

MESURE EN CONTINU DE LA TENEUR EN CHLORURES DE  
L'EAU DANS LES GENERATEURS DE VAPEUR

J. DEPONGE, C. FRICONNEAU - J.P. THEROND - TECHNICATOME

Journée d'études sur l'instrumentation électronique  
pour la conduite des réacteurs nucléaires. Paris,  
France, 18 décembre 1974

FRNC-CONF--142

FR 760 2337

Avec une électrode métallique argent - chlorure d'argent, on peut détecter et mesurer en continu et rapidement les ions chlorure. La partie sensible de l'électrode est un mélange homogène d'argent et de chlorure d'argent compacté sous pression. Opposé à une électrode de référence (d'un type utilisé pour la mesure du pH), le couple délivre un potentiel proportionnel à la concentration en ions chlorure.

Après l'exposé du principe de la mesure, l'indication des limitations et précautions d'utilisation et de la reproductibilité obtenue, le capteur et le transmetteur associé sont décrits.

La précision du transmetteur en tant que tel est de l'ordre de 2 % sur toute sa gamme d'utilisation. Utilisé en "chlorure-mètre" au-dessus de 10 ppm, l'appareil garde toute sa précision. En dessous, il est évident que la précision est altérée par la saturation du capteur et sa sensibilité en température. La gamme de mesure variant de 10 à 0,1 ppm, on peut considérer que, la température étant inférieure ou égale à + 10°C, la précision est meilleure que 5 % jusqu'à 1 ppm. En-dessous, l'erreur augmente considérablement, et peut atteindre ± 0,5 ppm. Si la température de l'eau est effectivement de + 10°C, la précision de la mesure peut descendre à ± 0,2 ppm. Des installations de ce genre sont en fonctionnement sur plusieurs chaudières nucléaires.

## CONTINUOUS CHLORIDE LEVEL DETERMINATION OF STEAM GENERATOR WATER

J. DEPONGE, C. FRICONNEAU - J.P. THEROND - TECHNICATOME

### Abstract

Chloride ions may be continuously and rapidly determined with a silver-silver chloride metal electrode. The sensitive part of the electrode is a pressure compacted homogeneous mixture of silver and silver chloride. Opposed to a reference electrode (of a type used for determining the pH), the couple delivers a potential proportional to the concentration of chloride ions.

After describing the principle of the determination, indicating the limitations and care in use to be taken and the reproducibility achieved, the associated transducer and transmitter are described.

The transmitter as such is accurate to within about 2% over the entire utilisation range. When used as a "chloride-meter" above 10 ppm, the instrument retains its complete accuracy. Under this, the accuracy is obviously affected by the saturation of the transducer and its temperature sensitivity. The determination brackets varies from 10 to 0.1 ppm and it can therefore be considered that as the temperature is  $+ 10^{\circ}\text{C}$  or less, the accuracy is better than 5% up to 1 ppm. Under that, the error increases considerably and can reach  $\pm 0.5$  ppm. If the temperature of the water is effectively  $+ 10^{\circ}\text{C}$ , the accuracy of the determination can drop to  $\pm 0.2$  ppm. Installations of this kind are in use on several nuclear boilers.

---

MESURE EN CONTINU DE LA TENEUR EN CHLORURES DE L'EAU DANSLES GÉNÉRATEURS DE VAPEURJ. DEPONGE — C. FRICONNEAU — J.P. THIÉRON — TA1.-/ INTRODUCTION./

La teneur en chlorures de l'eau secondaire contenue dans les générateurs de vapeur associés aux réacteurs à eau légère pressurisée doit être maintenue à un niveau aussi faible que possible, afin de prévenir une possible corrosion des structures.

La transmission permanente de cette information au conducteur de l'installation sous forme d'une mesure "en continu" permet, tout en espaçant les prélèvements pour mesure "par échantillonnage", de déceler précocement et de prévenir les éventuelles "bouffées" de chlorures.

Le chloruremètre en continu, objet de la présente communication, répond à cet objectif. Conçu et réalisé de façon à assurer une précision de mesure convenable dans la gamme de très basses teneurs en chlorures, et ce en ambiance industrielle perturbée, il délivre un signal électrique fonction de la valeur instantanée de la teneur en chlorures de l'eau secondaire circulant en permanence dans le capteur de mesure.

