
**Dosage du plutonium par coulométrie à
potentiel imposé**

iTeh STANDARD PREVIEW
Controlled-potential coulometric assay of plutonium
(standards.iteh.ai)

ISO 12183:1995

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/429b4916-5b8e-4877-99a5-120074d23b1b/iso-12183-1995>



Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 12183 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 85, *Énergie nucléaire*, sous-comité SC 5, *Technologie du combustible nucléaire*.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/429b4916-5b8e-4877-99a5-10c74200b910/iso-12183-1995>

L'annexe A fait partie intégrante de la présente Norme internationale.
L'annexe B est donnée uniquement à titre d'information.

© ISO 1995

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Dosage du plutonium par coulométrie à potentiel imposé

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode d'analyse pour la détermination de la teneur en plutonium dans les solutions de nitrate de plutonium de qualité nucléaire avec une précision meilleure que 0,1 %. La méthode s'applique à des solutions aqueuses dont la concentration en plutonium est supérieure à 0,05 g·l⁻¹; la prise d'essai doit contenir entre 1 mg et 3 mg de plutonium.

2 Principe

La méthode consiste en les étapes suivantes:

- purification préalable par passage sur résine échangeuse d'anions, si la solution contient des éléments qui peuvent interférer en quantité significative (voir article 8);
- ajout d'acide sulfurique et chauffage jusqu'à évaporation complète;
- dissolution du résidu sec dans de l'acide nitrique;
- réduction à potentiel imposé d'environ 99,9 % du plutonium jusqu'à la valence III et mesure du potentiel d'équilibre à la fin de l'étape de réduction;
- oxydation à potentiel imposé d'environ 99,9 % du plutonium jusqu'à la valence IV et mesure du potentiel d'équilibre à la fin de l'étape d'oxydation.

La teneur en plutonium est déterminée en corrigeant les résultats bruts de la fraction non électrolysée (en utilisant les potentiels rédox de la solution) et du courant de bruit de fond.

3 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de pureté analytique reconnue.

Toutes les solutions aqueuses doivent être préparées avec de l'eau bidistillée ou déionisée (dont la résistivité est supérieure à 1 MΩ·cm).

3.1 Acide nitrique, solution
[c(HNO₃) = 0,9 mol/l].

3.2 Acide sulfamique, solution
[c(NH₂HSO₃) = 1,5 mol/l].

3.3 Acide sulfurique, solution
[c(H₂SO₄) = 3 mol/l].

3.4 Azote ou argon purs [teneur en O₂ inférieure à 10 ppm (V/V)].

3.5 Air pur (sans aucun composé organique).

4 Appareillage

Équipement courant utilisé dans un laboratoire de moyenne activité où l'on effectue des analyses sur des solutions contenant du plutonium.

