
**Énergie nucléaire — Évaluation de
l'homogénéité de la distribution du
Gd dans les mélanges de combustibles
au gadolinium et détermination de
la teneur en Gd₂O₃ dans les pastilles
combustibles au gadolinium par
mesurage des éléments uranium et
gadolinium**

*Nuclear energy — Evaluation of homogeneity of Gd distribution
within gadolinium fuel blends and determination of Gd₂O₃ content in
gadolinium fuel pellets by measurements of uranium and gadolinium
elements*

ISO 16424:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/eb83c1e3-b99b-4738-90d1-40ccd30f94ef/iso-16424-2012>



iTeh Standards
(<https://standards.iteh.ai>)
Document Preview

ISO 16424:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/eb83c1e3-b99b-4738-90d1-40ccd30f94ef/iso-16424-2012>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2012

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Version française parue en 2014

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Principe	1
4 Appareillage	2
4.1 Spectromètre ICP-AES à haut pouvoir de résolution	2
4.2 Balance analytique	2
4.3 Petite spatule en acier inoxydable	2
5 Réactifs	2
6 Solutions de référence	3
6.1 Solutions de référence pour l'élément gadolinium	3
6.2 Solutions de référence pour l'élément uranium	3
7 Préparation de l'échantillon	3
7.1 Préparation des échantillons en vue de l'évaluation de l'homogénéité du Gd dans un mélange de combustible au gadolinium	3
7.2 Préparation d'échantillon en vue de la détermination de la teneur en Gd_2O_3 des pastilles combustibles au Gd	3
8 Étalonnage et analyse des échantillons	3
8.1 Étalonnage de la raie la plus intense du Gd	3
8.2 Étalonnage de la raie la plus intense de l'U	4
8.3 Évaluation de l'homogénéité du Gd dans un mélange de combustible au gadolinium	4
8.4 Détermination de la teneur en Gd_2O_3 dans une pastille combustible au gadolinium	5
9 Fidélité	7
10 Rapport d'essai	7
Annex A (informative) Étalonnage et incertitudes de mesure relatives au Gd et U	8
Annex B (informative) Développement des équations relatives aux rapports O/M et O/U	11
Annex C (informative) Évaluation de la fidélité de mesure concernant le Gd_2O_3	13
Bibliographie	16

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'OMC concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: Avant-propos — Informations supplémentaires.

L'ISO 16424 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 85, *Énergie nucléaire, technologies nucléaires, et radioprotection*, sous-comité SC 5, *Cycle du combustible nucléaire*.

Énergie nucléaire — Évaluation de l'homogénéité de la distribution du Gd dans les mélanges de combustibles au gadolinium et détermination de la teneur en Gd_2O_3 dans les pastilles combustibles au gadolinium par mesurage des éléments uranium et gadolinium

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode d'évaluation de l'homogénéité de la distribution du Gd dans les mélanges de combustibles au gadolinium et de détermination de la teneur en Gd_2O_3 dans les pastilles combustibles frittées de $Gd_2O_3+UO_2$ allant de 1 % à 10 %, par mesurage des éléments gadolinium (Gd) et uranium (U) en utilisant la méthode de spectrométrie par émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES).

Après mesurage des éléments Gd et U en utilisant la méthode ICP-AES, si la méthodologie statistique est en outre appliquée, l'homogénéité de la distribution du Gd dans un lot de pastilles combustibles au Gd peut également être évaluée. Cependant, la présente Norme internationale ne couvre la méthodologie statistique que sur une base restreinte.

NOTE 1 L'ISO 16796 spécifie également une méthode de détermination de la teneur en Gd_2O_3 au moyen de la spectrométrie par émission atomique utilisant une source de plasma à couplage inductif (ICP-AES). La méthodologie de l'ISO 16796 est différente de celle de la présente Norme internationale.

NOTE 2 Dans la présente Norme internationale, un mélange de combustible au gadolinium représente un mélange d'une poudre de dioxyde d'uranium (UO_2) et d'une poudre d'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3). La poudre mélangée et homogénéisée mécaniquement peut en outre contenir des quantités assez importantes de particules de poudre d'oxyde d'uranium (U_3O_8) et/ou des particules de poudre de M_3O_8 obtenues par oxydation de pastilles au Gd. Dans la présente Norme internationale, le symbole «M» présent dans la formule chimique « M_3O_8 » et dans le terme «rapport O/M» représente les éléments métalliques U et Gd.