Des appareils de ce type sont actuellement en service sur deux chaudères nucléaires ; leur extension à d'autres installations est actuellement en cours.

2.-/ GENERALITES./2.1. - Principe de la méthode

La méthode retenue pour ce dosage est essentiellement fondée sur une mesure de potentiel d'oxydo-réduction, à partir de deux électrodes, une électrode dite de mesure à l'argent - chlorure d'argent et une électrode dite de référence, plongées toutes deux dans l'eau dont la teneur en chlorures est à déterminer.

## 2.2. - Constitution de l'appareil

Le chlorurenètre en continu est principalement constitué :

: d'un capteur ou pot de mesure, contenant les électrodes et dans lequel circule l'eau à analyser, préalablement purifiée des impuretés ou additifs susceptibles de fausser la mesure, qui délivre une tension fonction de la teneur en chlorures de cette eau.

. d'un transmetteur, qui corrige en partie les effets sur la mesure de la température de l'eau analysée, et qui fournit la puissance nécessaire à l'alimentation d'un ou plusieurs indicateurs analogiques et, en cas de dépassement des teneurs préalablement fixées, un ou plusieurs seuils logiques de signalisation ou d'action.

## 3.-/ CAPTEUR./

### 3.1. - Principe de la mesure

L'électrode de mesure, dont la partie sensible est un mélange homogène d'argent et de chlorure d'argent compacté sous pression, est immergée dans l'eau à analyser.

Une très faible quantité de chlorure d'argent se dissout et sature la couche d'eau en contact avec l'électrode.

Dans l'eau pure, il apparaît au voisinage de l'électrode des ions argent et chlorure en quantité équivalente telle que le produit des concentrations molaires en ions argent et chlorure soit égal au produit de solubilité du chlorure d'argent, constante dépendant de la température.

Si la concentration molaire en chlorure croît du fait de la présence de chlorures dans l'eau à analyser, le produit de solubilité étant une constante, la concentration en ions

argent diminuera de façon proportionnelle.

L'électrode de mesure Ag - Ag Cl, constituée comme une électrode métallique d'argent, développe selon l'équation de NERNST, un potentiel fonction de la concentration en ions argent, donc fonction de la concentration en ions chlorure.

### 3.2. - Bases théoriques

L'équation de NERNST définit le potentiel qui apparaît lorsqu'une électrode métallique plonge dans une solution contenant des ions du même métal :

$$(1) \quad E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{\text{Concentration sous forme oxy}}{\text{Concentration sous forme red}}$$

ou E = potentiel de l'électrode

E<sub>0</sub> = constante standard de l'électrode dans la solution molaire

R = constante universelle des gaz

T = température Kelvin

n = nombre d'électrons

F = constante de Faraday

On admet que, pour l'électrode d'argent, l'équation de NERNST se réduit à :

$$(2) \quad E \text{ volt} = E_0 + 0,0591 \log (Ag^+) \text{ à } 25^\circ C$$

$$\text{or } (Ag^+) \cdot (Cl^-) = K_{Ag-Cl}$$

(Ag<sup>+</sup>) = concentration en ions argent

(Cl<sup>-</sup>) = concentration en ions chlorures

K<sub>Ag-Cl</sub> = produit de solubilité du chlorure d'argent à la température considérée

$$(3,6 \cdot 10^{-5} \text{ à } 25^\circ C)$$

d'où =

$$(3) \quad E \text{ volt} = E'_0 - 0,0591 \log (Cl^-) \text{ à } 25^\circ C$$

Le potentiel varie de 59,1 mV quand la concentration en ions chlorure varie d'un facteur 10, à 25°C.

L'effet de la température de l'eau sur la loi de NERNST (facteur  $\frac{RT}{nF}$  de l'équation (1) ci-dessus) se traduit, à titre d'illustration, pour une variation d'un facteur 10 de la concentration en chlorure, par une variation de potentiel de :

56,1 mV à 10°C

58,1 mV à 20°C

60,1 mV à 30°C

Toutes les remarques précédentes sont bien respectées pour des teneurs en chlorure comprises entre 10 ppm et 10 000 ppm.

Pour les teneurs inférieures à 10 ppm, il faut tenir compte de l'augmentation du produit de solubilité de chlorure d'argent (K Ag - Cl) avec la température. A titre d'exemple, en-dessous de 10 ppm, pour une température d'eau de 50°C, les ions chlorure provenant de la dissolution du chlorure d'argent ne sont plus négligeables par rapport aux ions chlorure à doser.