4.1 Balance analytique, permettant des pesées avec une précision de 0,01 mg.

4.2 Dispositif d'évaporation de l'échantillon dans la cellule de coulométrie, comprenant

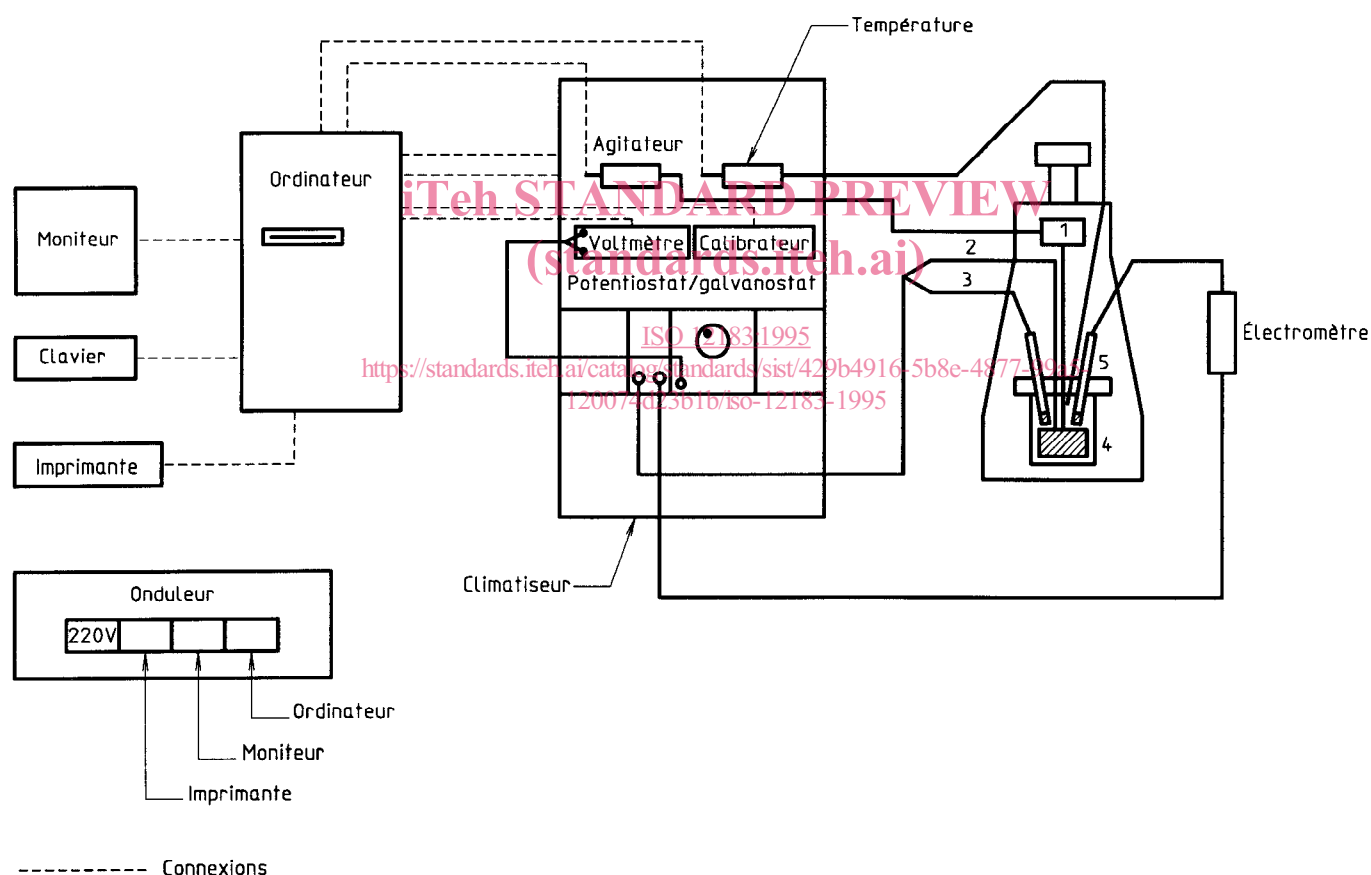
- un épiradiateur placé au-dessus de la cellule et équipé d'un dispositif de réglage de la température;
- une arrivée d'air avec tube d'alimentation vers la surface du liquide.

4.3 Installation de coulométrie à potentiel imposé, comprenant les éléments suivants (voir figure 1).

4.3.1 Cellule de coulométrie constituée d'un récipient cylindrique en verre, de 50 ml de capacité, fermée par un couvercle comportant un joint torique sur lequel sont fixés les dispositifs suivants:

- un agitateur chimiquement inerte, conçu pour éviter les projections, situé au centre de la cellule, tournant à une vitesse de rotation constante d'environ 1 500 tr/min;
- un tube de verre, fermé par un disque de verre fritté de 2,5 mm d'épaisseur (porosité < 5 µm), rempli de solution d'acide nitrique (3.1);

- une électrode de référence au calomel saturé, logée dans le tube de verre;
- un tube de verre identique et symétrique au précédent, rempli de solution d'acide nitrique (3.1);
- une électrode auxiliaire, constituée d'un fil de platine de 0,5 mm de diamètre enroulé en spirales, et logée dans le tube de verre;
- une électrode de travail faite d'or pur (99,99 %) et constituée d'un fil d'or soudé sur une armature cylindrique en or, de 15 mm de haut et de 20 mm de diamètre, autour de laquelle est enroulée en plusieurs épaisseurs (quatre couches par exemple) une très fine toile d'or; l'agitateur passe au centre de l'électrode de travail;



Légende

- 1 Moteur agitateur
- 2 Electrode de travail (Au)
- 3 Electrode auxiliaire (Pt)
- 4 Cellule
- 5 Electrode de référence (ECS)

Figure 1 — Connexions de la cellule de coulométrie

- un tube, utilisé pour amener un gaz inerte dans la cellule de manière à éviter tout contact entre l'oxygène et la surface du liquide;
- un thermocouple pour mesurer la température.