2 Références normatives

Les documents ci-après, dans leur intégralité ou non, sont des références normatives indispensables à l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les amendements).

ISO 3696:1987, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai*

3 Principe

Si les teneurs en éléments Gd et U ainsi que le rapport atomique oxygène/métal (communément appelé rapport O/M) dans une pastille combustible au gadolinium sont mesurés ou déterminés, la teneur en Gd_2O_3 de cette pastille peut être déterminée par calcul en se basant sur la stœchiométrie de la pastille. Les compositions stœchiométriques du Gd et de l'U dépendront des spécifications de fabrication des pastilles. Si les spécifications exigent que la teneur en Gd_2O_3 dans la pastille représente 6 % de la fraction massique à l'issue de la fabrication, alors le rapport masse totale de Gd/masse totale de U dans la pastille sera proche de 0,063.

Les valeurs des teneurs en éléments Gd et U obtenues par mesurage sur un mélange de poudre permettent d'évaluer si la distribution du Gd dans la poudre est suffisamment homogène. De plus, ces deux valeurs permettent d'estimer avec exactitude la teneur en Gd_2O_3 réelle de la pastille après frittage. La teneur en

Gd₂O₃ estimée peut être utilisée pour anticiper le fait que les pastilles au Gd à produire satisferont aux spécifications sur la teneur en Gd₂O₃ ou pas.

Il n'a pas été observé d'interférences dues aux impuretés couramment présentes dans les échantillons de pureté nucléaire. De très petites quantités d'éléments d'impureté qui pourraient être présentes dans les échantillons n'ont pas d'incidence sur le principe de la présente Norme internationale.

NOTE Même dans le cas d'une poudre de M₃O₈ ou d'un mélange d'une poudre de UO₂ et d'une poudre de Gd₂O₃, si les teneurs en éléments Gd et U et le rapport O/M sont mesurés ou déterminés, la teneur en Gd₂O₃ (ou la teneur en Gd) de cette poudre peut être déterminée par calcul en se basant sur la stœchiométrie de la poudre. À l'aide de la teneur en Gd₂O₃ (ou de la teneur en Gd) ainsi obtenue et du rapport O/M, le facteur de concentration en uranium de la poudre peut également être calculé de manière à obtenir des données chiffrées exactes concernant l'uranium.

4 Appareillage

4.1 Spectromètre ICP-AES à haut pouvoir de résolution

Lorsque les concentrations en éléments se situent dans une plage allant de 1 mg/l à 100 mg/l, il convient d'arrondir les valeurs mesurées avec au moins deux décimales. Les concentrations en éléments Gd et U sont déterminées en se basant sur les pics du spectre d'émission atomique à 354,580 nm et à 398,579 nm, respectivement. Toutefois, il est également possible d'employer d'autres pics à la place de ces deux pics.

4.2 Balance analytique

La sensibilité de la balance est de $\pm 0,1$ mg.

4.3 Petite spatule en acier inoxydable

La petite spatule est capable de contenir entre 1 mg et 100 mg de poudre.

4.4 Plaque chauffante

4.5 Bêchers en verre ou en polytétrafluoroéthylène (PTFE)

4.6 Micropipettes

4.7 Fioles jaugées

4.8 Mortier

5 Réactifs

5.1 Acide nitrique, en solution aqueuse à une fraction volumique de 50 %

5.2 Eau, eau distillée ou eau conforme à la qualité 3 de l'ISO 3696:1987.

6 Solutions de référence

6.1 Solutions de référence pour l'élément gadolinium

Trois solutions de référence pour le Gd présentant des concentrations en Gd de 5 mg/l, 10 mg/l et 15 mg/l, respectivement, sont employées pour l'étalonnage. Ces solutions de référence pour le Gd¹⁾ sont préparées par dilution d'un matériau de référence avec l'eau spécifiée en 5.2.

6.2 Solutions de référence pour l'élément uranium

Trois solutions de référence pour l'uranium présentant des concentrations en U de 50 mg/l, 70 mg/l et 100 mg/l, respectivement, sont employées pour l'étalonnage. Ces solutions de référence pour le U²⁾ sont préparées par dilution d'un matériau de référence avec l'eau spécifiée en 5.2.