### 3.3. - Mesure du potentiel d'Electrode

Afin d'accéder au potentiel de l'électrode de mesure, il existe une électrode de référence qui :

- est réversible (caractéristique indépendante du sens du courant qui la traverse)
- présente un potentiel fixe.

La mesure de la différence du potentiel entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence (sous très haute impédance), fournit une tension fonction :

- de la teneur en chlorure de l'eau à analyser

- de la température de l'eau à analyser

Un graphique donnant la tension ainsi obtenue en fonction de la concentration en chlorure et de la température est joint en annexe .

Ce graphique a été établi pour une électrode de mesure Ag - Ag Cl et une électrode de référence au chlorure d'argent saturée au chlorure de potassium.

### 3.4. - Limitations dues à la méthode - Précautions d'utilisation

La méthode de dosage de l'ion chlorure utilisée est essentiellement une mesure de potentiel d'oxydo - réduction. D'autres oxydants ou réducteurs s'ils sont en concentration suffisante introduisent des potentiels parasites. De fortes quantités d'oxygène dissous diminuent la concentration apparentes en chlorure. Au contraire l'hydrogène et sulfite majorent la concentration apparente en chlorure.

Certains ions en complexant l'argent accroissent la solubilité du chlorure d'argent. Ainsi les ions ammonium et cyanure diminuent la concentration apparente en chlorure.

D'autres ions forment des sels plus ou moins solubles avec l'argent et perturbent la mesure. Il en est ainsi avec les ions : sulfure, bromure, iodure, carbonate, chromate .

Un pH trop élevé (supérieur à 9 - 10) diminue la concentration apparente en chlorure. Il se forme  $\text{AgOH}$  puis  $\text{Ag}_2\text{O}$  au niveau de la partie sensible de l'électrode. Une utilisation en milieu pH trop élevé peut endommager l'électrode.

Les électrodes étant dans un pot de quelques dizaines de  $\text{cm}^3$ , le débit dans le pot de mesure ne doit pas dépasser quelques litres par heure. Sinon l'équilibre entre les ions argent de la solution et le chlorure d'argent n'est pas atteint.

Le pot de mesure où sont placées les électrodes ne doit pas être métallique. La présence de métaux près des électrodes peut engendrer des résultats fortement erronés, probablement par des effets galvaniques.

Si une solution à faible concentration en chlorure succède à une solution à forte concentration en chlorure, le temps de réponse peut être assez long (quelques heures) du fait d'une certaine mémoire au niveau de la surface de l'électrode et des parois en amont du système de mesure. La faible vitesse du fluide (voir remarque précédente) ne facilite pas le lessivage des parois.

### 3.5. - Reproductibilité

Au-dessus de 10 ppm de chlorure, la précision est de l'ordre de  $\pm 5\%$ .

Au-dessous de 10 ppm, il faut être vigilant pour éviter les interférences possibles.

Au niveau du ppm la mesure demande beaucoup de précautions. A ce niveau, il faut ajouter aux interférences et limites de l'électrode de mesure Ag - AgCl les imperfections de l'électrode de référence (stabilité, potentiel de jonction...)

### 3.6. - Réalisation du capteur

3.6.1. - L'objectif est la mesure de la concentration en chlorure (inférieur au ppm) dans l'eau d'un générateur de vapeur. Cette eau est traitée aux phosphates, son pH est entre 10 et 11.

#### 3.6.2. - Choix des électrodes

L'électrode de mesure Ag - AgCl est obtenue en compactant à haute pression un mélange de poudre d'argent et de chlorure d'argent soigneusement homogénéisé.



L'électrode de référence est une électrode au chlorure d'argent saturée au chlorure de potassium, utilisée par ailleurs dans des mesures de pH.

### 3.6.3. - Réduction du pH

Le pH 10 - 11 étant incompatible avec la bonne marche du système (formation d'oxyde d'argent au niveau de l'électrode). Il existe en amont du pot de mesure une colonne de résines cationiques sous forme  $H^+$ . Le phosphate de sodium du milieu perd son sodium (fixé sur les résines) et sort de la colonne de résines sous forme d'acide phosphorique. Le pH du milieu se trouve alors abaissé aux environs de pH - 2. L'utilisation, dans un pot transparent, de résines dont la couleur change nettement par saturation, permet de suivre sans difficulté "l'usure" de celles - ci (1).

