
Technologie du combustible nucléaire — Dosage du plutonium par coulométrie à potentiel imposé

*Nuclear fuel technology — Controlled-potential coulometric assay of
plutonium*

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

ISO 12183:2016

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/23051ef1-baea-41d3-ace7-e67e491d497e/iso-12183-2016>



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

ISO 12183:2016

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/23051ef1-baea-41d3-aee7-e67e491d497e/iso-12183-2016>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2016, Publié en Suisse

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
Ch. de Blandonnet 8 • CP 401
CH-1214 Vernier, Geneva, Switzerland
Tel. +41 22 749 01 11
Fax +41 22 749 09 47
copyright@iso.org
www.iso.org

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	1
5 Réactifs	2
6 Appareillage	2
7 Mise en œuvre	8
7.1 Mesure du plutonium.....	8
7.1.1 Pesée de l'échantillon d'essai, avec une incertitude de $\pm 0,01 \%$, $K = 1$	8
7.1.2 Préparation de l'échantillon d'essai.....	9
7.1.3 Traitement préliminaire de l'électrode.....	9
7.1.4 Étalonnage électrique du système d'intégration de courant.....	11
7.1.5 Détermination du potentiel formel.....	11
7.1.6 Détermination du blanc coulométrique.....	12
7.1.7 Mesure du plutonium.....	13
7.2 Analyse d'échantillons d'essai successifs.....	14
8 Expression des résultats	14
8.1 Calcul du facteur d'étalonnage électrique.....	14
8.2 Calcul du blanc.....	15
8.3 Fraction de plutonium électrolysé.....	16
8.4 Teneur en plutonium.....	16
8.5 Contrôle qualité.....	17
9 Caractéristiques de la méthode	17
9.1 Répétabilité.....	17
9.2 Intervalle de confiance.....	17
9.3 Temps d'analyse.....	17
10 Interférences	17
11 Variantes et optimisation de la procédure	21
11.1 Mesures de comptabilité et préparation des matériaux de référence.....	21
11.2 Mesures de contrôle de procédé.....	21
11.3 Conception de la cellule de mesure.....	22
11.4 Options pour les électrolytes et électrodes.....	22
11.5 Taille de l'échantillon d'essai.....	23
11.6 Corrections de courant de fond.....	23
11.7 Correction du fer.....	24
11.8 Ajustement du potentiel de contrôle.....	24
11.9 Méthodes d'étalonnage.....	25
Annexe A (normative) Purification par séparation par échange anionique	26
Annexe B (normative) Détermination du potentiel formel, E_0	28
Bibliographie	29

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'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: www.iso.org/iso/fr/avant-propos.html

Le comité chargé de l'élaboration du présent document est l'ISO/TC 85, *Énergie nucléaire, technologies nucléaires, et radioprotection*, sous-comité SC 5, *Installations nucléaires, procédés et technologies*.

Cette troisième édition annule et remplace la deuxième édition (ISO 12183:2005) qui a fait l'objet d'une révision technique.

Technologie du combustible nucléaire — Dosage du plutonium par coulométrie à potentiel imposé

1 Domaine d'application

Le présent document décrit une méthode analytique pour le dosage électrochimique de plutonium pur dans des solutions nitriques de qualité nucléaire, avec une incertitude ne dépassant pas $\pm 0,2$ % dans un intervalle de confiance de 0,95 pour une simple détermination (facteur d'élargissement, $K = 2$). La méthode est adaptée aux solutions aqueuses contenant plus de 0,5 g/L de plutonium et à des échantillons d'essai contenant entre 4 mg et 15 mg de plutonium. L'application de cette technique aux solutions contenant moins de 0,5 g/L et d'échantillons d'essai contenant moins de 4 mg de plutonium exige que l'utilisateur démontre expérimentalement que les objectifs relatifs à la qualité des données applicables soient atteints.