7 Préparation de l'échantillon

7.1 Préparation des échantillons en vue de l'évaluation de l'homogénéité du Gd dans un mélange de combustible au gadolinium

À l'aide d'une petite spatule, prélever au hasard au moins cinq échantillons de poudre différents dans la poudre mélangée, puis dissoudre chaque échantillon dans la solution d'acide nitrique spécifiée en 5.1. Numéroté chaque bécher un à un. Il convient que les concentrations en U des solutions d'échantillons préparées soient comprises dans une plage allant de 50 mg/l à 100 mg/l.

Pour évaluer l'homogénéité de la distribution du Gd dans un lot de pastilles combustibles au Gd, prélever au moins cinq échantillons de pastilles différents du lot, puis broyer chaque pastille en petits fragments comme décrit en 7.2.

NOTE 1 Si environ 2 mg de l'échantillon de poudre sont dissous dans 20 ml de la solution d'acide nitrique, la plage de concentration d'uranium requise sera obtenue. En variante, la même plage de concentration pourra être obtenue si environ 100 mg de l'échantillon sont dissous, puis dilués par un ajout approprié d'eau distillée à l'aide d'une pipette.

7.2 Préparation d'échantillon en vue de la détermination de la teneur en Gd₂O₃ des pastilles combustibles au Gd

Après avoir broyé une pastille combustible au gadolinium dans un mortier, prélever au hasard un petit échantillon des fragments de pastille, puis le dissoudre dans la solution d'acide nitrique. Il convient que la concentration en U soit comprise dans une plage allant de 50 mg/l à 100 mg/l.

8 Étalonnage et analyse des échantillons

8.1 Étalonnage de la raie la plus intense du Gd

Les trois solutions de référence de Gd en 6.1 sont utilisées pour étalonner l'intensité de la raie du Gd. L'intensité de la raie du Gd est mesurée plusieurs fois de manière à établir la droite de régression intensité en fonction de la concentration nécessaire pour déterminer les concentrations en Gd. Voir A.1.

1) Un matériau de référence de gadolinium certifié par le NIST (National Institute of Standards and Technology, États-Unis) est un exemple de produit adapté, disponible dans le commerce. Ces informations sont données aux utilisateurs du présent document pour des raisons de commodité et ne signifient pas que l'ISO soutient ces produits.

2) Un matériau de référence d'uranium certifié par le NIST (National Institute of Standards and Technology, États-Unis) est un exemple de produit adapté, disponible dans le commerce. Ces informations sont données aux utilisateurs du présent document pour des raisons de commodité et ne signifient pas que l'ISO soutient ces produits.

8.2 Étalonnage de la raie la plus intense de l'U

Les trois solutions de référence de U en 6.2 sont utilisées pour étalonner l'intensité de la raie de l'U. L'intensité de la raie de U est mesurée plusieurs fois de manière à établir la droite de régression intensité en fonction de la concentration nécessaire pour déterminer les concentrations en U. Voir A.2.

8.3 Évaluation de l'homogénéité du Gd dans un mélange de combustible au gadolinium

8.3.1 Teneur en Gd₂O₃ estimée

Mesurer les concentrations en éléments Gd et U contenus dans les solutions d'échantillons (au moins cinq solutions différentes) préparées conformément à 7.1. Chaque solution d'échantillon est mesurée six fois et les six mesures obtenues pour le Gd et le U sont moyennées pour chacune des cinq solutions. À chaque solution d'échantillon correspond donc une moyenne pour le Gd et une moyenne pour le U. Après avoir déterminé toutes les moyennes de concentration en Gd et de concentration en U, la teneur en Gd₂O₃ estimée pour chaque échantillon est calculée grâce à l'équation suivante:

$$w_{\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{est}} = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)(100)\left[\frac{(15,999\ 4 \times 3)}{157,25} + 2\right](\bar{\rho}_{\text{Gd}})}{(\bar{\rho}_{\text{Gd}} + \bar{\rho}_{\text{U}}) + (2)(15,999\ 4) \left(\frac{\bar{\rho}_{\text{Gd}}}{157,25} + \frac{\bar{\rho}_{\text{U}}}{238,03}\right)}$$

$$= \frac{(0,5)(100)(2,305\ 2\ \bar{\rho}_{\text{Gd}})}{(\bar{\rho}_{\text{Gd}} + \bar{\rho}_{\text{U}}) + (2)(0,101\ 7\ \bar{\rho}_{\text{Gd}} + 0,067\ 2\ \bar{\rho}_{\text{U}})}$$

où

$w_{\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{est}}$ est la teneur en Gd₂O₃ estimée, exprimée sous la forme d'une fraction massique (%), donnée par Gd₂O₃/(Gd,U)O₂;