### 3.6.4. - Régulation du débit

Le débit est maintenu entre 1 et 2 l/h par simple perte de charge dans un tube de diamètre intérieur 1mm d'une longueur suffisante.

### 3.6.5. - Pot de mesure

Le pot de mesure est en plexiglass. Son volume en eau est de quelques dizaines de cm<sup>3</sup>. La paroi extérieure du pot de mesure est métallisée afin d'éviter l'accumulation de charges électrostatiques sur le plexiglass et d'assurer un blindage vis à vis des parasites extérieurs.

.../...

(1) Ces résines, après saturation peuvent être utilisées au sortir du pot de mesure afin de rétablir le pH de l'eau soutirée avant sa réintroduction dans le circuit.

Le tube amont et le tube aval sont en téflon 50 cm. Ces précautions évitent la présence de pièces métalliques au contact de l'eau près des électrodes.

### 3.6.6. - Choix de la température de l'eau

Le début de la gamme de mesure <sup>devant</sup> être nettement inférieur au ppm ( $\approx 0,2$  ppm), la température de l'eau à analyser est abaissée 10°C par réfrigération appropriée, afin d'obtenir une précision compatible avec l'interprétation de la mesure à ce niveau

## 4.-/ TRANSMETTEUR./

### 4.1. - Principe du traitement de la mesure

La tension délivrée par le capteur de mesure peut se mettre sous la forme :

$$E \approx (1 + \alpha \theta) n \log \frac{(\text{Cl}^-)}{10^5}$$

(Cl<sup>-</sup>) : concentration en chlorure exprimée en ppm

$\theta$  : température en degré Celsius

$$n = \frac{RT_0}{F} = 54,19 \text{ mV} \quad T_0 = 273$$

$\alpha$  = coefficient de température de la loi de NERNST  $\approx 0,5$  42

Par ailleurs, le capteur présente une très forte impédance interne ( $\approx 100 \text{ M}\Omega$ ).

Le transmetteur assure en conséquence les fonctions suivantes :

- amplification - adaptation d'impédance (très faible courant d'entrée, de l'ordre du picampère et forte impédance d'entrée, de l'ordre de  $10^{12} \Omega$ .)

- correction en température de la loi de NERNST à partir de la mesure de la température de l'eau analysée
- mesure de température de l'eau dosée, indépendante de l'étage ci-dessus, délivrant un signal de validation de la mesure au-dessous de 15°C.

#### 4.2.- Organisation

- Les fonctions amplification et adaptation d'impédance et correction en température suivant la loi de NERNST sont réalisées par un module "Ph mètre" conçu et réalisé par ailleurs pour le suivi en continu du Ph du fluide primaire sur des réacteurs à eau légère et actuellement en service depuis plusieurs années sur plusieurs installations.

Ce module a été conçu pour être associé à un capteur de même nature que le capteur "chloruremètre".

- La fonction "validation de la mesure" est assurée par un bloc standardisé de mesure et de signalisation, composé d'éléments modulaires (alimentation, amplificateur, seuil de signalisation), dénommé traducteur modulaire et largement utilisés sur plusieurs chaudières nucléaires en fonctionnement.

- Le transmetteur est actuellement alimenté en 115 V - 60 Hz, l'alimentation à partir de tensions 220 ou 110 V - 50 Hz, ou 24 V continu, peut se réaliser facilement.

- La gamme de mesure s'étend de 0,1 à 10 ppm, l'indicateur local est gradué de façon à effectivement poursuivre la mesure jusqu'à 0,1 ppm, pour une température d'eau de 10°C. L'appareil comporte un seuil de signalisation de dépassement d'une teneur préréglée et peut alimenter un ou plusieurs indicateurs analogiques déportés.

Dans la suite de la présentation, seul le module Ph mètre, constituant principal de l'appareil, sera décrit en détail.

#### 4.3. - Module "Ph mètre"

Cet appareil peut être divisé en 4 parties :

. l'adaptateur d'impédance, de gain 1, qui recopie le signal d'entrée (variable entre 220 mV et 320 mV) et le délivre sous basse impédance. L'amplificateur est monté en "non inverseur - suiveur de tension". Il est constitué :

- d'un premier étage différentiel à transistors à effet champ, à très faible courant d'entrée (de type U 24 ou 2 N 5906 de SILICONIX).