Pour certaines applications, une purification des échantillons d'essai par échange anionique est nécessaire avant la mesure pour éliminer les substances interférentes présentes en quantités significatives. Se reporter à l'Article 10 qui traite des interférences et des actions correctives. La purification est aussi nécessaire dans les situations où la pureté de l'échantillon d'essai n'est pas connue ou quand elle peut fluctuer de façon imprévisible dans le procédé de fabrication.

L'Article 11 traite des changements dans l'application de la méthode et de la méthodologie qui peuvent être appliquées et des considérations importantes pour sélectionner les paramètres de mesure, tout en restant à l'intérieur du domaine d'application du présent document.

2 Références normatives

Le présent document ne contient aucune référence normative

3 Termes et définitions

Aucun terme n'est défini dans le présent document.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <http://www.iso.org/obp>

4 Principe

Les étapes essentielles et leurs objectifs sont décrits ci-après:

- les échantillons d'essai sont préparés par pesée et portés à sec en présence d'acide sulfurique pour obtenir un sel de sulfate anhydre de plutonium solide et stable chimiquement, exempt de chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, hydroxylamine et de composés organiques volatils;
- si cela est nécessaire pour éliminer les interférences, dissoudre les échantillons d'essai et les purifier par échange anionique, puis mettre à sec la solution de plutonium élué en présence d'acide sulfurique pour obtenir la forme chimique sèche de sulfate de plutonium;
- mesurer un blanc de l'électrolyte à base d'acide nitrique et calculer la correction de courant de fond à appliquer à l'électrolyse de l'échantillon d'essai due au courant de charge, faradique et résiduel^[1];

- dissoudre l'échantillon d'essai sec dans l'électrolyte préalablement mesuré (le blanc);
- réduire l'échantillon d'essai à un potentiel contrôlé qui électrolyse le plutonium à plus de 99,8 % en Pu^{3+} et mesurer le potentiel de la solution à l'équilibre à la fin de cette étape par ajustement du potentiel de contrôle^[2];
- oxyder l'échantillon d'essai à un potentiel contrôlé qui électrolyse le plutonium à plus de 99,8 % en Pu^{4+} et mesurer le potentiel de la solution à l'équilibre à la fin de cette électrolyse par ajustement du potentiel de contrôle;
- corriger le résultat du courant de fond et de la fraction du plutonium qui n'est pas électrolysé;
- étalonner le coulomètre en utilisant des étalons électriques traçables et la loi d'Ohm;
- utiliser la valeur mesurée du facteur d'étalonnage du coulomètre et la constante de Faraday pour convertir les coulombs du courant intégré de l'électrolyse en moles de plutonium;
- utiliser des étalons plutonium de contrôle qualité traçables pour démontrer de façon indépendante la performance du système de mesure;
- mesurer périodiquement le potentiel formel du couple plutonium, E_0 , qui est propre à l'utilisateur selon la conception de la cellule, les connexions, le type d'électrode de référence, ainsi que du type d'acide et de la molarité de l'électrolyte.

Ces étapes permettent de s'assurer que les échantillons d'essai préparés pour la mesure sont représentatifs, reproductibles et stables. Les échantillons d'essai sont mesurés selon un protocole basé sur les principes fondamentaux et compatible avec un étalonnage électrique traçable du coulomètre. Des informations détaillées supplémentaires sont fournies dans les [Articles 10](#) et [11](#).

5 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue.

Toutes les solutions aqueuses doivent être préparées avec de l'eau déminéralisée, bidistillée ou distillée ayant une résistivité supérieure à 10 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, c'est-à-dire de l'eau purifiée de qualité 1 selon l'ISO 3696.

5.1 Solution d'acide nitrique, $c(\text{HNO}_3) = 0,9 \text{ mol/L}$.

NOTE Se reporter au [11.4](#) pour d'autres options concernant les électrolytes.

