

COMMISSION DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

GROUPE DE TRAVAIL "LABORATOIRES CHAUDS ET TELEMANNIPULATION"

PETTEN - 8,10 Juin 1983

SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION A FIBRES OPTIQUES EN CELLULE BLINDEE

C. GUICHARD⁺ - G. BOISDE⁺⁺ - M. ISAAC⁺⁺

Commissariat à l'Energie Atomique
+ Département de Chimie Appliquée et d'Etudes Analytiques
++ Département de Génie Radioactif
BP n° 6 - 92260 Fontenay-aux-Roses (France)

RESUME

Pour doser les transuraniens, la spectrophotométrie d'absorption est une méthode réputée sensible et sélective. Elle est utilisée également pour déceler les produits de corrosion des enceintes de confinement.

En milieu irradiant, le problème est de relier le spectrophotomètre à la cellule blindée. Deux solutions s'imposaient jusqu'à ces dernières années : soit introduire dans la cellule un appareil de coût raisonnable aux performances limitées, qui se dégradait au cours du temps, soit accepter de faire circuler les solutions actives sous blindage entre l'enceinte et l'appareil de mesure.

La liaison par fibres optiques offre désormais une troisième possibilité qui permet d'utiliser sans dommage des appareils performants.

Au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, deux spectrophotomètres à double faisceau CARY 14 ont été couplés de cette manière à des enceintes blindées. Un système assure, par l'intermédiaire d'un bloc optique et de fibres, le transfert des rayons lumineux dans la cellule ainsi que le retour dans le puits du spectrophotomètre. Cette adaptation est décrite. L'application à l'analyse des combustibles irradiés, notamment aux dosages du plutonium et de l'américium, est exposée.

I - INTRODUCTION

Après dissolution des combustibles nucléaires ou pour le suivi des procédés, la concentration du plutonium est souvent déterminée par mesure de l'absorption de l'ion PuO_2^{2+} à 830 nm, dans les différentes solutions. Cette méthode, à la fois sensible et spécifique, a l'avantage de générer des effluents peu agressifs et peu complexes [1] [2].

Une autre préoccupation actuelle est de déterminer plus précisément les teneurs en américium des combustibles. La stabilité de l'ion Am^{3+} et sa mesure très sélective à 503 nm [3] permettent de répondre à cette demande en utilisant la même méthode.

Dans le cas des solutions irradiantes, l'emploi de la spectrophotométrie d'absorption a été limité jusqu'ici du fait de l'obligation d'établir sous blindage une circulation du liquide, entre l'enceinte blindée et le puits du spectrophotomètre, ou d'installer dans la cellule un spectrophotomètre de moindre qualité susceptible d'être évacué sans regret après un usage de durée limitée.

Une solution plus élégante est désormais disponible qui permet de relier, à l'aide de fibres optiques, un spectrophotomètre à une cuve de mesure située dans une cellule blindée [4] [5].

II - DESCRIPTION DES INSTALLATIONS

Deux spectrophotomètres à double faisceau CARY 14 ont été équipés de cette manière et sont actuellement en service à la Division d'Etudes du Retraitement et des Déchets et de Chimie Appliquée, au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses.

Cellule blindée CARMEN

Dans la première installation [4], ce dispositif est utilisé pour le suivi analytique des études concernant le traitement des combustibles irradiés : dissolutions, extractions... Il permet de doser le plutonium dans les différentes solutions provenant du procédé et présentant une forte activité $\beta\gamma$: dissolutions, raffinats d'extraction premier cycle, concentrats de produits de fission...

Le spectrophotomètre, équipé de son coupleur optique, est présenté sur la fig. 1. Pour la voie "mesure", une fibre optique conduit la lumière à la cuve à circulation située dans la cellule blindée, l'autre assure son retour au spectrophotomètre. La voie "référence" est constituée par une fibre optique ne comportant pas de cuve (référence morte), elle est située à l'extérieur de l'enceinte blindée.

Le coupleur optique et la cellule de mesure apparaissent sur la fig. 2. La cellule de mesure est équipée d'une cuve à circulation ayant un parcours optique de 2 cm.

Cette installation correspond à la toute première adaptation réalisée pour coupler un spectrophotomètre à une cellule blindée. Le montage actuel comporte un nouveau coupleur optique à miroirs occultables et une cuve sur la voie référence; le spectrophotomètre peut être utilisé pour des mesures en enceinte blindée ou en boîte à gants.

Cellule blindée AGA

Le deuxième appareil équipe une enceinte où sont traités plus spécialement les problèmes d'analyse de combustibles posés par les physiciens, en particulier les déterminations des teneurs en plutonium et en américium.

Un dispositif amovible représenté sur la fig. 3, placé dans le compartiment échantillon de l'appareil de mesure, renvoie les faisceaux lumineux dans la cellule blindée. Un faisceau traverse la solution à analyser et l'autre la solution support de l'ion dosé qui sert de référence. Le dispositif qui reçoit les cuves remplies de solution est montré en fig. 4 avant son utilisation, puis fig. 5 fixé sur la paroi de la cellule. Il se compose :

- d'un réceptacle sur lequel sont fixées les fibres de verre,
- d'un tiroir muni d'un doigt de préhension télémanipulable où sont logées les cuves de mesure dont le parcours optique est de 1 cm,
- deux fibres optiques assurent le retour des rayons lumineux : référence et mesure dans le puits du spectrophotomètre.

III - DETAILS DE L'ADAPTATION DES FIBRES ET CONTRAINTES DUES A L'IRRADIATION

Au niveau de la traversée de la paroi de la cellule blindée par la fibre optique, l'étanchéité est obtenue à l'aide de deux joints toriques écrasés par serrage sur un cylindre d'acier gainant la fibre. Le remplacement de celle-ci peut être effectué en desserrant les écrous qui agissent sur les joints et en engageant à la suite de la fibre défectueuse celle qui la remplacera.

Un système de connexion adapté aux fibres optiques de type QSF 1000 (1 millimètre de diamètre), détaillé sur la fig. 6, est désormais disponible.

Une expérience de trois années consécutives a été effectuée sans changer les fibres optiques. Les caractéristiques spectrales entre 800 et 900 nanomètres n'ont pratiquement pas été modifiées pendant cette période.