157,25 représente la masse atomique du gadolinium (Gd);

238,03 représente la masse atomique de l'uranium (U);

15,9994 représente la masse atomique de l'oxygène (O);

$\bar{\rho}_{\text{Gd}}$ représente la concentration moyenne en Gd exprimée en mg/l, arrondie à deux décimales;

$\bar{\rho}_{\text{U}}$ représente la concentration moyenne en U exprimée en mg/l, arrondie à deux décimales.

Si cinq solutions d'échantillons différentes ont été préparées et mesurées, cinq valeurs estimées de la teneur en Gd₂O₃ seront obtenues grâce à cette méthode.

NOTE La teneur en Gd₂O₃ estimée représente la teneur en Gd₂O₃ la plus probable de la pastille au Gd qu'il est prévu de fabriquer à partir du mélange de poudres. À titre de règle générale, après frittage du mélange de poudres, le rapport O/M de la pastille au Gd sera de 2 ou très proche de 2. Par conséquent, la teneur en Gd₂O₃ réelle de la pastille sera très proche de la teneur en Gd₂O₃ estimée.

8.3.2 Évaluation de l'homogénéité de la distribution du Gd

Évaluer l'homogénéité de la distribution du Gd dans le mélange de poudres en appliquant la méthode statistique aux teneurs estimées en Gd_2O_3 obtenues au [paragraphe 8.3.1](#). La moyenne et l'écart-type calculés à partir d'au moins cinq valeurs estimées de la teneur en Gd_2O_3 seront utilisés pour l'évaluation.

EXEMPLE Si la spécification de l'homogénéité de la poudre mélangée impose qu'un écart-type des valeurs de teneurs en Gd_2O_3 estimées de cinq échantillons de mélange de poudres prélevés au hasard doit correspondre à la moyenne des cinq valeurs à $\pm 1 \%$, et si la moyenne et l'écart-type des cinq teneurs en Gd_2O_3 estimées sont respectivement de 6,03 % et de 0,04 %, il est possible de conclure que le mélange de poudres respecte la spécification de l'homogénéité, du fait que toutes les inégalités associées, c'est-à-dire $6,03 - (6,03 \times 0,01) < 6,03 - 0,04$ et $6,03 + 0,04 < 6,03 + (6,03 \times 0,01)$, sont correctes.

NOTE La méthode statistique et les limitations dépendront de la politique d'assurance qualité et des buts fixés par l'organisation concernée. Pour obtenir de plus amples informations sur les autres méthodes statistiques applicables que celle stipulée dans l'exemple d'évaluation ci-dessus, voir l'ISO 3951-4.

8.4 Détermination de la teneur en Gd_2O_3 dans une pastille combustible au gadolinium

8.4.1 Teneur en Gd_2O_3 préliminaire

Mesurer six fois les concentrations en Gd et U dans la solution d'échantillon préparée conformément au [paragraphe 7.2](#) et calculer les concentrations moyennes en Gd et en U. La teneur en Gd_2O_3 préliminaire dans la pastille peut être déterminée grâce à l'équation suivante:

$$w_{Gd_2O_3,pre} = \frac{(100)(157,25 \times 2 + 15,9994 \times 3)(Z)}{2(1-Z)(238,03 + 15,9994 \times 2) + (157,25 \times 2 + 15,9994 \times 3)(Z)}$$

$$Z = \frac{\left(\frac{\bar{\rho}_{Gd}}{157,25}\right)}{\left(\frac{\bar{\rho}_{Gd}}{157,25} + \frac{\bar{\rho}_U}{238,03}\right)}$$

où

$w_{Gd_2O_3,pre}$ représente la teneur en Gd_2O_3 préliminaire, exprimée sous la forme d'une fraction massique en %;

$\bar{\rho}_{Gd}$ représente la concentration moyenne en Gd exprimée en mg/l, arrondie à deux décimales;

$\bar{\rho}_U$ représente la concentration moyenne en U exprimée en mg/l, arrondie à deux décimales.