5.2 Solution d'acide amidosulfurique, $c(\text{NH}_2\text{HSO}_3) = 1,5 \text{ mol/L}$.

5.3 Solution d'acide sulfurique, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \text{ mol/L}$.

NOTE La molarité n'est pas un paramètre critique pour l'acide sulfurique utilisé pour mettre à sec les échantillons d'essai de plutonium, sous réserve que la concentration du réactif se situe bien au-dessus du niveau auquel se forment des complexes de plutonium colloïdal.

5.4 Argon ou azote pur, (teneur en oxygène inférieure à 10 ppm).

5.5 Air pur, (exempt de contaminants organiques).

6 Appareillage

Équipement courant de laboratoire de radiochimie de moyenne activité, adapté au travail avec du plutonium.

6.1 Balance analytique, installée en milieu confiné et capable de peser une masse de 1 g avec une incertitude de $\pm 0,1$ mg (facteur d'élargissement, $K = 1$). Cela représente une incertitude relative de 0,01 %.

- Le fait de peser une masse inférieure à 1 g augmente l'incertitude relative à une valeur supérieure à 0,01 %, de manière inversement proportionnelle.
- Si l'incertitude de la balance installée ne répond pas au critère de $\pm 0,01$ mg, des échantillons d'essai plus grands sont requis en conséquence.

6.2 Burette à peser, en verre ou en matière plastique, le choix du matériau n'est pas critique à condition qu'il assure une masse stable (tare) et que la charge électrostatique soit contrôlée comme décrit en 7.1.1.

6.3 Équipement pour évaporation de l'échantillon d'essai dans la cellule coulométrique, comprenant un chauffage radiant par-dessus ou une plaque chauffante avec réglage de température. Les exigences de conception et les caractéristiques optionnelles pour l'évaporation et la mise à sec efficaces comprennent les actions suivantes:

- fournir des réglages permettant à la fois une évaporation rapide et bien contrôlée, suivie d'une mise à sec de la solution restante d'acide sulfurique à une température plus élevée;
- empêcher la perte mécanique de la solution de l'échantillon d'essai, par ébullition et/ou éclaboussures;
- empêcher la contamination par des produits chimiques extérieurs tels que ceux pouvant être utilisés pour neutraliser les vapeurs acides;
- chauffer la paroi de la cellule coulométrique pour optimiser la mise à sec et pour réduire autant que possible le reflux d'acide sulfurique en plaçant la cellule à l'intérieur d'un tube optionnel en aluminium d'un diamètre intérieur supérieur de 1 mm à 3 mm au diamètre extérieur de la cellule et d'une hauteur inférieure de 1 mm à 5 mm à celle de la cellule; la paroi du tube entourant la cellule permet de chauffer la paroi de celle-ci lors de l'étape de mise à sec;

NOTE À la place des tubes d'aluminium, il est possible d'utiliser un bloc en aluminium muni de trous percés selon une spécification similaire pour l'insertion de la cellule.

- ajouter une alimentation d'air facultative avec un tube d'alimentation dirigé vers la surface du liquide afin d'obtenir une vitesse d'évaporation optimale et disperser les vapeurs acides;
- ajouter un piégeage optionnel des vapeurs et leur neutralisation localement pour contrôler les vapeurs acides en fonction de la conception de l'installation et des exigences relatives au système de ventilation.

Voir la [Figure 1](#).

