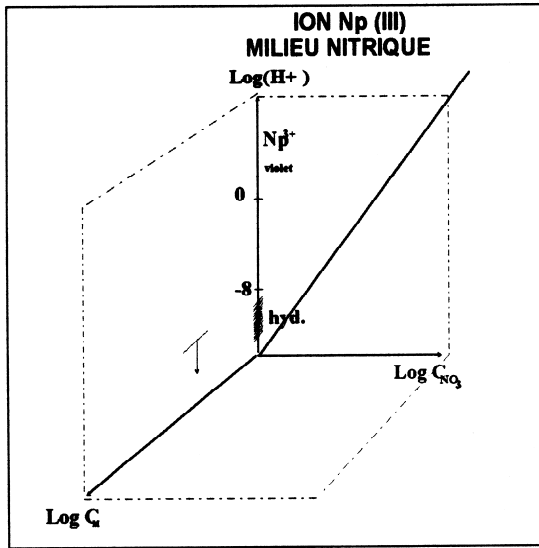
ANNEXE

Quelques exemples d'états d'oxydation de quelques actinides.

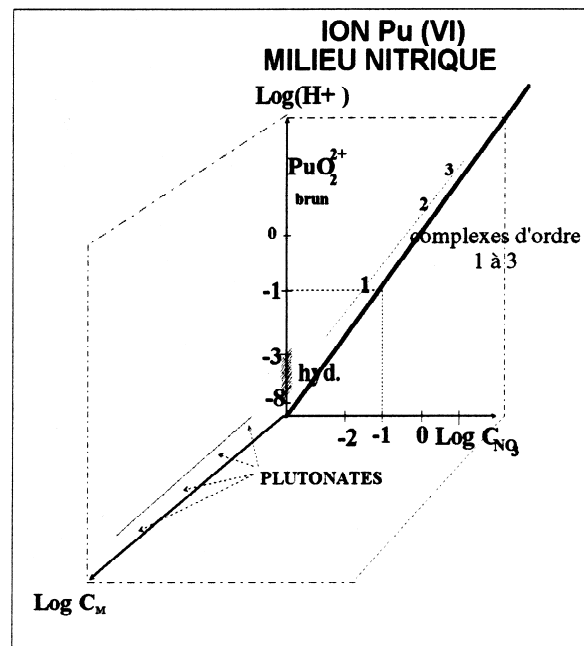
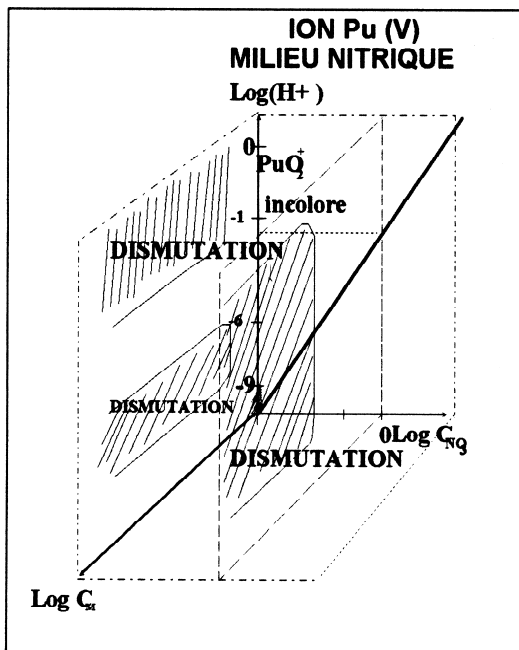
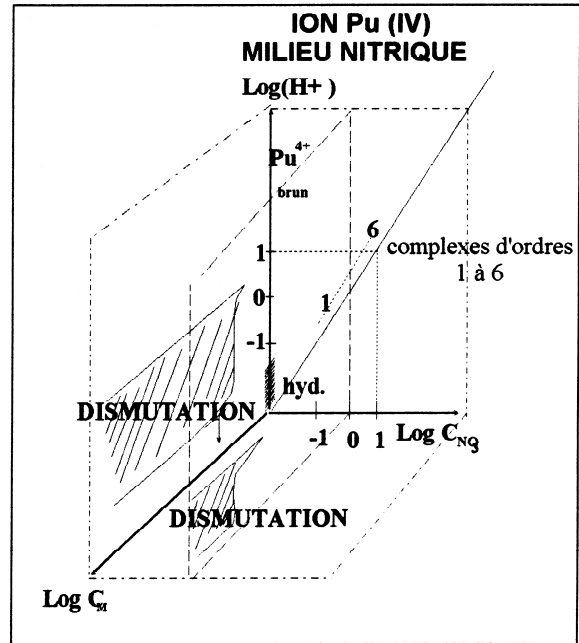
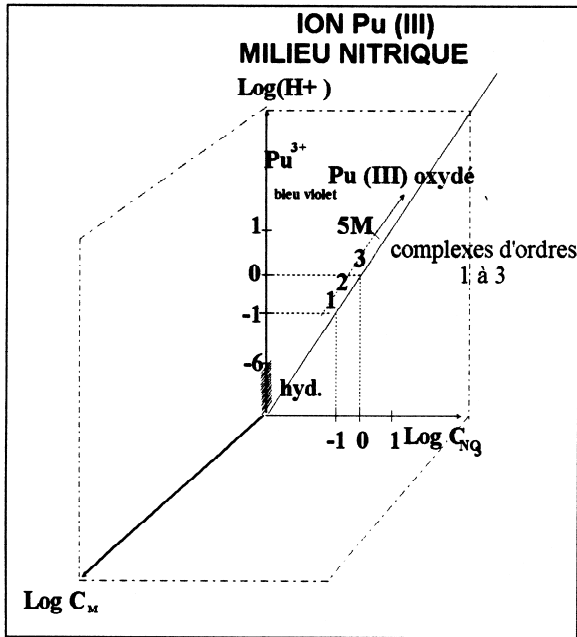
Valences de l'uranium en milieu nitrique