Les réflexions de Fresnel à l'entrée des fibres optiques représentent les pertes d'énergie lumineuse les plus importantes, puisque l'on n'est pas maître du faisceau optique du spectrophotomètre. Les atténuations des fibres optiques à 840 nanomètres sont faibles (10 db.km^{-1}), ce qui permet l'emploi de longueurs de plusieurs dizaines de mètres sans inconvénient. L'ensemble du montage, cellule de mesure comprise, présente une atténuation d'environ 10 à 14 db sans connecteur. Ces derniers, au nombre de deux, apportent une atténuation complémentaire d'environ 6 db [6].

Le choix de fibres à forte teneur en OH est préféré en raison de la meilleure tenue à l'irradiation [7]. Pour des doses intégrées supérieures à 10^7 rads, un revêtement époxy, plutôt que silicone, est préféré. L'atténuation spécifique du pic de fibrage situé à 610 nanomètres peut servir de test pour la vérification de la bonne tenue des fibres optiques sous rayonnements [8].

IV - DOMAINE D'APPLICATION DE L'APPAREILLAGE

Pour définir le champ d'application de cet équipement, des spectres d'absorption de solution de néodyme ont été enregistrés et comparés à ceux obtenus en utilisant le trajet optique normal du spectrophotomètre.

La fig. 7 représente le spectre d'absorption enregistré entre 400 et 850 nm, d'une solution de néodyme à $7,69 \text{ g.l}^{-1}$ en prenant comme référence le milieu support HNO_3 2 M. L'enregistrement est effectué en utilisant l'échelle de densité optique $0 \longrightarrow 1$ et le trajet optique emprunte ou non les fibres de verre.

En comparant les deux spectres et en se reportant au tableau I, on observe qu'il n'y a pas de différence fondamentale entre les deux réponses, à l'exception peut-être d'un léger amortissement d'environ 1% des absorbances les plus importantes du fait de l'emploi des fibres optiques. Ceci montre que la résolution spectrale est encore excellente avec le dispositif utilisé.

Longueur d'onde nm	523	578	733	740	795
<u>Mesure avec fibres</u>					
- hauteur du pic mm	38	75,8	50	65,5	108
<u>Mesure sans fibre</u>					
- hauteur du pic mm	38	76	50,5	66	109

TABLEAU I - Mesures des principales absorbances du néodyme entre 400 et 850 nm, effectuées sur l'échelle 0 \longrightarrow 1 dans le cas d'une solution à $7,69 \text{ g.l}^{-1}$.

En résumé, l'appareillage décrit permet d'effectuer des mesures entre 400 et 850 nm. Vers le proche infrarouge, son utilisation n'est plus possible dans les mêmes configurations optiques, du fait de la conception du spectrophotomètre utilisé. En effet, sur ce type d'appareil, le trajet optique est inversé au-delà de 850 nm et, de ce fait, la focalisation correcte du rayon lumineux ne peut plus être assurée par le système de renvoi. La mesure au-delà de 850 nm, réalisée par ailleurs [6.] [7.], nécessite une adaptation du dispositif présenté ici.

V - EXEMPLES D'APPLICATION

1 - Dosage du plutonium

La fig. 8 représente le spectre d'absorption d'une solution de plutonium $0,218 \text{ g.l}^{-1}$ enregistré lorsque le faisceau lumineux utilise le trajet normal, puis lorsqu'il emprunte les fibres optiques. Les deux signaux sont similaires.

A titre de recouplement, on a déterminé la quantité de plutonium contenue dans un lot de combustible irradié à 120.000 MWj/t , d'une part par cérimétrie après séparation des complexes nitriques du plutonium [9.] et, d'autre part, par spectrophotométrie d'absorption. La fig. 9 représente les spectres d'absorption enregistrés au cours du dosage.

Les résultats obtenus sont les suivants :

$$\text{Pu} = (67,5 \pm 0,6) \text{ g par spectrophotométrie d'absorption}$$

$$\text{Pu} = (67,0 \pm 0,1) \text{ g par cérimétrie}$$

Soit un recouplement satisfaisant entre les deux méthodes de dosage.

2 - Dosage de l'américium

Dans ce domaine de longueur d'onde situé entre 480 et 530 nm, des mesures comparatives ont été effectuées en utilisant ou non les fibres optiques. Pour une même solution de référence de l'élément considéré, les réponses du spectrophotomètre sont identiques.

La fig. 10 montre les spectres d'absorption obtenus lors du dosage de l'américium dans le combustible irradié à 120.000 MWj/t précité. La teneur obtenue est en accord avec celle déterminée par dilution isotopique, en utilisant comme traceur l'isotope 243, ainsi qu'en témoignent les résultats suivants :

$$\text{Am/Pu \%} = (0,515 \pm 0,020) \text{ par spectrophotométrie d'absorption}$$

$$\text{Am/Pu \%} = (0,509 \pm 0,010) \text{ par spectrométrie de masse}$$

VI - CONCLUSION

L'utilisation des fibres optiques pour relier un spectrophotomètre d'absorption à une cellule de mesure située dans une enceinte blindée permet désormais d'utiliser des appareils de hautes performances pour analyser les combustibles irradiés. Cette solution a l'avantage d'écartier tout risque de contamination de l'appareil de mesure, ainsi que sa détérioration par les vapeurs acides et l'irradiation.

Sur une période d'environ trois ans en milieu irradiant de 1 à 100 rad.h⁻¹, la tenue des fibres est satisfaisante et les performances ne sont pas affectées.

Les analystes disposent avec cet équipement d'un moyen de doser les éléments lourds, en particulier le plutonium et l'américium, dont au-moins une espèce ionique est caractérisée par une absorption importante et sélective.

