

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
CENTRE D'ETUDES DE SACLAY
M I S T
Service des Bases de Données Spécialisées
F91191 GIF SUR YVETTE CEDEX

FR 9.1. 3194
CEA-CONF--10534

ELIMINATION OF CHLORIDE IONS IN THE ANALYTICAL METHOD FOR THE
PRECISE DETERMINATION OF PLUTONIUM OR URANIUM USING TITANOUS
IONS AS REDUCTANT

NICOL-ROSTAING C.- WAGNER J.F.
CEA Centre d'Etudes de la Vallée du Rhône, 30 - Marcoule (FR).
Dept. des Procédés de Retraitement

Communication présentée à : 13. Annual Symposium of the European Safeguards
Research and Development Association
Avignon (FR)
14-16 May 1991

ELIMINATION DES CHLORURES DANS LA METHODE DE DOSAGE PRECIS DE L'URANIUM OU DU PLUTONIUM, UTILISANT LES IONS TITANEUX COMME REDUCTEUR

Ch. Nicol, J.F. Wagner
Commissariat à l'Energie Atomique
Centre d'Etudes de Fontenay-aux-Roses - France

Abstract

The Corpel and Regnaud's procedure for the precise determination of uranium and plutonium, using titanous (III) chloride as reductant has been modified in order to be compatible with the throwing out standards in nuclear plants.

The removal of chloride reagents has been studied. On the original method, there are two : titanous chloride and ferric chloride.

We propose titanous sulphate and ferric nitrate as substitution reagents.

As commercial titanous sulphate can't be found, an easy procedure has been set and described with storage conditions : experimental conditions have been optimized and adapted for manufacturing on a laboratory scale.

1. Introduction

L'enjeu économique, le respect de l'environnement et la sécurité en entreprise rendent de plus en plus nécessaire un contrôle analytique précis des procédés industriels.

Par les risques supplémentaires qui lui sont propres (*sûreté, criticité*), l'industrie nucléaire est sans doute parmi les plus exigeantes dans ce domaine. Ainsi, les matières nucléaires sont l'objet de contrôles nationaux et internationaux, assurant la validité des mesures de l'exploitant. Ces analyses sont obtenues par des méthodes physiques, de plus en plus utilisées aujourd'hui, mais aussi chimiques qui, comme le montre cet article, présentent toujours un intérêt certain. Au CEN/FAR, le Laboratoire de Métrologie des Matières Nucléaires (LAMMAN) dont les compétences dans le domaine de l'analyse précise sont reconnues, utilise de façon courante des méthodes chimiques pour les dosages précis de l'uranium et du plutonium. Pour adapter ces méthodes à l'évolution des normes dans les installations nucléaires, de nouvelles procédures de mise en oeuvre de ces méthodes ont été mises au point ; c'est le cas de la méthode d'analyse précise de l'uranium et du plutonium, utilisant les ions titaneux comme réducteur, dans laquelle l'utilisation des ions chlorure a été éliminée.

2. Intérêt de l'analyse chimique

Prenons l'exemple des installations de retraitement : tout le long du procédé, des contrôles analytiques destinés à en vérifier le bon fonctionnement sont installés.

Toutes ces analyses sont évidemment coûteuses et la tendance actuelle est de développer des méthodes non-destructives utilisables en contrôle en ligne, celui-ci présentant le double avantage d'être automatisé et de ne pas produire d'effluents.

Cependant, la détection de dérive est difficile et la précision est souvent moins bonne que celle des méthodes chimiques concurrentes ; d'ailleurs, les méthodes physiques sont en général étalonnées au moyen de références préparées par chimie.

En pratique, les méthodes destructives sont encore les méthodes de choix pour les mesures liées aux bilans.

En effet, à ce stade du procédé, l'objectif est de comptabiliser le plus précisément possible la masse de matière. Celle-ci est estimée à partir de la relation :

$$M = C \times \rho \times V$$

où :

C est la concentration massique de la solution,

ρ est la masse volumique de la solution,

V est le volume de solution contenu dans la cuve.

A titre d'exemple, une incertitude de 1 % sur une tonne de matière correspond à 10 kg, ce qui est inacceptable. Les performances actuelles sont de l'ordre de 0,1 % en valeur relative, soit 1 kg pour 1 tonne /1/ et /2/.

L'objectif visé pour l'avenir est d'obtenir une incertitude relative de 0,01 %, soit 100 g pour 1 tonne.

Il est clair que pour obtenir la meilleure précision sur la masse, chaque facteur doit être minimisé. Les performances actuelles de chacun d'entre-eux sont de l'ordre de :

- $5 \cdot 10^{-2}$ % pour la mesure de la masse volumique et du volume,
- $5 \cdot 10^{-2}$ % à 10^{-1} % pour la mesure de la concentration selon les conditions opératoires.

Cette remarque montre qu'il est nécessaire de disposer de mesures les plus précises possibles pour la concentration massique, le volume et la masse volumique.