Valences du neptunium en milieu nitrique

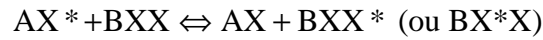


Valences du plutonium en milieu nitrique



Echange isotopique complexe

La réaction est la suivante :



Un tableau récapitulatif du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps est donné ci-dessous :

t =	0	t	∞
AX*	x_0	x	x_∞
BXX	b	$b - y/2$	$B - y_\infty/2$
AX	$a - x_0$	$a - x$	$A - x_\infty$
BXX* ou BX*X	0	$y/2$	$y_\infty/2$

On pose : $a = [AX^*] + [AX] = x + [AX]$

$$B = [BXX^*] + [BX^*X] + [BXX] = y + [BXX]$$

A l'équilibre :

$$\frac{(a - x_\infty) \cdot \frac{y_\infty}{2}}{x_\infty \cdot \left(b - \frac{y_\infty}{2}\right)} = 1$$

D'où : $\frac{x_\infty}{a} = \frac{y_\infty}{2b} = \frac{x_0}{a + 2b}$. Et $x + y = x_\infty + y_\infty = x_0$.

Donc :

$$\frac{dy}{dt} = k \left[x \left(\frac{b - y}{2} \right) - \frac{y}{2(a - x)} \right]$$

Soit, tous calculs faits : $\frac{dy}{dt} = k \left(\frac{a + 2b}{2} \right) (y_\infty - y)$

Et finalement : $\ln(1 - F) = -k \left(\frac{a + 2b}{2} \right) \cdot t$

$$F = 1 - \exp \left(-k \left(\frac{a + 2b}{2} \right) \cdot t \right)$$

Réactions de dismutation

Soit la réaction élémentaire d'ordre 2 : $2M(N) \Leftrightarrow M(N-1) + M(N+1)$, avec k_1 , la constante cinétique pour la réaction de gauche à droite, k_2 la constante cinétique pour la réaction inverse et $K = k_1/k_2$ la constante thermodynamique, C la concentration totale de M et α un coefficient de disparition de $M(N)$, il vient :

$$C = [M(N)] + [M(N-1)] + [M(N+1)]$$

$$[M(N-1)] = [M(N+1)] = \frac{\alpha C}{2}$$

$$[M(N)] = (1 - \alpha)C$$

Ce qui permet d'écrire :

$$\frac{d[M(N)]}{dt} = k_2 [M(N-1)][M(N+1)] - k_1 [M(N)]^2$$

Cette équation peut s'exprimer selon C et α , soit :

$$-\frac{da}{dt} = a^2 \left(\frac{k_2 C}{4} - k_1 C \right) + 2k_1 C a - k_1 C$$

Ce type d'équation différentielle peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{dx}{dt} = a + bx + cx^2$$

On pose $q = 4ac - b^2$ et $q < 0$.

$$\text{Donc : } t + \text{cste} = \frac{1}{\sqrt{-q}} \ln \frac{2Cx + b - \sqrt{-q}}{2Cx + b + \sqrt{-q}}$$