R E F E R E N C E S

- [1] - Ph. CAUCHETIER
Analisis 8 336-343 (1980)

 - [2] - J. GRISON
Analisis 8 354-356 (1980)

 - [3] - C. GUICHARD
A paraître

 - [4] - J.J. PEREZ - G. BOISDE - M. GOUJON DE BEAUVIVIER -
G. CHEVALIER - M. ISAAC
Analisis 8 344-351 (1980)

 - [5] - G. BOISDE - J.J. PEREZ
Rapport CEA R 5083 (1981)

 - [6] - C. LINGER - G. BOISDE - J.J. PEREZ
Photon 83 - A paraître

 - [7] - G. BOISDE - J.J. PEREZ
Opto 82 48-51 Est publications (1982)

 - [8] - G. BOISDE - C. BONNEJEAN - D. BOUCHER - V. NEUMAN -
J.J. PEREZ - B. NURIER
Photon 83 - A paraître

 - [9] - C. GUICHARD
Analisis 8 384-386 (1980)
-

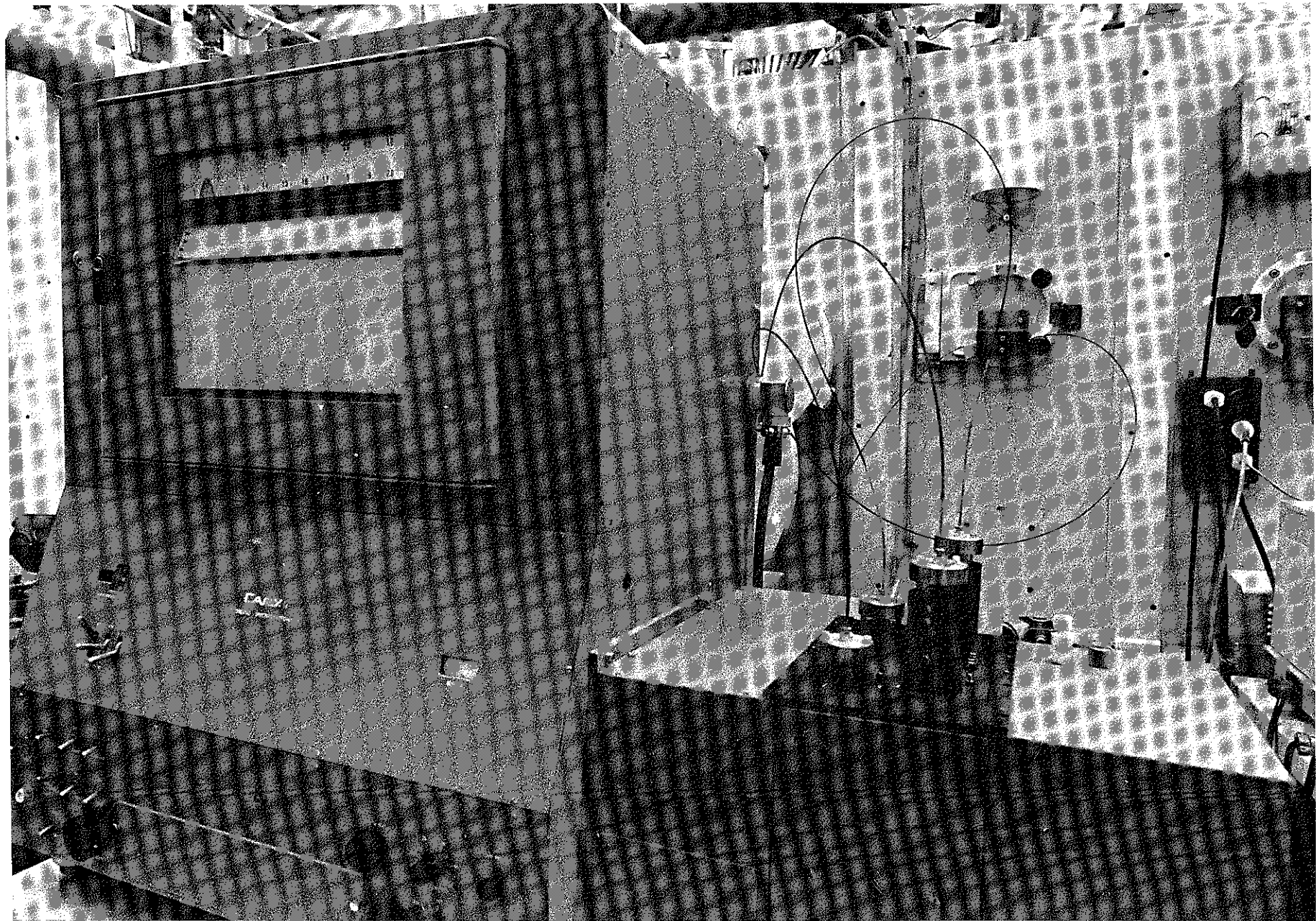


FIG. 1.- SPECTROPHOTOMÈTRE CARY 14 COUPLÉ A LA CELLULE BLINDÉE "CARMEN".