Toutes les ouvertures dans le couvercle doivent être étanches, exception faite du passage de la tige de l'agitateur.

Le débit de la solution à travers le disque de verre doit être inférieur à 0,05 ml/min. Le débit de liquide à travers les disques de verre fritté dépend de la pression du gaz à la surface de l'échantillon et par conséquent doit être vérifié et ajusté, en changeant le débit du gaz, par exemple. Une fuite de gaz est assurée par l'intermédiaire de l'ouverture centrale, qui sert au passage de l'axe de l'agitateur.

4.3.2 Chaîne de mesure, située dans une enceinte thermostatée (à ± 1 °C), pour éviter toute dérive des composants électroniques. Elle comprend:

- un système coulométrique à potentiel imposé, de grande puissance, à réponse rapide, équipé de deux potentiomètres précis pour la sélection et la lecture des potentiels d'oxydation et de réduction;
- un intégrateur de courant permettant de lire 10 μ C et pouvant intégrer des courants de 1 μ A à 100 mA (le coefficient de température en sortie doit être inférieur à 4 ppm du niveau programmé ou 0,4 ppm de la valeur pleine échelle par degré Celsius);
- une horloge électronique précise (précision meilleure que 0,01 %) pour piloter l'intégrateur de courant;
- une source de courant calibrée délivrant un courant avec une précision meilleure que 2×10^{-5} %.

5 Mode opératoire

5.1 Détermination du plutonium

5.1.1 Pesée de la prise d'essai

- a) Introduire la solution à analyser dans une burette à peser.
- b) Peser la burette à 0,1 mg près.
- c) Introduire l'échantillon, goutte à goutte, dans la cellule coulométrique.
- d) Peser à nouveau la burette à 0,1 mg près.

- e) La masse de l'échantillon est donnée par la différence de pesée de la burette avant et après le transfert de l'échantillon.

NOTE 1 Afin de garantir une précision supérieure à 0,1 %, la masse de la prise d'essai contenant 1 mg à 3 mg de plutonium doit être supérieure à 1 g. L'échantillonnage doit être effectué avec soin pour éviter toute perte de minuscules gouttes. Pendant la pesée, le problème de l'électricité statique est éliminé par un contact entre le tube compte-gouttes et une plaque de cuivre reliée à la masse.

5.1.2 Préparation de la prise d'essai

- a) Ajouter 1 ml de la solution d'acide sulfurique (3.3) dans la cellule de coulométrie contenant la prise d'essai.
- b) Mettre la cellule contenant la prise d'essai sous l'épiradiateur chauffé au rouge et ouvrir l'arrivée d'air pour balayer la surface du liquide en formant un léger creux conique.
- c) Évaporer jusqu'à disparition des fumées de SO_3 et formation d'un précipité de sulfate de plutonium de couleur orange.

NOTE 2 La couleur du sulfate de plutonium dépend de l'éclairage du laboratoire. Avec un éclairage fluorescent, le sulfate sec est rose corail. La dégradation en oxyde de plutonium ne peut avoir lieu que par chauffage à haute température. L'utilisation de réactifs qui ne seraient pas de haute pureté, de résines qui ne seraient pas lavées et exemptes de fines ou d'un équipement mal nettoyé peut conduire à la présence d'un résidu noir dans le sulfate de plutonium séché. Ce résidu pourrait être pris pour du dioxyde de plutonium et pourrait, selon sa composition chimique, interférer sur les mesures.

- d) Pousser le chauffage pour sécher complètement le précipité formé sans le calciner (éviter la formation de PuO_2).
- e) Laisser refroidir à température ambiante.