- d'un amplificateur opérationnel de type TOA 7809.

Cet ensemble présente un gain supérieur à  $10^5$ , un courant d'entrée de l'ordre du pA à 25°C (ce courant double tous les 10 à 12°C) et une dérive de la tension d'offset inférieure à  $20 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ .

Entre l'entrée signal et la masse, est placée une capacité de 300 pF (filtrage et stabilisation Haute Fréquence)

La gaine intérieur du câble triaxial qui achemine le signal d'entrée est connectée à l'entrée inverseuse de l'amplificateur et joue ainsi le rôle d'anneau de garde (réduction des courants de fuite).

. l'étage de compensation en température (compensation de la loi de NERNST), qui a, en fait, 2 fonctions principales à remplir.

- une fonction amplification et calibration ( $G \simeq 6,66$  0,2 V/décade - réglage par l'intermédiaire d'un potentiomètre).

- une fonction "compensation en température", qui est réalisée à l'aide d'une thermosonde au platine 100- $\Omega$ .

10°C, placée dans le capteur. Le montage adopté est un montage inverseur avec pont multiplicateur en sortie, la sonde étant située dans le réseau de contre-réaction de l'amplificateur.

La compensation de la loi de NERNST est ainsi réalisée à mieux que 1 %.

1. l'étage de sortie qui reçoit :

- le signal de l'étage précédent
- un signal de décalage réglable par potentiomètres (10 tours) et autorisant des décalages de + ou - 5 décades (soit + ou - 1 V).
- une information température délivrée par un couple sonde 100  $\Omega$  à °C - amplificateur, utile lors de mesure de pH en eau lithiée, mais que, dans le cas présent, n'est pas utilisée.

Le gain de cet étage est ajustable par strap aux valeurs suivantes : 2,5 - 5 - 12,5 permettant pour une dynamique en sortie de 0 à 5 V d'avoir la mesure sur 10 - 5 - 2 décades.

Dans le cas présent, la mesure est faite sur 2 décades.

#### 4.4: - Performances globales

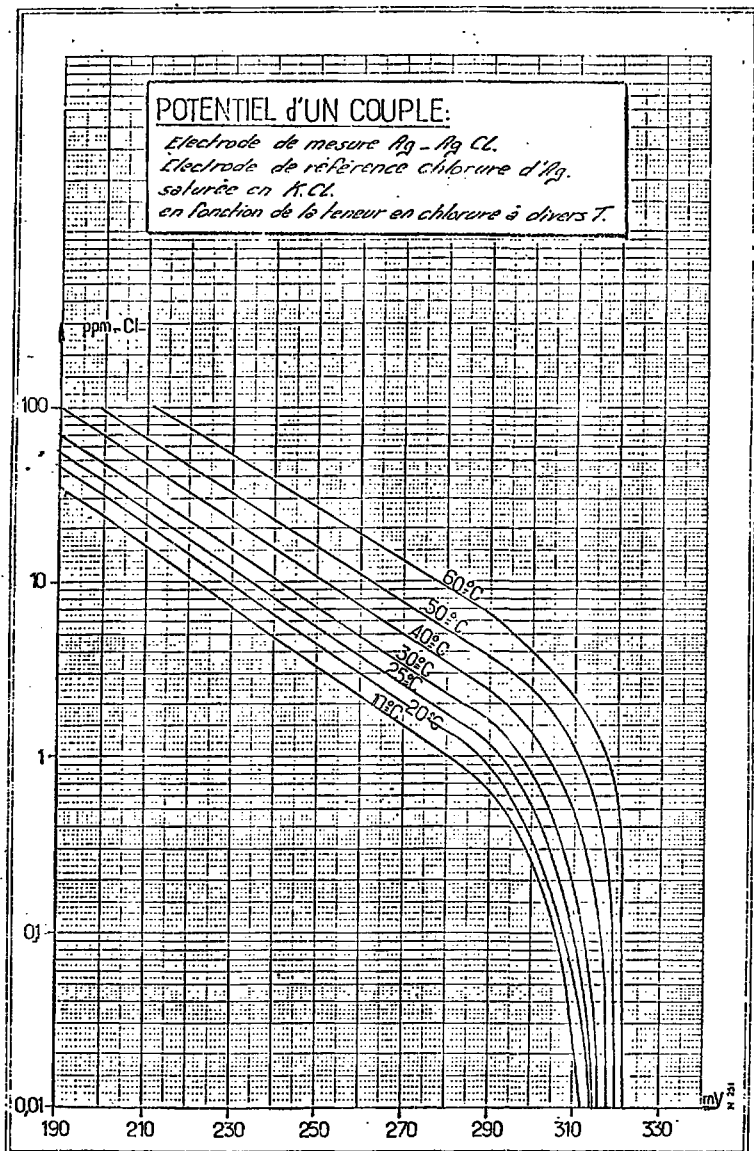
La précision du "Ph mètre", en tant que tel est de l'ordre de 2 % sur toute sa gamme d'utilisation (température ambiante de 0°C à 60°C)

