

## OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

Le présent document a pour objet la description d'une méthode de dosage du carbone dans les oxydes de plutonium et les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium.

La méthode est applicable aux teneurs comprises entre 20 et 3000 ppm.

## PRINCIPE

Grillage de l'échantillon à 1200°C sous courant d'oxygène. Micro-dosage du dioxyde de carbone produit par la combustion, avec génération coulométrique de la baryte nécessaire au titrage.

## APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire. Boîtes à gants.

Bouteille d'oxygène avec manodétendeur et débitmètre (0-20 l/h). Epurateur d'oxygène comprenant une spirale de platine chauffée au rouge et une colonne d'absorption à l'amiante sodée.

Four de combustion en silice avec dispositif d'introduction des échantillons. Générateur de chauffage à haute fréquence. Pyromètre optique.

Creuset de platine assurant le couplage électrique. Creusets de silice fondue ou de porcelaine, entrant dans le creuset précédent, pour recevoir les échantillons. Capsules en étain.

Appareil de titrage automatique : l'arrivée de dioxyde de carbone dans la cellule de titrage contenant une solution de perchlorate de baryum provoque une acidification constatée par le signal donné par une électrode de verre. Amplifié, ce signal déclenche une électrolyse formant de l'hydroxyde de baryum qui neutralise l'acidité du dioxyde de carbone. L'électrolyse s'arrête lorsque le pH de la solution de perchlorate est revenue à sa valeur initiale. La quantité d'électricité nécessaire à la neutralisation est mesurée par comptage d'un nombre d'impulsions étalonnées en "équivalent-carbone".

## REACTIFS

- 1 - Fondant : étain pur en grenaille.
- 2 - Solutions de perchlorate de baryum :
  - . Solution aqueuse à 50 g/l additionnée d'éthanol ou d'isopropanol (20 ml/l) pour la cellule de titrage (compartiment cathodique).
  - . Solution aqueuse à 25 g/l saturée en carbonate de baryum pour le compartiment anodique.
  - . Solution aqueuse à 50 g/l saturée en chlorure de sodium pour le compartiment de référence.
- 3 - Echantillons de référence en acier, à défaut d'oxydes de plutonium ou d'oxydes mixtes étalonnés en carbone.

## CONTROLE DE L'INSTALLATION

Ce contrôle doit être effectué régulièrement, en particulier au moment des étalonnages, au début et à la fin d'une série de dosages.

Les réglages et vérifications nécessaires sur les différentes parties de l'installation (circuit des gaz, coulomètre, générateur à haute fréquence) sont faites en maintenant un balayage d'oxygène purifié avec un débit de l'ordre de 100 ml/mn (6 l/h).

Contrôler en particulier, au moyen d'un pyromètre optique par exemple, que la température du creuset intérieur atteint 1200 °C .

Le dispositif coulométrique de titrage peut être vérifié indépendamment par l'introduction de quantités connues de dioxyde de carbone dans le circuit d'oxygène.

## GRILLAGE PREALABLE

Avant toute mesure - essai à blanc, étalonnage ou dosage - il est indispensable de purifier le creuset de silice ou de porcelaine qui va être employé en opérant de la façon suivante :

- Mettre le creuset en place dans le four.
- Balayer l'installation par un courant d'oxygène purifié, avec un débit de 100 ml/mn.
- Régler le chauffage à 1200°C.
- Griller pendant 20 mn.

- Arrêter le chauffage et laisser refroidir en maintenant le balayage d'oxygène.

#### ESSAIS A BLANC

##### Blanc d'appareillage :

Le creuset pré-grillé froid étant en place sous balayage d'oxygène (100 ml/mn), simuler l'introduction d'un échantillon.

Chauffer à 1200°C pendant 6 mn.

Lire le nombre d'impulsions  $n$  enregistrées par l'appareil de titrage et laisser refroidir sous balayage d'oxygène en vue de la mesure du blanc total.

La stabilité de  $n$  constitue un indice de bon fonctionnement de l'installation.

##### Blanc total :

Introduire dans le creuset froid,

- . soit trois grains de fondant (1) dans le cas d'un étalonnage,
- . soit une capsule d'étain préalablement dégraissée et trois grains de fondant (1) dans le cas d'un dosage.

Chauffer à 1200°C pendant 6 mn.

Lire le nombre d'impulsions enregistrées par l'appareil de titrage et laisser refroidir sous balayage d'oxygène.

#### ETALONNAGE

L'étalonnage doit être effectué tous les jours. Il est recommandé de faire plusieurs essais, en particulier au début et à la fin d'une série de dosages.

Un creuset pré-grillé froid étant en place sous balayage d'oxygène (100 ml/mn), y introduire un échantillon de référence (3) et trois grains de fondant (1).

Chauffer à 1200°C, pendant 6 mn environ, jusqu'à combustion complète de l'échantillon.

Lire le nombre d'impulsions enregistrées par l'appareil de titrage et laisser refroidir sous balayage d'oxygène.

Le coefficient d'étalonnage, masse de carbone équivalent à une impulsion, est donné par la formule

$$F = \frac{E}{R - R_0} \mu\text{g}$$

E représente la masse de carbone présente dans l'échantillon de référence, en  $\mu\text{g}$ ;

R représente le nombre d'impulsions enregistrées par le compteur de l'appareil de titrage pour l'échantillon de référence;

$R_0$  représente le nombre d'impulsions enregistrées pour le blanc total correspondant (avec fondant mais sans capsule).

Le coefficient F doit être peu différent de la valeur annoncée par le constructeur.

#### DOSAGE

Peser exactement la prise d'essai, oxyde en poudre, après l'avoir placée dans une capsule d'étain préalablement dégraissée. Sa masse est en général comprise entre 0,1 et 1 g.

Dans le cas d'oxydes frittés, la poudre est obtenue en broyant finement une pastille dans un mortier d'Abich préalablement dégraissé.

Après l'avoir fermée, transporter la capsule en conteneur de verre parfaitement dégraissé.

Un creuset pré-grillé froid étant en place dans le four sous balayage d'oxygène (100 ml/mn), y introduire la capsule contenant la prise d'essai et trois grains de fondant (1).

Chauffer à 1200°C pendant 6 mn.

Lire le nombre d'impulsions enregistrées par l'appareil de titrage et laisser refroidir sous balayage d'oxygène.

#### EXPRESSION DES RESULTATS

La teneur de l'échantillon en carbone est :

$$[C] = \frac{F (N - N_0)}{m} \text{ ppm}$$

F représente le coefficient d'étalonnage, exprimé en microgrammes de carbone par impulsion;

N représente le nombre d'impulsions enregistrées par le compteur de l'appareil de titrage pour la prise d'essai;

$N_0$  représente le nombre d'impulsions enregistrées pour le blanc total correspondant ( avec fondant et une capsule d'étain ).

m représente la masse de la prise d'essai, en g.

#### REPRODUCTIBILITE DES RESULTATS

Le coefficient de variation est voisin de 10 %.