5.1.3 Prétraitement des électrodes

Le prétraitement des électrodes doit s'effectuer après une interruption supérieure à une journée. L'embout en platine de l'électrode auxiliaire est chauffé dans une flamme jusqu'à ce que le platine devienne blanc. L'électrode de travail est plongée dans une solution d'acide sulfurique concentré avec 10 % d'acide fluorhydrique. L'extrémité en or est ensuite séchée sous un épiradiateur. Après nettoyage, les électrodes sont conservées dans une solution d'acide nitrique à 8 mol/l.

- a) Équiper le couvercle d'une cellule avec les électrodes et les autres accessoires (voir 4.3.1).
- b) Introduire dans la cellule de coulométrie propre et sèche suffisamment de solution d'acide nitrique (3.1) pour immerger l'électrode de travail et les extrémités en verre fritté des électrodes auxiliaire et de référence.
- c) Ajouter une goutte de solution d'acide sulfamique (3.2).
- d) Ajuster fermement la cellule à son couvercle.
- e) Mettre en marche l'agitateur à 1 500 tr/min environ (ne pas provoquer de vortex à la surface du liquide).
- f) Ouvrir l'arrivée de gaz inerte et laisser circuler celui-ci durant toute la durée de l'électrolyse.
- g) Présélectionner le potentiel d'oxydation à + 1 V (ECS) et le potentiel de réduction à + 0,3 V (ECS).
- h) Après 5 min de dégazage, démarrer l'oxydation et oxyder à + 1 V (ECS) jusqu'à obtention d'un courant résiduel de 10 μA .
- i) Démarrer la réduction et réduire à + 0,3 V (ECS) jusqu'à obtention d'un courant résiduel inférieur à 5 μA .
- j) Oxyder à + 1 V (ECS).
- k) Arrêter l'électrolyse lorsque le courant est inférieur à 10 μA .
- l) Rincer la cellule de coulométrie et l'extérieur des tubes en verre fritté avec de l'eau bidistillée ou déionisée. Laisser sécher la cellule.
- e) Démarrer la réduction et réduire à + 0,4 V (ECS) jusqu'à obtention d'un courant résiduel situé entre 60 μA et 100 μA .
- f) Augmenter doucement le potentiel de réduction jusqu'à ce que le courant résiduel soit inférieur à 1 μA .
- g) Relever sur le potentiomètre le potentiel d'équilibre de réduction E_1 . Ce dernier doit être inférieur à + 0,5 V (ECS). Le démarrage de l'intégrateur de courant et du chronomètre doivent coïncider avec le début de l'oxydation.
- h) Remettre l'intégrateur de courant à zéro.
- i) Démarrer l'oxydation et oxyder à + 0,91 V (ECS) pendant 200 s, après quoi, réduire doucement le potentiel d'oxydation jusqu'à ce que le courant résiduel I_{r1} soit inférieur à 1 μA . Relever sur le potentiomètre le potentiel d'équilibre d'oxydation E_2 . Ce dernier doit être inférieur à + 0,85 V (ECS).
- Enregistrer
- les potentiels d'équilibre E_1 et E_2 , en volts, lus sur le potentiomètre;
 - le courant résiduel I_{r1} , en milliampères;
 - la quantité de courant intégré Q_1 , en millicoulombs;
 - la durée de l'électrolyse t_1 , en secondes.
- j) Arrêter l'agitateur et couper l'alimentation en gaz inerte.

5.1.4 Détermination du blanc coulométrique

- a) Rincer les parois extérieures des tubes de verre fritté et les remplir si nécessaire avec de la solution d'acide nitrique (3.1).
- b) Répéter les étapes de 5.1.1 de b) à f).
- c) Présélectionner le potentiel d'oxydation à + 0,91 V (ECS) et le potentiel de réduction à + 0,4 V (ECS).
- d) Après dégazage durant 5 min, démarrer l'oxydation et oxyder à + 0,91 V (ECS) jusqu'à obtention d'un courant résiduel de 5 μA .