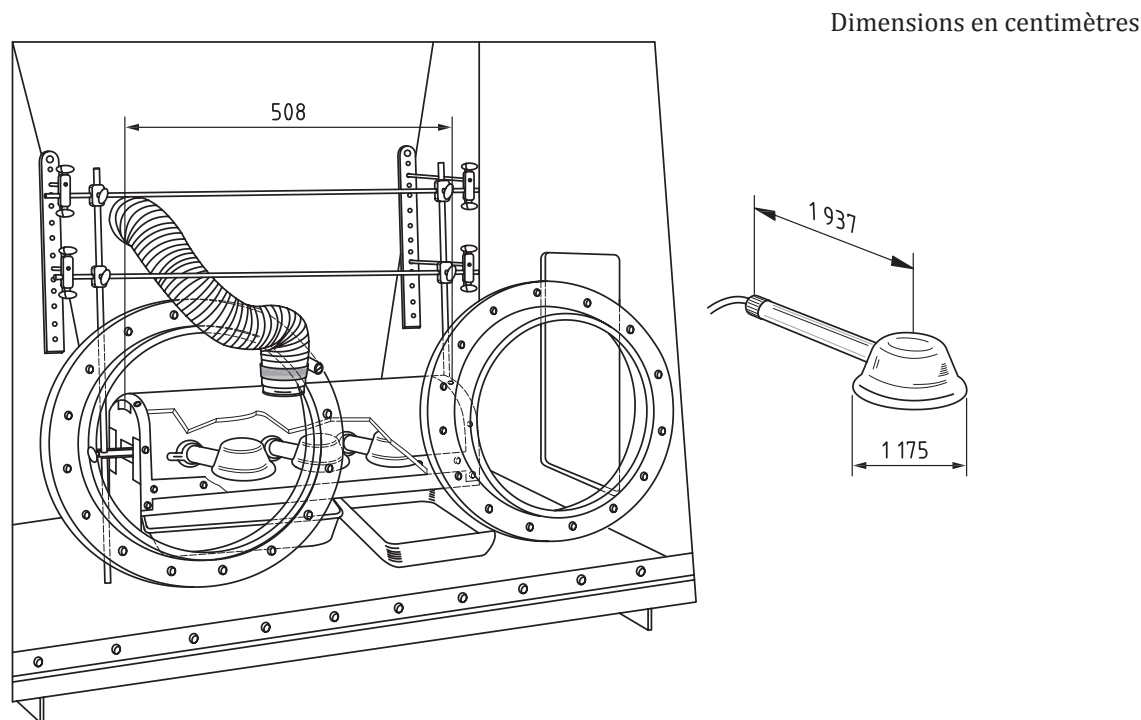


Figure 1 — Système d'évaporation d'échantillon

6.4 Coulomètre à potentiel imposé.

Voir la [Figure 2](#).

6.4.1 Cellule de coulométrie, comprenant les éléments suivants:

- un agitateur motorisé avec une fréquence de rotation supérieure à $1\,000\text{ min}^{-1}$;

NOTE 1 Des moteurs à vitesse ajustable permettent une optimisation des vitesses de rotation des cellules individuelles. Il convient d'utiliser des agitateurs motorisés alimentés par des courants continus isolés afin d'empêcher le bruit électrique de se superposer au blanc et aux signaux du courant d'électrolyse de l'échantillon d'essai envoyés à l'intégrateur.

- une cellule coulométrique en verre cylindrique ou conique d'une capacité de 50 mL ou moins, munie d'un joint torique et d'un couvercle adapté pour les équipements internes suivants:
 - un tube d'injection de gaz inerte humidifié pour éliminer l'oxygène atmosphérique dissous de la solution et de la cellule d'électrolyse, respectivement;
 - un agitateur muni d'une pale et d'un axe réalisés en matériaux chimiquement inertes [par exemple, polytétrafluoroéthylène (PTFE)] et conçu pour empêcher les éclaboussures; en général, l'axe de l'agitateur est situé au centre de la cellule et est relié directement au moteur de l'agitateur;
 - une électrode de travail en or (par exemple, 99,99 %) et comprenant un fil d'or usiné ou soudé à un cadre cylindrique en fil d'or, d'une hauteur nominale de 15 mm et d'un diamètre nominal de 20 mm, autour duquel est soudée ou usinée une très fine toile d'or généralement composée de plusieurs couches (par exemple, 4 couches);

NOTE 2 Se reporter au [11.4](#) pour d'autres options concernant les électrodes de travail.