3. Le Laboratoire de Métrologie

En réponse à ces besoins, le CEA a créé une structure : le Laboratoire de Métrologie des Matières Nucléaires (LAMMAN), dont quelques unes des réalisations marquantes sont résumées ici :

- préparation et conditionnement en ampoules de verre scellées d'échantillons de référence pour des circuits interlaboratoires, à la demande de la CETAMA (circuit EQRAIN),
- préparation et conditionnement de solutions de référence "secondaires", pour étalonner des méthodes d'analyse (réalisations pour l'IPSN, EURATOM, ...),
- participation à la certification de matériau de référence dans le cadre de la CETAMA,
- mesures de volumes de cuves et de masses volumiques pour COGEMA, en collaboration avec l'IPSN.

Evidemment, l'amélioration des performances des méthodes est un souci permanent.

Les principales caractéristiques qui rendent compte des performances des analyses précises sont :

- la justesse,
- la reproductibilité.

sachant que l'objectif final est de déterminer la concentration massique à mieux que 0,1 % en valeur relative.

Pour maintenir, voire améliorer, les performances d'une méthode analytique, ces deux facteurs doivent être maîtrisés. Comment cela est-il réalisé en pratique ?

Une des premières conditions est d'utiliser une méthode éprouvée. Tout particulièrement pour maîtriser le critère de reproductibilité, il faut travailler toujours dans les mêmes conditions parfaitement définies, avec des opérateurs bien formés et soucieux des précautions à suivre.

En ce qui concerne le critère de justesse, il faut utiliser une méthode de traçabilité démontrée, c'est-à-dire qui se réfère à des étalons primaires élaborés par des laboratoires reconnus /3/.

4. Adaptation de la méthode d'analyse précise

Principe de la méthode

Nous allons maintenant illustrer ces idées par l'exemple d'une des principales méthodes d'analyse précise de l'uranium et du plutonium, utilisée dans notre laboratoire. C'est la méthode Corpel et Regnaud, dite "méthode au titane", qui met en jeu le couple rédox Pu(III)/Pu(IV) et U(IV)/U(VI) /4/ et /5/.

Le principe de la méthode est résumé ici dans l'exemple de l'uranium. Les étapes suivantes sont successivement mises en jeu :

- réduction de l'uranium au degré d'oxydation + IV, en milieu sulfonitrique, par du chlorure titaneux ajouté en excès, et destruction de l'excès de Ti(III) par les ions nitrate,
- oxydation de l'U(IV) par les ions ferriques et dosage des ions ferreux produits,
- titrage au moyen d'une solution cérique étalonnée ; le point équivalent est détecté photométriquement par décoloration de l'orthophénanthroline ferreuse.

Les permormances de la méthode, sont les suivantes :

- sur une moyenne de 5 mesures, l'intervalle de confiance de la concentration massique de la solution considérée est déterminé à mieux que 0,1 % en valeur relative (probabilité : 0,95), les prises d'essais étant comprises entre 40 et 80 mg de matière,
- sur des séries plus importantes de mesures, on peut obtenir des résultats à quelques 10⁻² %.

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle produit des effluents chlorés qui proviennent de certains réactifs utilisés, à savoir le chlorure titaneux et le chlorure ferrique, ce qui la rend incompatible avec les normes de rejets des installations nucléaires.

En outre, la qualité des lots commerciaux de chlorure titaneux est apparue moins satisfaisante qu'auparavant : en particulier, la reproductibilité des "blancs" de réactifs s'est dégradée, ce qui altère les performances de la méthode.

Afin de rendre cette méthode compatible avec les normes de rejets des installations nucléaires vis-à-vis des ions chlorure, nous avons étudié le remplacement de ces réactifs chlorés.

La substitution de ces réactifs pouvant entraîner une diminution des performances des analyses précises, nous avons étudié leur effet sur les résultats de dosage, en terme de reproductibilité.

Remplacement du chlorure titaneux

La majeure partie de l'étude a consisté à optimiser le mode opératoire de préparation de sulfate titaneux. L'objectif est d'obtenir une solution de titane (III) suffisamment concentrée, de concentration équivalente au chlorure titaneux, c'est-à-dire environ molaire, et suffisamment stable dans le temps, tout en s'assurant que les modifications apportées n'ont pas une influence néfaste sur les performances du dosage :

- blanc faible et reproductif,
- dosage le plus exact et reproductible possibles.

Le principe de préparation consiste en une oxydation ménagée de titane métal par de l'acide sulfurique 3M.

Les différents paramètres mis en jeu dans cette dissolution oxydante ont été testés :

- température et temps d'attaque,
- concentration en acide sulfurique,
- rapport "masse titane/ volume d'acide".

L'exploitation des résultats par une analyse de variance montre que les conditions de mise en solution n'influencent pas la qualité des dosages : exactitude et reproductibilité sont comparables, voire meilleures que celles obtenues avec $TiCl_3$.