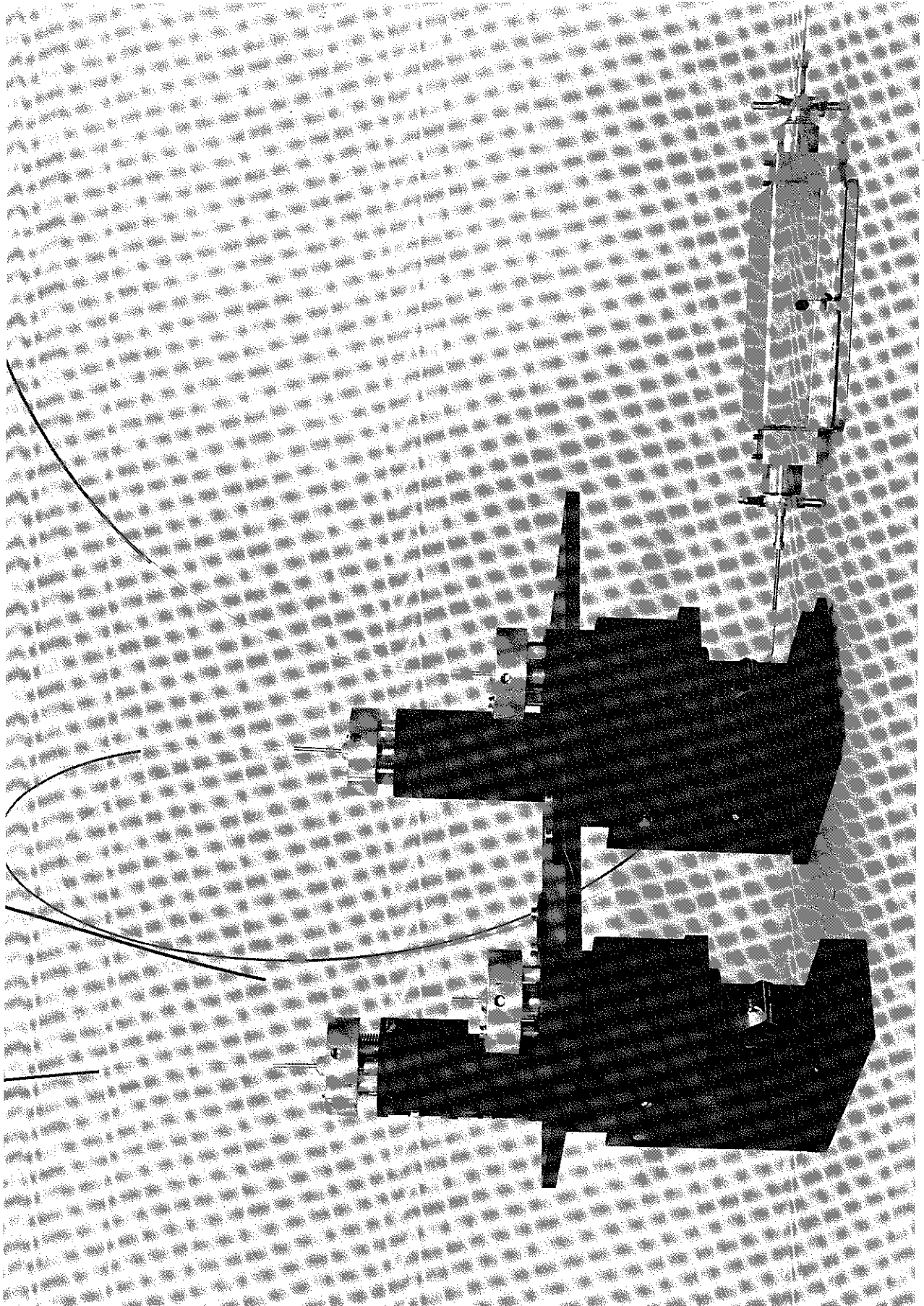


FIG. 2.- ENSEMBLE COUPLEUR OPTIQUE ET CELLULE DE MESURE .

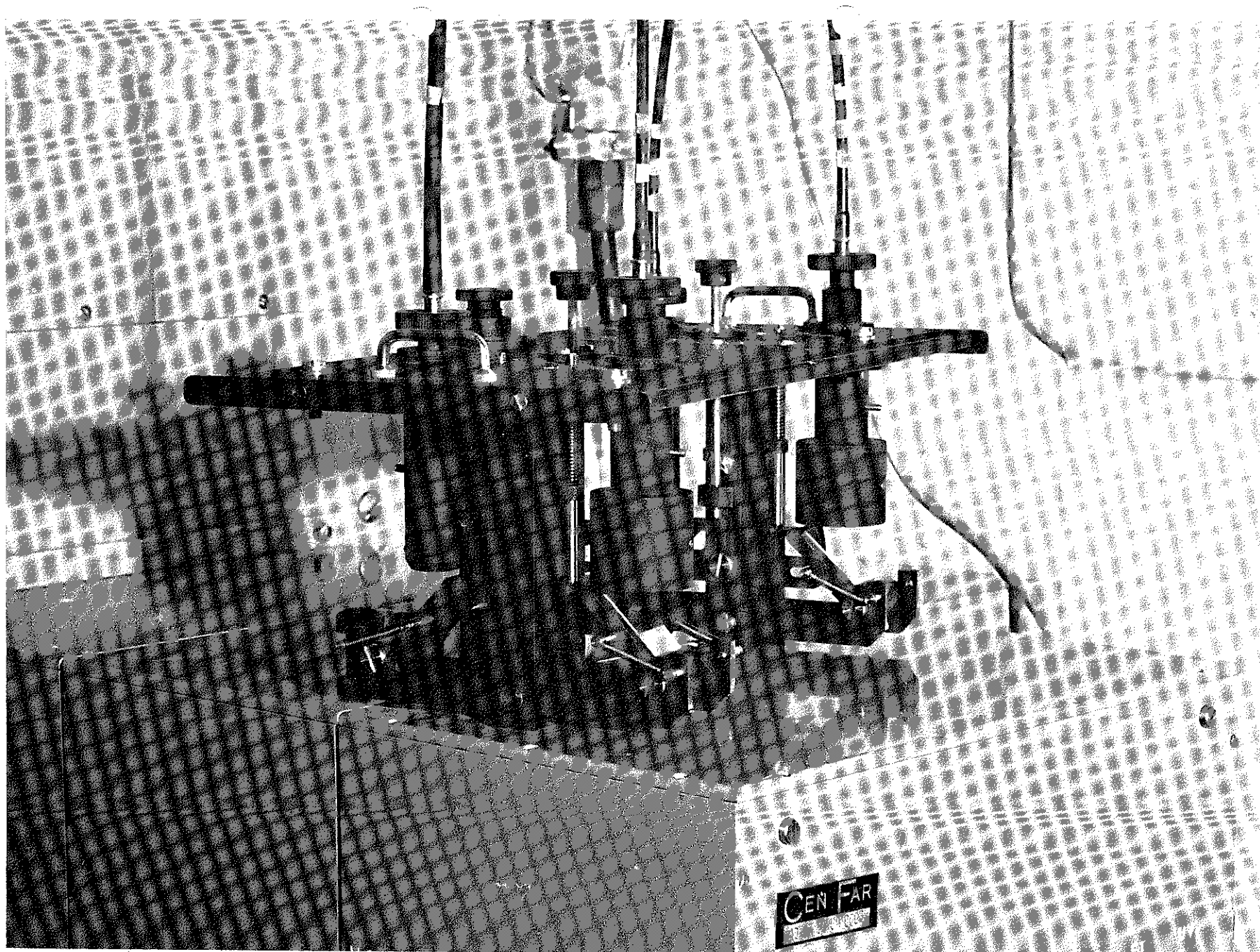


FIG. 3.- BLOC OPTIQUE DE RENVOI QUI ÉQUIPE LE SPECTROPHOTOMÈTRE COUPLÉ A LA CELLULE BLINDÉE "AGA".