- un tube en verre fermé à l'extrémité inférieure par un disque en verre fritté (dimensions habituelles: 2,5 mm d'épaisseur et taille de pore $< 0,01\text{ }\mu\text{m}$); le tube est rempli d'acide nitrique ([5.1](#)) et l'extrémité en verre fritté est placée dans l'anneau de l'électrode de travail;

- une électrode de référence, électrode au calomel saturé (ECS) ou autres électrodes de référence, comme décrit en [11.3](#), est placée à l'intérieur du tube en verre;
- un autre tube en verre, similaire au premier, est également rempli d'acide nitrique ([5.1](#)) et l'extrémité en verre fritté est placée dans l'anneau de l'électrode de travail;
- une électrode auxiliaire comprenant un fil en platine, de 0,5 mm à 3,0 mm de diamètre, est placée à l'intérieur du second tube en verre.

NOTE 3 Le fil en platine peut être spiralé afin d'augmenter la superficie immergée dans l'électrolyte, comme illustré à la [Figure 2](#);

- un barboteur à gaz, rempli d'eau comme décrit à [l'Article 5](#), pour humidifier le gaz inerte avant de l'introduire dans la cellule de coulométrie assemblée.

Les diamètres du tube en verre et du disque en verre fritté contenant l'électrode auxiliaire peuvent être plus grands que les diamètres du tube en verre et du disque en verre fritté contenant l'électrode de référence. Le débit de la solution à travers les deux disques en verre fritté doit être inférieur à 0,05 mL/h.

- a) Il existe une option qui consiste à installer un thermomètre à thermocouple ou à résistance dans la cellule de coulométrie assemblée pour mesurer la température de la solution de l'échantillon d'essai lors du processus de mesurage. Il convient que la température de la solution soit mesurée durant l'oxydation de l'échantillon d'essai ou immédiatement après l'analyse. Pour la mesure de la température, l'incertitude visée est $\pm 0,2$ °C ($K = 1$).

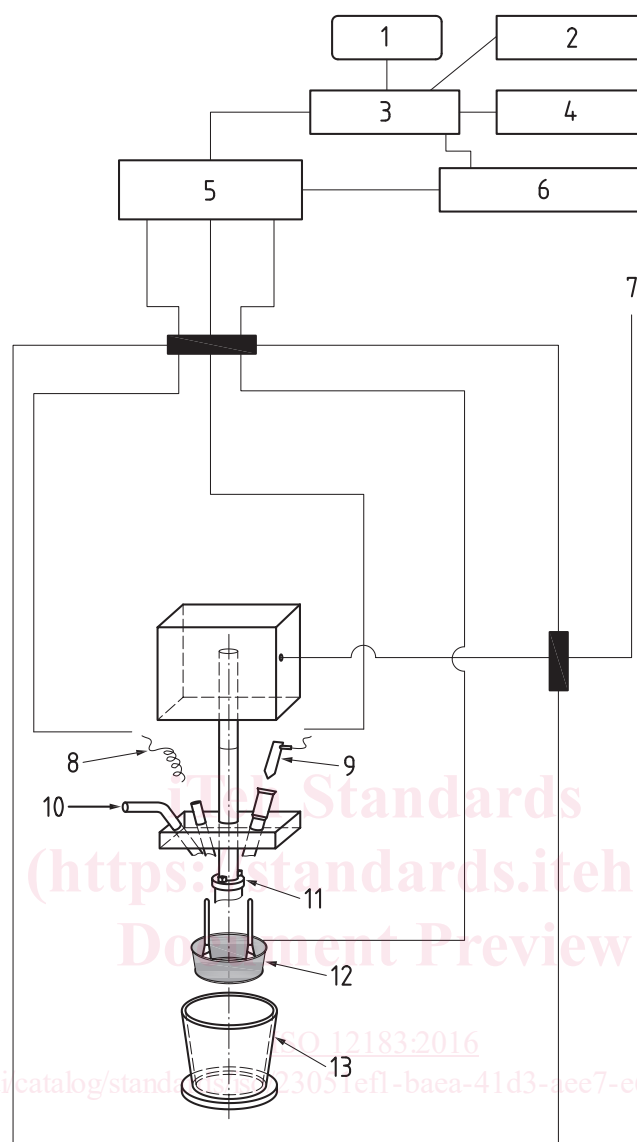
- S'il n'est pas possible d'insérer une sonde de température dans la cellule d'électrolyse ou s'il n'est pas souhaitable de mesurer la température de la solution de l'échantillon d'essai immédiatement après l'électrolyse, il faut alors estimer la température de la solution à partir de la température de l'air ambiant ou de la température du réactif. Il convient de noter que le gaz de purge est refroidi par dilatation, ce qui a pour effet de réduire la température de la solution par rapport à la température ambiante; l'importance de cette baisse dépend du débit du gaz inerte et de la conception de la cellule. La valeur mesurée de la température de l'air ou du réactif doit être corrigée pour tenir compte de cet effet de refroidissement. On s'attend à avoir une incertitude plus importante de ± 1 °C, $K = 1$ dans la température calculée de la solution.