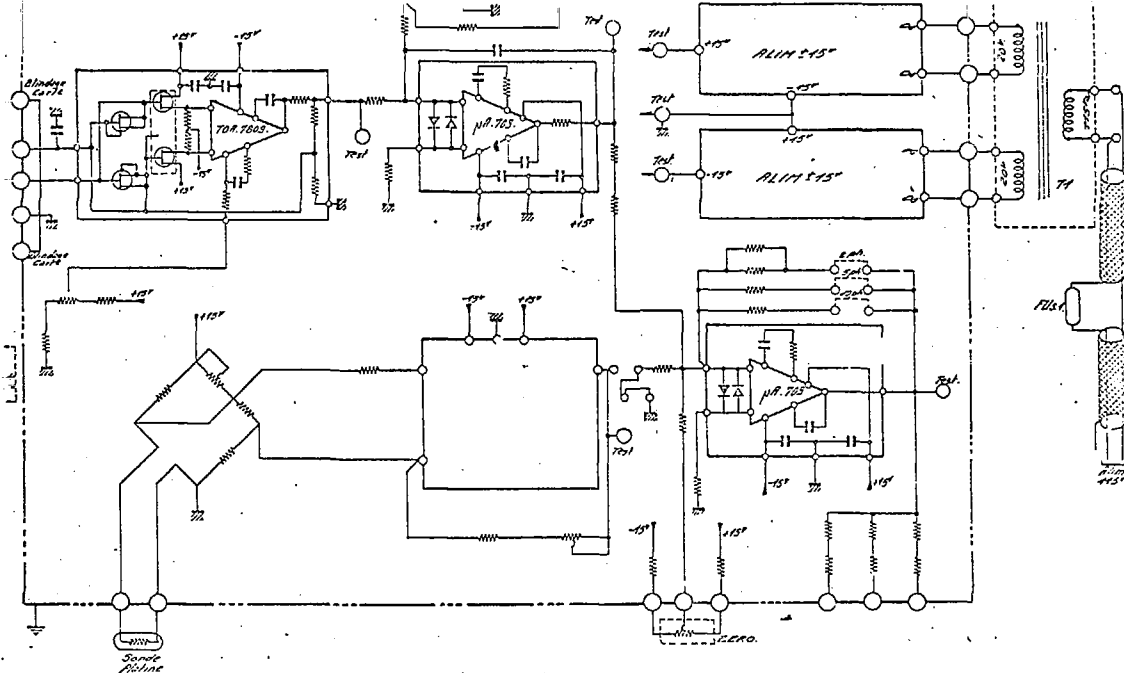
Utilisé en chlorure mètre au-dessus de 10 ppm, l'appareil garde toute sa précision. En-dessous, il est évident que la précision est altérée par la saturation du capteur et sa sensibilité en température.

La gamme de mesure variant de 10 à 0,1 ppm, on peut considérer que, la température étant inférieure ou égale à 10°C la précision est meilleure que 5 % jusqu'à 1 ppm. En-dessous, l'erreur augmente considérablement, et peut atteindre  $\pm 0,5$  ppm.

Si la température de l'eau est effectivement de 10°C, la précision de la mesure peut descendre à  $\pm 0,2$  ppm.

cision de la mesure peut descendre à  $\pm 0,2$  ppm. Des installations de ce genre sont en fonctionnement sur plusieurs chaudières nucléaires.





PHMETRE  
SCHEMA DE PRINCIPE