Ainsi, dans le cas du dosage de l'uranium :

- l'intervalle de confiance du blanc de réactifs est $(0,1350 \pm 0,0036)g$ de solution cérique, alors que pour les dosages d'uranium, on utilise environ 50 g de $Ce(IV)$; le blanc n'entraîne pas d'incertitude notable sur le dosage ;
- la reproductibilité du dosage de l'uranium est de l'ordre de 0,1 % en valeur relative pour 4 à 5 essais.

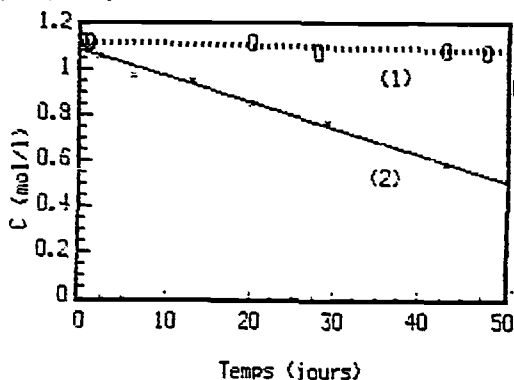
Néanmoins, pour obtenir une solution d'ions titaneux suffisamment concentrée ($\sim 1 \text{ mol.l}^{-1}$) tout en disposant des quantités de réactifs nécessaires à des dosages de routine (par exemple 250 ml), les conditions de mise en solution sont plus restrictives.

Un mode opératoire, facile à mettre en oeuvre, a été défini pour préparer des lots de 250 ml de solution de $Ti(III)$ de capacité réductrice suffisante.

Il consiste en une attaque à chaud, en milieu sulfurique 3M, de titane métal de grande pureté (99,98 %) ; on procède en deux paliers de température : le premier palier, à faible température ($\sim 50^\circ C$), permet de déliter l'éponge de titane et facilite ainsi la mise en solution durant le deuxième palier à température plus élevée ($\sim 80^\circ C$).

Stockage des solutions d'ions titaneux

L'étude de la variation de la capacité réductrice en fonction du temps, dans différentes conditions de conditionnement, montre qu'il est souhaitable de fractionner la solution de $Ti(III)$, une fois filtrée, en flacons de 25 ou 50 ml (selon les besoins du laboratoire), bien remplis et protégés de la lumière (cf. figure 1).



(1) Solution conservée à l'abri de l'air (c'est-à-dire dans un flacon bien rempli)

(2) Solution conservée sans précautions particulières (c'est-à-dire dans un flacon peu rempli)

Figure 1 : Variation de la capacité réductrice de solution de $Ti(III)$ conservées dans différentes conditions (1) et (2), en fonction du temps.

Remplacement du chlorure ferrique par le nitrate ferrique

Une étude systématique a été menée dans le cas du dosage de l'uranium. Elle montre que le remplacement du chlorure ferrique par du nitrate ferrique de concentration équivalente (soit $1,7 \text{ mol.l}^{-1}$ environ) n'altère ni la justesse, ni la reproductibilité des dosages (cf. tableaux 1 et 2).

	Moyenne* (g)	Ecart-type** (g)
$FeCl_3$	0,2185	0,0106
$Fe(NO_3)_3$	0,2025	0,0039

* Masse moyenne, sur 5 mesures, de solution cérique consommée pour le dosage du blanc

** Ecart-type correspondant

Tableau 1 : Comparaison du blanc de réactif obtenu en utilisant soit du chlorure ferrique, soit du nitrate ferrique

	Moyenne* (g)	Ecart-type** (g)
FeCl ₃	5.291	0.0096
Fe(NO ₃) ₃	5.2907	0.0072

* Masse moyenne, sur 5 mesures, de solution cérique consommée pour le dosage du blanc.

** Ecart-type correspondant.

Tableau 2 : Comparaison du dosage d'une solution de référence d'uranium, de concentration massique égale ($5,29 \pm 0,01$) g.kg⁻¹, en utilisant soit du chlorure, soit du nitrate ferrique

5. Conclusion

L'élimination des ions chlorure dans la méthode de dosage précis du plutonium ou de l'uranium est une avancée importante puisqu'elle permet de minimiser les problèmes induits par la gestion ultérieure des effluents, sans en altérer les performances.

Le mode opératoire de préparation de sulfate titané est simple à mettre en oeuvre et adapté à la préparation des quantités nécessaires aux dosages de routine.

Cette méthode de dosage est à préconiser en usine pour les analyse de bilan des produits finis (PuO₂ et nitrate d'uranyle), en remplacement de la méthode CuCl (pour le PuO₂) qui est responsable à l'heure actuelle de 20 à 25 % des effluents chlorés des usines.

6. Références

- /1/ Ph. Cauchetier, M. Neuilly, Proc. of the 7th ESARDA Symp. 353, Liège (1985)
- /2/ M. BUFFEREAU, Proc. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, RECOD 87, 893, Paris (1987)
- /3/ A. Marschal, Communication GAMS du 14/11/90, Paris
- /4/ J. Coppel, F. Regnaud, Anal. Chim. Acta, 27, 36 (1962)
- /5/ Ph. Cauchetier, C. Guichard, F. Regnaud, Symp. AIEA, SM 201/55 (1976), 123