

# Analyses multi-élémentaires par XRF, ICP-AES et ICP-MS dans le cadre de l'étude du colmatage au niveau des plaques entretoises des tubes de générateurs de vapeur pour les centrales nucléaires de type REP.

A. Labet, S. Pontremoli, V. Pointeau

## ► To cite this version:

A. Labet, S. Pontremoli, V. Pointeau. Analyses multi-élémentaires par XRF, ICP-AES et ICP-MS dans le cadre de l'étude du colmatage au niveau des plaques entretoises des tubes de générateurs de vapeur pour les centrales nucléaires de type REP.. Spectr'Atom 2016, May 2016, Pau, France. hal-02441947

HAL Id: hal-02441947

<https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/hal-02441947>

Submitted on 16 Jan 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

A. LABET<sup>1</sup>, S. PONTREMOLI<sup>1</sup>, V. POINTEAU<sup>2</sup>  
CEA - <sup>1</sup> DEN/DEC/SA3C/LARC ; <sup>2</sup> DEN/DTN/STCP/LHC  
F - 13108 Saint-Paul-Lez-Durance, Cadarache, FRANCE

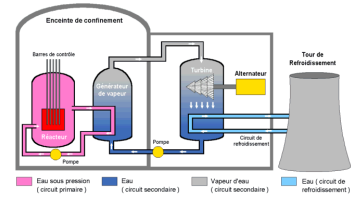
## Contexte et objectif

Malgré des progrès considérables depuis plus de trente ans dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires, le phénomène de corrosion du circuit secondaire, bien que maîtrisé, est inéluctable. Récemment, un nouveau phénomène est apparu : le colmatage au niveau des passages foliés des plaques entretoises, qui maintiennent les tubes de générateurs de vapeur. Ce phénomène de dépôt de matières solides est dommageable vis-à-vis des performances du générateur de vapeur. Afin de comprendre et de remédier à ces bouchages progressifs, le CEA Cadarache et EDF ont lancé un programme expérimental, dont l'objectif est de reproduire les premiers stades de développement du phénomène de colmatage, d'identifier les mécanismes de formation de ces dépôts colmatants, ainsi que les paramètres clés de leur développement.

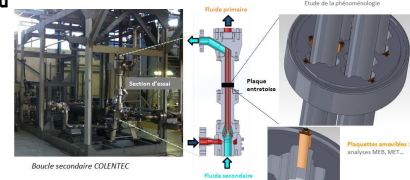
C'est pourquoi un grand nombre d'échantillons de ces expériences ont été analysés au LARC (Laboratoire d'Analyse Radiochimique et Chimique) par XRF, ICP-AES et ICP-MS. L'utilisation de la XRF a permis l'analyse multi-élémentaire des filtres concernés par cette étude. L'avantage de l'analyse panoramique par ICP-AES sur un appareil simultané sera mis en évidence pour l'analyse des filtrats. L'importance du mode CRI (Collision Reaction Interface) pour le dosage du fer en ICP-MS sera soulignée.

Cette étude met l'accent sur la complémentarité de ces trois techniques dans la caractérisation de fluide secondaire pour examiner le colmatage au niveau des plaques entretoises des tubes de générateurs de vapeur de réacteur nucléaire à eau pressurisée.

## Schéma de centrale nucléaire de type REP :



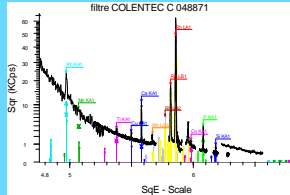
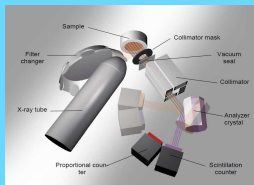
## Etude expérimentale au CEA de Cadarache :



## Analyses par XRF

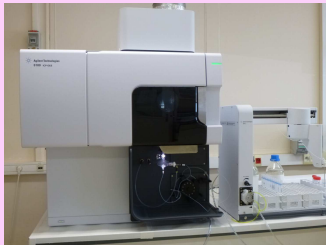
Echantillons de filtres

Appareil Bruker AXS modèle S4-PIONEER (tube = rhodium)



Echantillons de filtrats ⇒ matrice aqueuse = morpholine, ammoniac, HNO<sub>3</sub> 2%

Appareil Agilent 5100 SVDV



Nébuliseur Seaspray, chambre cyclonique, visée axiale, détecteur CCD

## Analyses par ICP-AES

1<sup>ère</sup> étape = méthode d'analyse semi-quantitative

- Appareil avec système optique **simultané**
- Intérêt d'une méthode d'analyse semi-quantitative :
  - permet de mesurer **71 éléments / 245 raies d'émission**
  - durée d'analyse < **3 minutes** et  $V_{\text{solution}} \sim 3 \text{ mL}$
- équipement **bien adapté** pour réaliser des **analyses panoramiques multi-élémentaires**
  - analyse **semi-quantitative** permet :
    - d'obtenir une information à la fois **rapide** et **exhaustive** sur la composition globale des échantillons
    - de connaître les **concentrations approximatives** des éléments présents
    - de **faciliter l'optimisation** des analyses quantitatives (choix des longueurs d'onde, étalonnages, dilutions...)