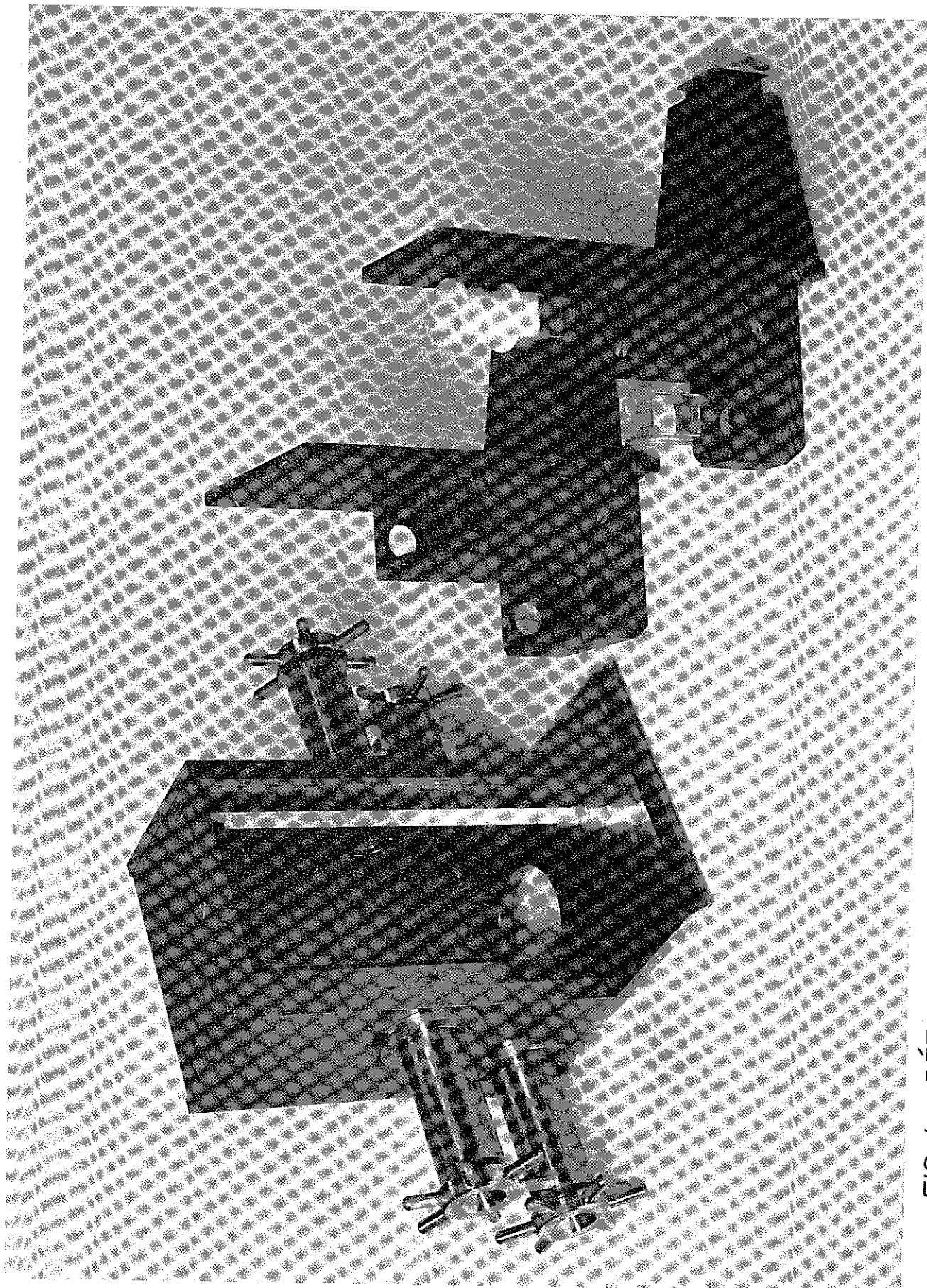


FIG. 4.-- DÉTAILS DU COMPARTIMENT DE MESURE AVANT SON INTRODUCTION
DANS LA CELLULE BLINDÉE "AGA".