5.1.5 Dosage du plutonium

- a) Transférer la solution d'acide nitrique utilisée pour le blanc dans la cellule de coulométrie contenant l'échantillon de plutonium sec (rincer soigneusement les parois de la cellule et vérifier que la dissolution du plutonium est complète).
- b) Ajuster la cellule à son couvercle.
- c) Mettre en marche l'agitateur.
- d) Ouvrir l'arrivée de gaz inerte et laisser circuler celui-ci pendant toute la durée de l'électrolyse.
- e) Présélectionner le potentiel d'oxydation à + 0,91 V (ECS) et le potentiel de réduction à + 0,4 V (ECS).

- f) Après 5 min de dégazage, démarrer la réduction à + 0,4 V (ECS) et réduire jusqu'à obtention d'un courant résiduel situé entre 50 μA et 100 μA .
- g) Augmenter doucement le potentiel de réduction de manière à obtenir un courant résiduel inférieur à 1 μA .
- h) Relever sur le potentiomètre le potentiel d'équilibre de réduction E_3 . Ce dernier doit être inférieur à + 0,5 V (ECS).
- i) Remettre à zéro l'intégrateur de courant et l'horloge.
- j) Démarrer l'oxydation et oxyder à + 0,91 V (ECS) jusqu'à obtention d'un courant résiduel situé entre 40 μA et 60 μA .
- k) Réduire doucement le potentiel d'oxydation jusqu'à obtention d'un courant I_{r2} inférieur à 1 μA . Relever sur le potentiomètre le potentiel d'équilibre d'oxydation E_4 qui doit être supérieur à + 0,85 V (ECS).
- l) Enregistrer
- les potentiels d'équilibre E_3 et E_4 , en volts, lus sur le potentiomètre;
 - le courant d'oxydation résiduel I_{r2} , en milliampères;
 - la quantité de courant intégrée Q_2 , en millicoulombs;
 - la durée de l'électrolyse t_2 , en secondes;
 - la température de la solution électrolysée T en kelvins.

5.2 Analyse d'autres échantillons à la suite

Répéter les étapes décrites en 5.1.

S'il n'y a pas d'analyses à la suite,

- rincer à l'eau bidistillée et laisser sécher les tubes de verre fritté et la cellule;
- placer les électrodes auxiliaires et de référence dans de l'eau bidistillée;
- placer l'électrode de travail dans de l'acide nitrique concentré.

6 Expression des résultats

6.1 Calcul du blanc coulométrique

La quantité de courant intégrée, Q_1 obtenue lors de la mesure du blanc coulométrique (5.1.4) sert à calculer la valeur du blanc dans les conditions de dosage réelles du plutonium.

La valeur réelle du blanc, Q_b , est donnée par l'équation suivante:

$$Q_b = (Q_1 - I_{r1}t_1) \frac{E_4 - E_3}{E_2 - E_1} + I_{r2}t_2 \quad \dots (1)$$

où

E_3 est le potentiel d'équilibre relevé après la réduction du plutonium, en volts;

E_4 est le potentiel d'équilibre relevé après l'oxydation du plutonium, en volts;

E_1 est le potentiel d'équilibre relevé après la réduction du blanc, en volts;

E_2 est le potentiel d'équilibre relevé après l'oxydation du blanc, en volts;

Q_1 est la quantité de courant intégrée pendant la détermination du blanc, en millicoulombs (mesurée pendant l'oxydation entre les potentiels d'équilibre E_1 et E_2);

t_1 est la durée d'oxydation du blanc, en secondes;

t_2 est la durée d'oxydation de l'échantillon contenant le plutonium, en secondes;

I_{r1} est l'intensité résiduelle après l'oxydation du blanc, en milliampères;

I_{r2} est l'intensité résiduelle après l'oxydation du plutonium, en milliampères.