- b) Pour un contrôle optimal du potentiel, placer les disques en verre fritté des électrodes de référence et auxiliaire de manière à respecter les exigences suivantes:

- la distance la plus courte entre le disque en verre fritté de l'électrode de référence et l'électrode de travail est inférieure ou égale à 2 mm;
- la distance entre les deux disques en verre fritté contenant les électrodes de référence et auxiliaire est inférieure à la distance entre le disque de l'électrode auxiliaire et le point le plus proche sur l'électrode de travail.

- c) L'orifice à travers lequel est inséré l'axe de l'agitateur sert d'évent primaire d'échappement du gaz inerte. À l'exception de cet orifice, toutes les autres insertions sont effectuées par ajustement serré. Le débit du gaz inerte doit être suffisamment élevé pour éliminer rapidement l'oxygène de l'électrolyte et de la solution de l'échantillon d'essai. Par ailleurs, il doit empêcher l'air de pénétrer dans la cellule lors de l'électrolyse. Il existe un moyen pratique pour ajuster le débit qui consiste à diriger tout ou partie du gaz inerte vers la solution de l'échantillon, de telle façon qu'une ride de 2 mm à 4 mm soit produite sur la solution d'échantillon sans provoquer d'écaboussure.

- Les cellules de conception optimisée, avec un débit de gaz inerte adéquat et un ajustement serré, élimineront l'oxygène dans un délai inférieur ou égal à 5 min. Il convient que le temps nécessaire pour éliminer l'oxygène de la solution soit déterminé par les utilisateurs sur la base d'essais de l'ensemble cellule dans des conditions normales.



Légende

- | | |
|--|--|
| 1 vidéo | 8 électrode auxiliaire (ou contre-électrode) en tube du pont électrique rempli d'électrolyte |
| 2 imprimante (facultative) | 9 électrode de référence en tube du pont électrique rempli d'électrolyte |
| 3 ordinateur de contrôle | 10 gaz inerte |
| 4 clavier | 11 agitateur |
| 5 potentiostat et intégrateur | 12 électrode de travail |
| 6 voltmètre numérique | 13 cellule |
| 7 alimentation continue ou alternative pour le moteur de l'agitateur | |

Figure 2 — Raccordements de la cellule de coulométrie

6.4.2 Instrumentation, comprenant les éléments suivants[3][4]:

- a) **Potentiostat** avec une étendue de potentiels adaptée pour les mesures du plutonium et avec les possibilités suivantes:
- un amplificateur de puissance avec un courant de sortie possible de 250 mA ou plus;