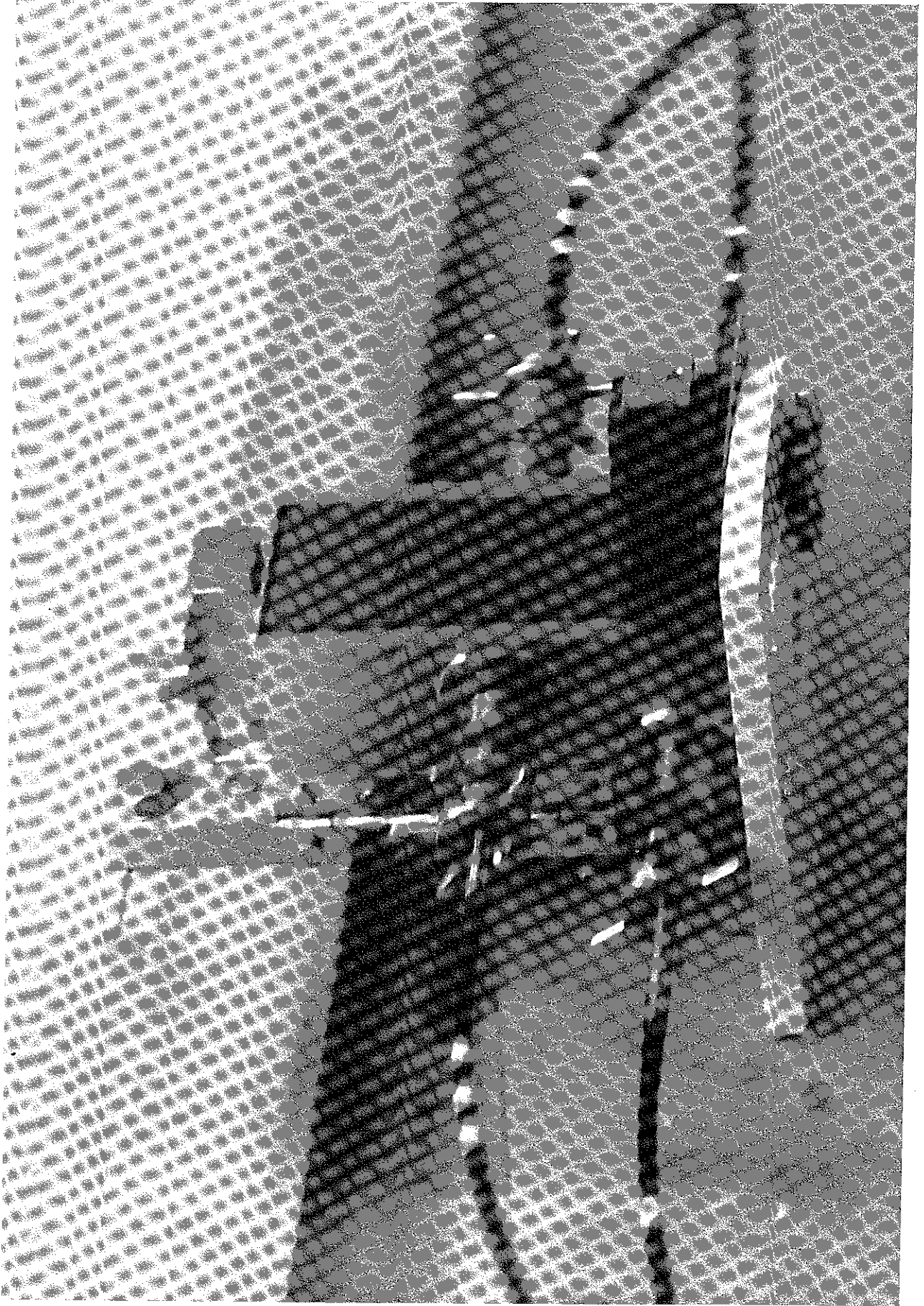


FIG. 5.- COMPARTIMENT DE MESURE FIXÉ SUR LA PAROI DE LA CELLULE BLINDÉE "AGA".

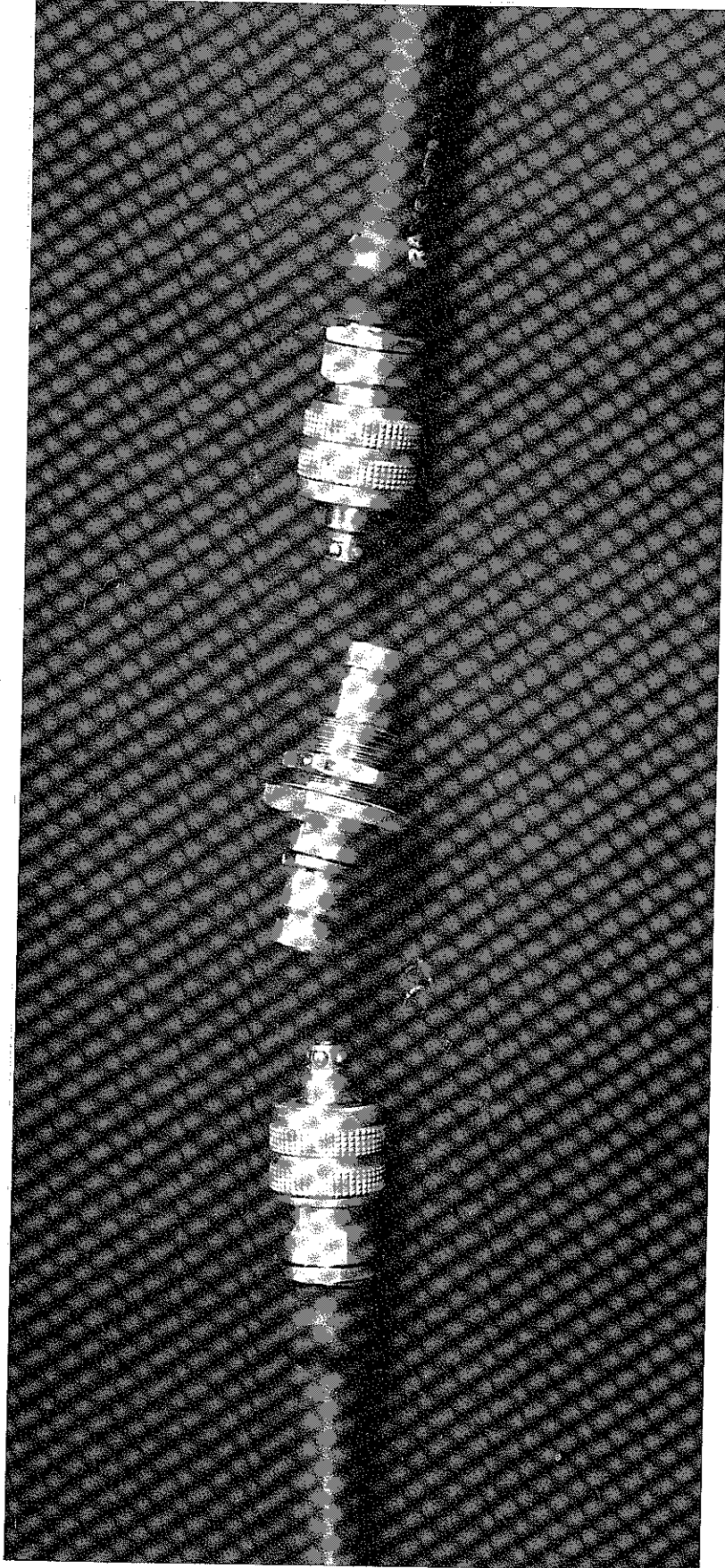


FIG. 6.- SYSTÈME DE CONNEXION UTILISÉ POUR RELIER LES FIBRES OPTIQUES .