Et :

$$t = \frac{1}{Ck_1 \cdot \frac{1}{\sqrt{K}}} \ln \frac{2 - \frac{1}{\sqrt{K}} \left(4 - \frac{1}{K} \right) a - 2 \left(2 + \frac{1}{\sqrt{K}} \right)}{2 + \sqrt{K} \left(4 - \frac{1}{K} \right) a - 2 \left(2 - \frac{1}{\sqrt{K}} \right)}$$

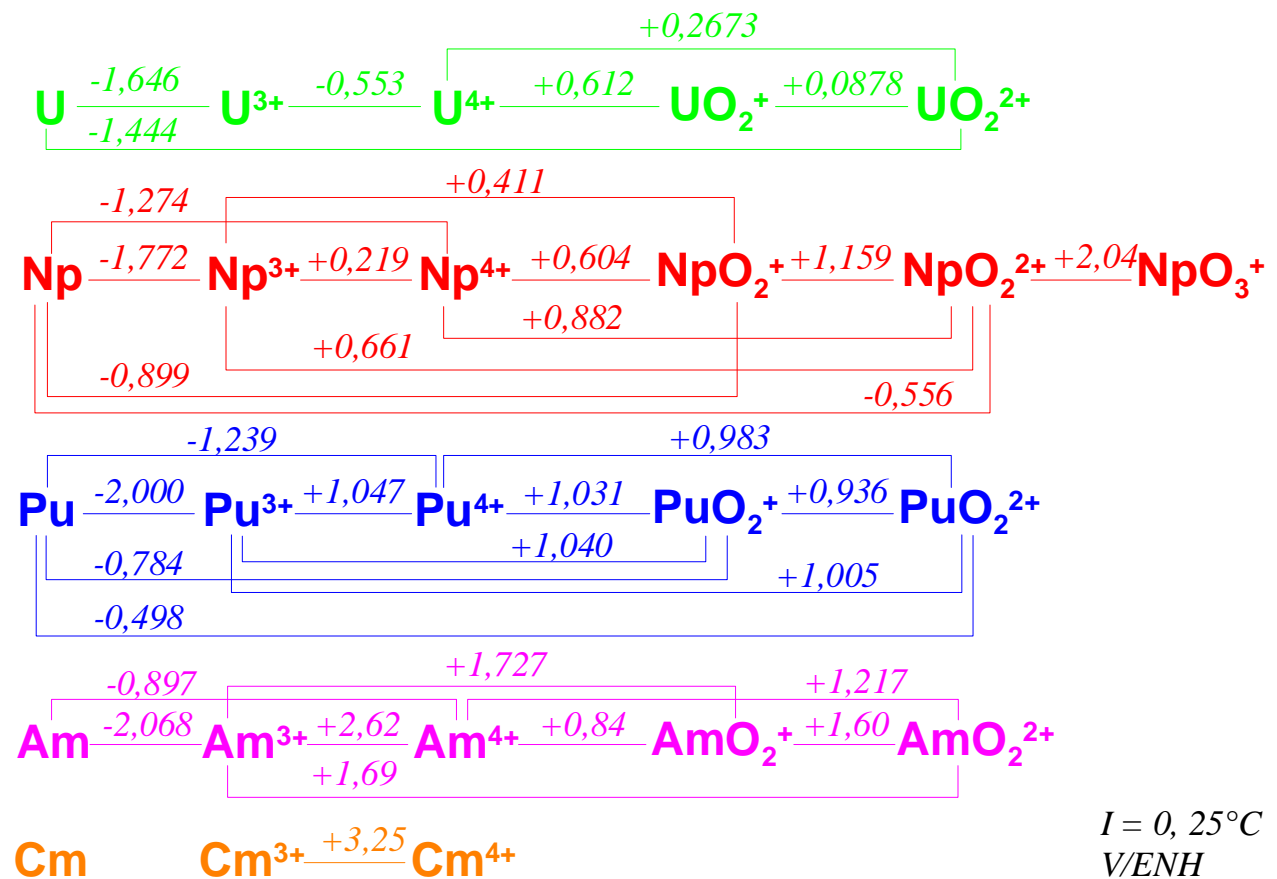
On remarque que $t = f(C, k_1, K, \alpha)$ est compliqué à plaisir.

La valeur de α à l'équilibre est :

$$\alpha = \frac{2\sqrt{K}}{1 + 2\sqrt{K}}$$

Le temps de demi-réaction τ pour atteindre $\alpha/2$ est donné par la formule donnant t et montre que $t = \frac{1}{C} f(k_1, K, a)$. Donc τ dépend de $1/C$. Si C diminue d'un facteur 10^{-n} , τ augmente de 10^n et la dismutation n'a pas lieu.

Potentiel Redox



$I = 0, 25^\circ\text{C}$
V/ENH