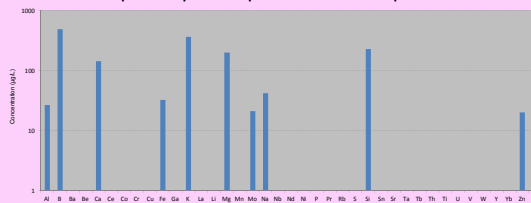
## Conditions opératoires pour analyse semi-quantitative :

Common Conditions

RF power (W): 120  
Pump speed (rpm): 20  
Sample introduction: Manual  
Lubric delay (s): 50  
Flow time (s): 50  
Oxygen position: 8  
Measurement Conditions

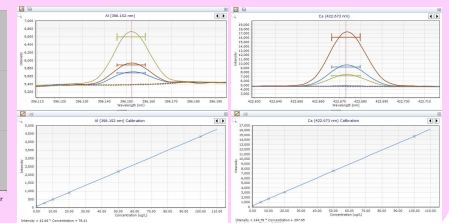
RF power (W): 120  
Pump speed (rpm): 20  
Stabilization time (s): 30  
Viewing mode: Axial  
Viewing height (mm): 8

## Exemple d'analyse semi-quantitative de filtrat par ICP-AES



2<sup>ème</sup> étape = méthode d'analyse quantitative

## Exemples de résultats d'analyses quantitatives sur échantillons de filtrats :



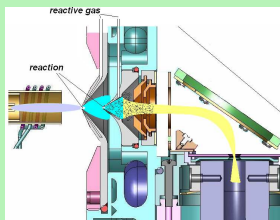
Appareil Varian 820 MS

## Analyses par ICP-MS

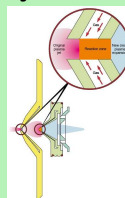
Approche complémentaire de l'ICP-AES



Micro-nébuliseur concentrique, chambre de nébulisation de type Scott refroidie à 3°C par effet Peltier, détecteur DDEM



Analyse en mode CRI (Collision/Reaction Interface) pour la gestion des interférences spectrales :

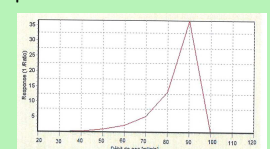


Fer : <sup>56</sup>Fe interféré par <sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O

## Conditions opératoires pour la détermination du Fer :

Paramètre	Valeur
RF Power (W)	150
Pump Speed (rpm)	15.0
Stabilization Time (s)	0.6
Viewing Mode	ASX
Viewing Height (mm)	6.5
RF Power (W)	140
Pump Speed (rpm)	15.0
Stabilization Time (s)	60
Viewing Mode	ASX
Viewing Height (mm)	6.5
RF Power (W)	140
Pump Speed (rpm)	15.0
Stabilization Time (s)	60
Viewing Mode	ASX
Viewing Height (mm)	6.5
RF Power (W)	140
Pump Speed (rpm)	15.0
Stabilization Time (s)	60
Viewing Mode	ASX
Viewing Height (mm)	6.5

## Optimisation du débit de gaz H<sub>2</sub> en CRI pour le cas du Fer :



## Exemple de résultats finaux en µg/L pour les filtrats

N° échantillon	C048805	C048813	C048819	C048821	C048837	C048839	C048849	Technique analytique
Al	52 ± 5	50 ± 5	30 ± 3	24 ± 2	15 ± 2	18 ± 2	13 ± 1	ICP-AES
B	< 10	< 10	< 10	20 ± 2	< 10	11 ± 1	< 10	ICP-AES
Ca	30 ± 3	97 ± 10	149 ± 15	65 ± 7	34 ± 3	27 ± 3	23 ± 2	ICP-AES
Fe	3,6 ± 0,4	12 ± 1	38 ± 4	14 ± 1	25 ± 2	11 ± 1	28 ± 3	ICP-MS
K	59 ± 6	165 ± 17	492 ± 49	31 ± 3	< 10	49 ± 5	< 10	ICP-AES
Mg	< 10	20 ± 2	17 ± 2	< 10	< 10	< 10	< 10	ICP-AES
Mo	nd	22 ± 2	15 ± 2	15 ± 2	16 ± 2	15 ± 2	16 ± 2	ICP-MS
Na	49 ± 5	56 ± 6	43 ± 4	125 ± 13	< 10	51 ± 5	< 10	ICP-AES
Si	900 ± 90	517 ± 52	287 ± 29	142 ± 14	189 ± 19	120 ± 12	225 ± 23	ICP-AES
Zn	nd	9 ± 1	7 ± 1	63 ± 6	< 2	8 ± 1	< 2	ICP-MS

nd : non déterminé

## Exemple de résultats finaux en µg/filtre pour les filtres par XRF

N° échantillon	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
C048801	12 ± 1	< 4	< 8	266 ± 27	< 1	24 ± 2	< 5
C048802	11 ± 1	< 4	< 8	60 ± 6	< 1	6 ± 1	< 5
C048815	10 ± 1	< 4	< 8	21 ± 2	< 1	< 5	< 5
C048829	10 ± 1	27 ± 3	< 8	694 ± 69	10 ± 1	12 ± 1	< 5
C048830	10 ± 1	< 4	< 8	33 ± 3	3 ± 1	< 5	< 5

## Conclusions

- Les analyses multi-élémentaires réalisées par XRF, ICP-AES et ICP-MS ont fourni des résultats très intéressants pour l'étude du colmatage dans les plaques entretoises des tubes de générateurs de vapeur pour les centrales nucléaires de type REP.
- Cette étude a donc montré la complémentarité de ces trois techniques dans la caractérisation du fluide secondaire.
- L'intérêt de la XRF a été mis en lumière pour l'analyse quantitative directe des filtres sur échantillons solides.
- L'avantage de l'analyse panoramique par ICP-AES pour le dimensionnement de l'analyse quantitative a été souligné.
- L'importance du mode CRI en ICP-MS a été mise en avant.