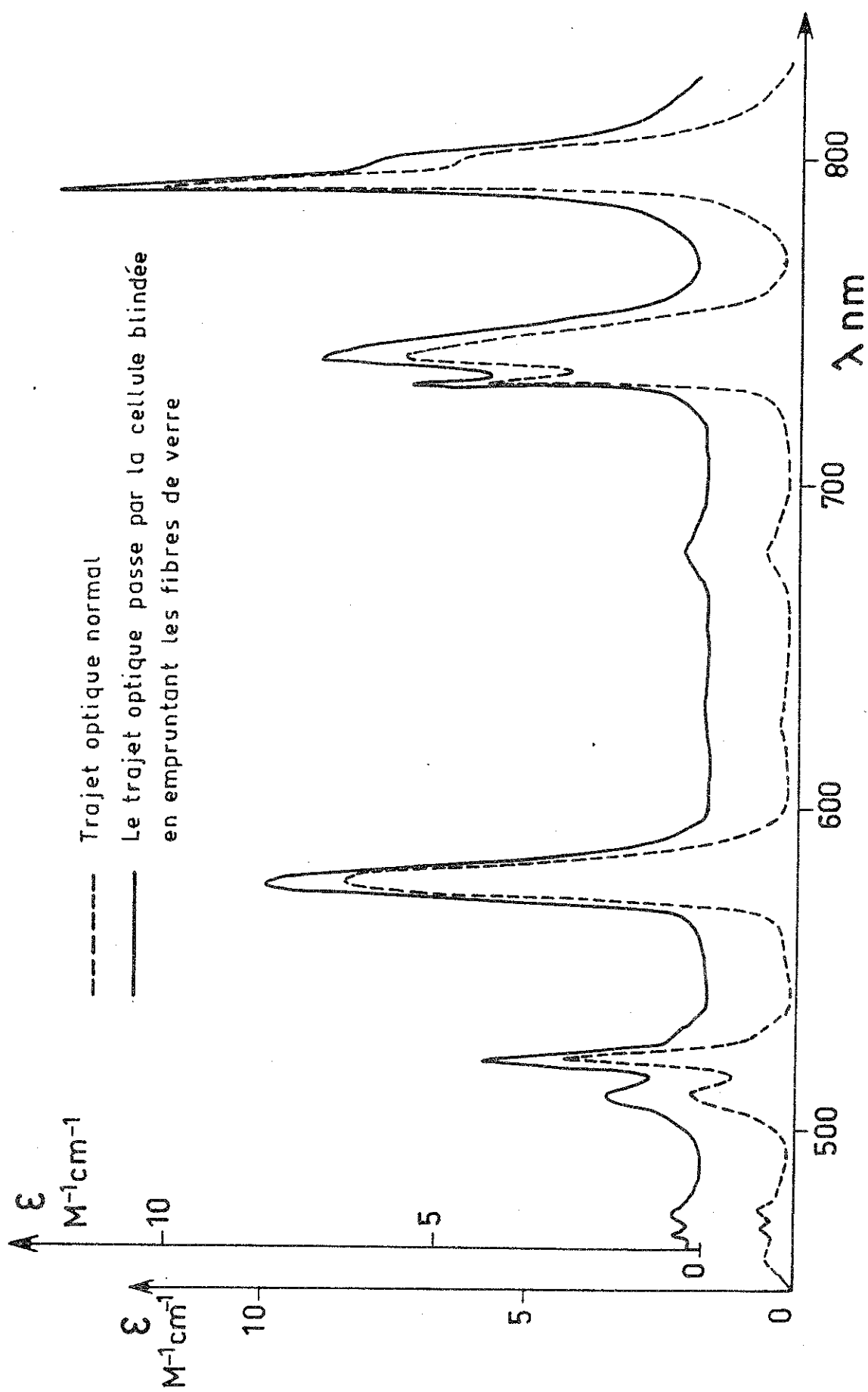


Fig.7. - Spectre d'absorption d'une solution de néodyme à $7,68 \text{ g.l}^{-1}$ enregistré en utilisant comme référence le milieu support $\text{HNO}_3 \text{ 2 M}$