- un circuit de contrôle de potentiel à réponse rapide, avec un temps de montée de 1 ms à partir de zéro volt au potentiel de contrôle requis, et avec une tension de dépassement n'excédant pas 1 mV;
- un amplificateur de contrôle avec une réjection de mode commun de 90 dB ou plus;
- un ajustement automatique de potentiel contrôlé, avec une résolution de 0,001 V, ou moins;
- un amplificateur suiveur de tension, pour isoler l'électrode de référence (électromètre), avec une impédance d'entrée minimale de $10^{11} \Omega$;
- une fonction de contrôle du courant d'électrolyse, y compris un courant de charge de zéro à 500 mA, avec une capacité de détection de 0,5 μA .

NOTE Ce mode opératoire suppose que le coulomètre a deux potentiomètres précis: un potentiomètre pour sélectionner le potentiel d'oxydation et l'autre pour sélectionner le potentiel de réduction, bien que cela ne soit pas impératif.

b) **Intégrateur coulométrique**, capable d'intégrer les courants d'électrolyse du blanc et de l'échantillon d'essai, depuis au moins 150 mA jusqu'à 1 μA , et pouvant être lu à $\pm 10 \mu\text{C}$ (voir [7.1.4](#) pour les capacités de l'intégrateur et les exigences relatives à l'étalonnage);

- Il convient que la dérive du système de contrôle du potentiel ne dépasse pas 1 mV et que la dérive du système d'intégration ne dépasse pas 0,005 % pendant les mesures courantes (entre les étalonnages électriques), sur toute la gamme de température à laquelle les circuits de contrôle de potentiel seront exposés. Si la température ambiante varie fortement, il convient de placer les instruments dans une armoire munie de dispositifs de contrôle de température suffisants pour maintenir la dérive électronique dans les limites spécifiées.
- Une horloge électronique, avec une incertitude de $\pm 0,002 \%$ ($K = 1$) pour déterminer la durée des étalonnages électriques et des électrolyses.
- Un système de génération de courant constant, stable à $\pm 0,002 \%$ dans la gamme de température à laquelle le circuit sera exposé. Ce système sera utilisé pour l'étalonnage électrique du circuit d'intégration du coulomètre, comme décrit en [7.1.4](#).
- Il convient que le câble reliant le potentiostat à la cellule soit un câble torsadé et blindé à trois conducteurs, de préférence avec un blindage relié à la masse du potentiostat. Il est recommandé d'utiliser des connecteurs plaqués au niveau de la cellule car de tels connecteurs sont protégés contre la corrosion.
- La valeur de crête maximale du courant de charge, observée au cours des premières 25 ms à 50 ms des oxydations du blanc et de l'échantillon d'essai, doit se situer dans les limites spécifiées pour le circuit de l'intégrateur. La superficie de l'électrode de travail peut être diminuée pour réduire la valeur de crête maximale du courant de charge. Un oscilloscope ou un voltmètre à acquisition de données à grande vitesse est requis pour mesurer l'amplitude de cette crête, qui a une largeur à mi-crête type située entre 10 ms et 20 ms.

6.5 Voltmètre numérique, ayant une impédance d'entrée supérieure ou égale à $10^{10} \Omega$ et une incertitude de l'ordre de $\pm 0,001 \%$ ($K = 1$) pour des tensions comprises dans la gamme de 0,5 V à 10 V, et de l'ordre de $\pm 0,01 \%$ ($K = 1$) pour des tensions comprises dans la gamme de 100 mV à 500 mV. Ces incertitudes sont nécessaires pour l'étalonnage électrique des instruments, comme décrit en [7.1.4](#).

6.6 Alimentation régulée: il convient que l'instrumentation soit protégée par une source d'alimentation sans coupure délivrant une tension régulée à $\pm 1 \%$ du standard national du pays considéré et assurant une protection adéquate contre les tensions de choc.