NOTE La teneur en Gd_2O_3 préliminaire représente la valeur provisoire avant l'obtention de la valeur finale de la teneur en Gd_2O_3 de la pastille au Gd. Du point de vue de la stœchiométrie de la pastille au Gd, cette valeur de teneur en Gd_2O_3 préliminaire n'est pas complète théoriquement.

8.4.2 Rapport O/M de la pastille au Gd

Le rapport O/M (B) de la pastille est déterminé grâce à l'équation suivante:

$$B = 2 - \frac{(m_2 - m_1)}{(m_2)(0,0592) + (m_1)(w_{\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{pre}})(0,0264)(0,01)}$$

où

- B représente le rapport O/M et sera arrondi avec au moins deux décimales;
- m_1 est la masse de l'échantillon avant que l'échantillon n'atteigne l'équilibre, exprimée en grammes, arrondie avec quatre décimales;
- m_2 est la masse de l'échantillon après que l'échantillon a atteint l'équilibre, exprimée en grammes, arrondie avec quatre décimales;
- $w_{\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{pre}}$ est la teneur en Gd_2O_3 préliminaire (fraction massique de Gd_2O_3 en %) qui a été obtenue en [8.4.1](#).

NOTE 1 L'équation ci-dessus est utilisée pour déterminer le rapport O/M selon une méthode reposant sur l'équilibre avec l'atmosphère environnante. Pour appliquer cette méthode, une pastille au Gd subit un processus d'oxydation-réduction à $900 \text{ }^\circ\text{C} \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h sous un mélange gazeux d'argon (ou d'azote) ayant une fraction volumique de 96 % et d'hydrogène ayant une fraction volumique de 4 %; le mélange gazeux contient également une petite fraction volumique de vapeur d'eau. Les masses de la pastille au Gd avant et après équilibre par oxydation-réduction et la valeur de la teneur en Gd_2O_3 sont utilisées pour déterminer le rapport O/M. Voir ASTM C1430-07[4]

NOTE 2 Le développement des équations relatives aux rapports O/M et O/U d'une pastille au Gd est donné à l'[Annexe B](#).

8.4.3 Teneur en Gd_2O_3 finale

La teneur en Gd_2O_3 dans la pastille échantillonnée est finalement déterminée grâce à l'équation suivante:

$$w_{\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{fin}} = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)(100)\left[\frac{(15,999\ 4 \times 3)}{157,25} + 2\right](\bar{\rho}_{\text{Gd}})}{(\bar{\rho}_{\text{Gd}} + \bar{\rho}_{\text{U}}) + (B)(15,999\ 4) \left(\frac{\bar{\rho}_{\text{Gd}}}{157,25} + \frac{\bar{\rho}_{\text{U}}}{238,03}\right)}$$

$$= \frac{(0,5)(100)(2,305\ 2\ \bar{\rho}_{\text{Gd}})}{(\bar{\rho}_{\text{Gd}} + \bar{\rho}_{\text{U}}) + (B)(0,101\ 7\ \bar{\rho}_{\text{Gd}} + 0,067\ 2\ \bar{\rho}_{\text{U}})}$$

où

- $w_{\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{fin}}$ est la teneur en Gd_2O_3 finale exprimée en %, c'est-à-dire la fraction massique de Gd_2O_3 (%), donnée par $\text{Gd}_2\text{O}_3/(\text{Gd,U})\text{O}_2$;
- $\bar{\rho}_{\text{Gd}}$ représente la concentration moyenne en Gd obtenue en [8.4.1](#);
- $\bar{\rho}_{\text{U}}$ représente la concentration moyenne en U obtenue en [8.4.1](#);
- B représente le rapport O/M obtenu en [8.4.2](#).

Malgré le remplacement du rapport O/M (B) qui était directement mesuré en [8.4.2](#), par une valeur nominale de 2 dans l'équation ci-dessus de manière à déterminer la teneur en Gd_2O_3 finale, les résultats seront pratiquement identiques. Par conséquent, l'utilisation de la valeur nominale pour le rapport O/M peut être admise. Dans ce cas, l'équation sera identique à celle qui a été introduite pour obtenir la teneur en Gd_2O_3 estimée en [8.3.1](#).