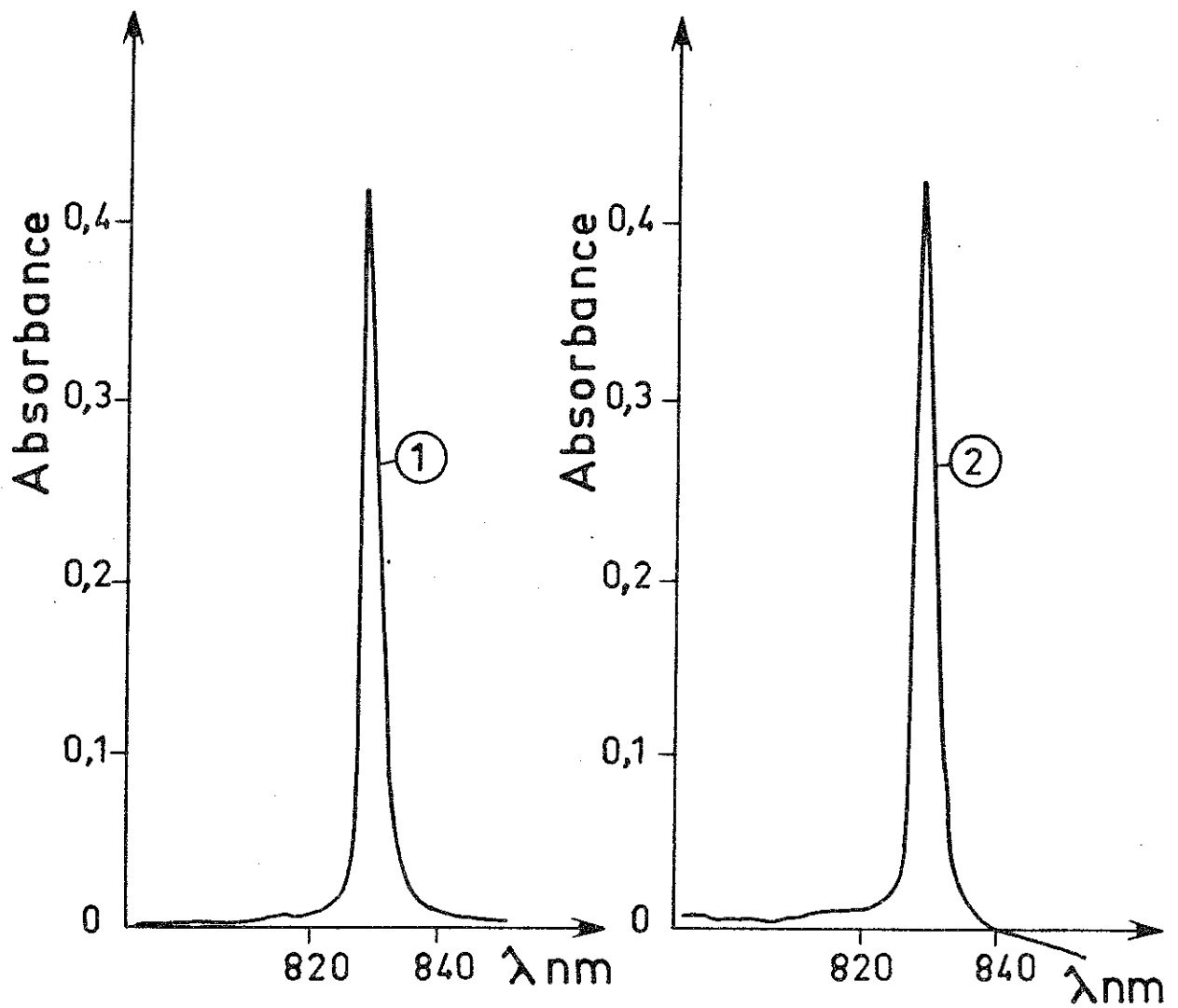


Fig. 8. - Spectre d'absorption d'une solution de plutonium à $0,218 \text{ g.l}^{-1}$ en milieu nitrique 4 M

- ① - Trajet optique normal
- ② - Le trajet optique emprunte les fibres de verre

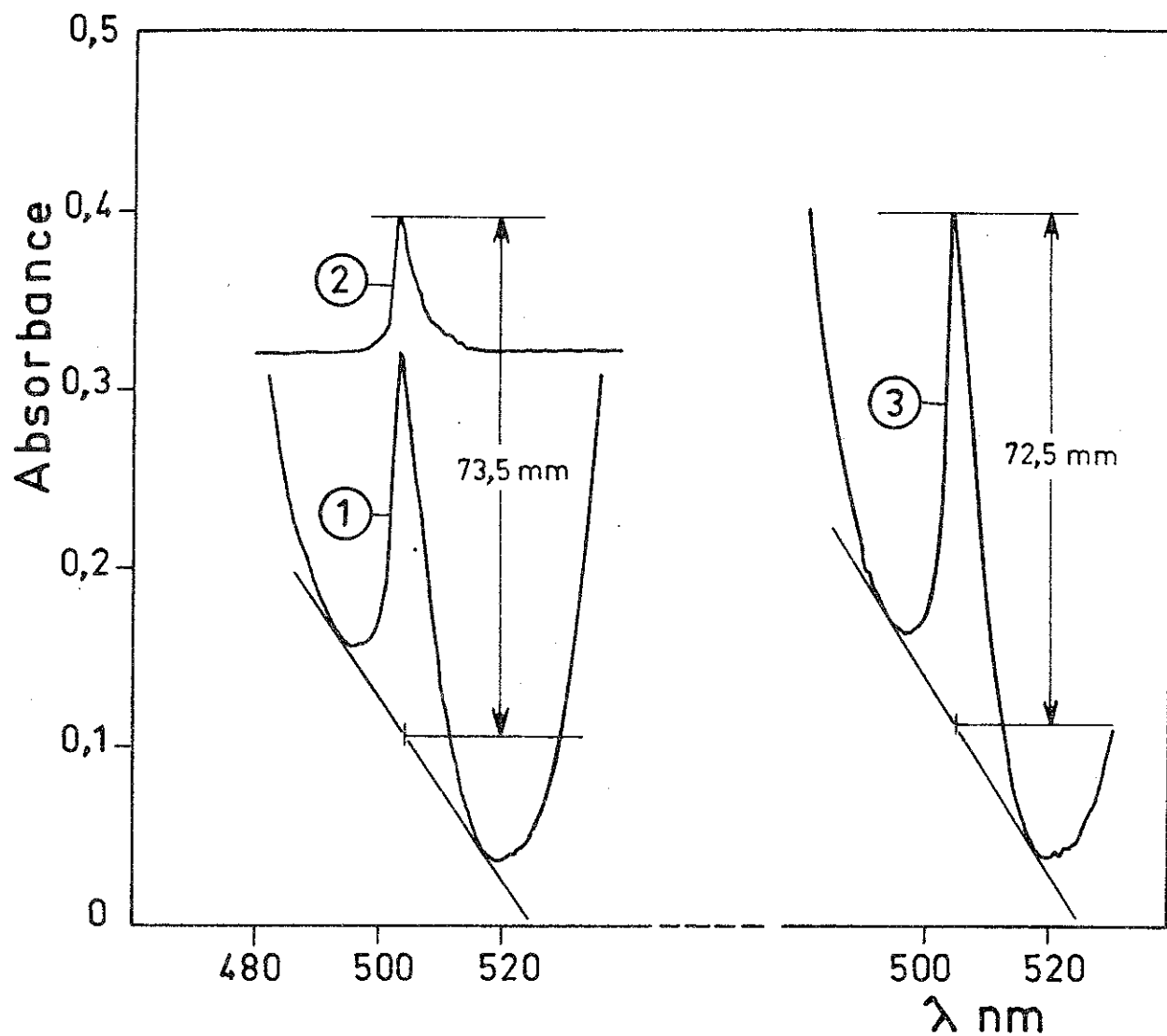


Fig.10. - Détermination par spectrophotométrie d'absorption de la teneur en américium d'un combustible irradié. Les solutions ajustées au même volume final et en milieu perchlorique 1 M, contiennent respectivement :

- ① - Une aliquote de la dissolution de combustible
- ② - Une aliquote de la solution d'américium de référence
- ③ - Les deux aliquotes mentionnées ci-dessus