En supposant $I_{r1} = I_{r2} = I_r$, l'équation se simplifie en

$$Q_b = Q_1 \frac{E_4 - E_3}{E_2 - E_1} + I_r \left(t_2 - t_1 \frac{E_4 - E_3}{E_2 - E_1} \right) \quad \dots (2)$$

6.2 Fraction de plutonium électrolysé

La fraction de plutonium électrolysé, f , est donnée par l'équation suivante:

$$f = \frac{\exp\left(\frac{E_4 - E_0}{\frac{RT}{nF}}\right)}{1 + \exp\left(\frac{E_4 - E_0}{\frac{RT}{nF}}\right)} - \frac{\exp\left(\frac{E_3 - E_0}{\frac{RT}{nF}}\right)}{1 + \exp\left(\frac{E_3 - E_0}{\frac{RT}{nF}}\right)} \quad \dots (3)$$

où

E_0 est le potentiel normal apparent du couple Pu(III)/Pu(IV) dans le milieu de solution d'acide nitrique utilisé pour le dosage, en volts; le potentiel est déterminé avec un plutonium pur préparé dans les mêmes conditions que l'échantillon (voir annexe A);

R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$);

T est la température de la solution électrolysée, en kelvins;

F est la constante de Faraday ($F = 96\,484,56 \text{ C/mol}$) (voir réf. [1]);

n est le nombre d'électrons échangés [$n = 1$ pour le couple Pu(III)/Pu(IV)];

E_0 doit être vérifié régulièrement et plus particulièrement après une longue interruption. Le potentiel E_0 se trouve dans la plage de + 0,668 V (ECS), mais de petites variations sont à attendre, du fait que des électrodes au calomel différentes ont des potentiels légèrement différents.

6.3 Justesse d'intégration

La justesse d'intégration du coulomètre est déterminée grâce à une source de courant calibrée capable de fournir une intensité stabilisée avec une précision meilleure que $2 \times 10^{-5} \text{ A}$. Cette source de référence est utilisée à la place de la cellule d'électrolyse.

- relier la source de courant, mettre en marche le potentiomètre et régler la source sur 10 000 mA;
- présélectionner une durée d'intégration de 300 s;
- mettre à zéro l'intégrateur de courant;
- laisser l'électronique se stabiliser;
- mettre en service la source de courant calibrée et relever la quantité de courant intégrée, Q_i , en millicoulombs;

- calculer l'erreur d'intégration, C , en pourcentage, d'après l'équation suivante:

$$C = 100 \left(\frac{Q_i}{300 \times 10,000} - 1 \right) \quad \dots (4)$$

6.4 Teneur en plutonium

La teneur en plutonium dans l'échantillon, m_{Pu} , exprimée en milligrammes, est donnée par l'équation suivante:

$$m_{\text{Pu}} = \frac{(Q_2 - Q_b) A_r \left(\frac{100 - C}{100} \right)}{F f} \quad \dots (5)$$

où

Q_2 est la quantité de courant intégrée pendant l'oxydation du plutonium entre les potentiels d'équilibre E_3 et E_4 , en millicoulombs;

Q_b est la valeur du blanc calculée d'après l'équation (2);

A_r est la masse atomique relative du plutonium déterminée grâce à sa composition isotopique;

C est l'erreur d'intégration calculée d'après l'équation (4);

F est la constante de Faraday ($F = 96\,484,56 \text{ C/mol}$);

f est la fraction du plutonium électrolysé, calculée d'après l'équation (3).

7 Caractéristiques de la méthode

7.1 Répétabilité

L'écart-type de répétabilité est généralement de l'ordre de 2×10^{-4} à 4×10^{-4} pour des solutions pures et des échantillons contenant de 1 mg à 3 mg de plutonium et dont la teneur totale en impuretés métalliques est inférieure à 2 000 ppm.

7.2 Intervalle de confiance

L'intervalle de confiance est de 0,1 % au niveau de probabilité de 0,95.

7.3 Durée d'une analyse

Le temps nécessaire pour un dosage de plutonium est d'environ 45 min.

8 Interférences

Le fer et l'uranium provoquent des interférences (1 000 ppm de fer majorant le résultat d'environ 0,2 %).

Les composés organiques, le chlore et le fluor sont éliminés pendant la mise à sec en milieu sulfurique.

Les nitrites sont détruits par l'acide sulfamique.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 12183:1995

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/429b4916-5b8e-4877-99a5-120074d23b1b/iso-12183-1995>