

Energía nuclear

Evaluación de la homogeneidad de distribución de Gd en las mezclas de combustible al gadolinio y determinación del contenido de Gd_2O_3 en las pastillas de combustible al gadolinio mediante mediciones de elementos de uranio y gadolinio

(ISO 16424:2012)

Esta norma ha sido elaborada por el comité técnico CTN 73 *Energía nuclear, tecnologías nucleares y protección radiológica*, cuya secretaría desempeña UNE.

UNE-EN ISO 16424

Energía nuclear

Evaluación de la homogeneidad de distribución de Gd en las mezclas de combustible al gadolinio y determinación del contenido de Gd_2O_3 en las pastillas de combustible al gadolinio mediante mediciones de elementos de uranio y gadolinio (ISO 16424:2012)

Nuclear energy. Evaluation of homogeneity of Gd distribution within gadolinium fuel blends and determination of Gd_2O_3 content in gadolinium fuel pellets by measurements of uranium and gadolinium elements (ISO 16424:2012).

Énergie nucléaire. Évaluation de l'homogénéité de la distribution du Gd dans les mélanges de combustibles au gadolinium et détermination de la teneur en Gd_2O_3 dans les pastilles combustibles au gadolinium par mesurage des éléments uranium et gadolinium (ISO 16424:2012).

Esta norma es la versión oficial, en español, de la Norma Europea EN ISO 16424:2017, que a su vez adopta la Norma Internacional ISO 16424:2012.

Las observaciones a este documento han de dirigirse a:

Asociación Española de Normalización

Génova, 6
28004 MADRID-España
Tel.: 915 294 900
info@une.org
www.une.org
Depósito legal: M 41142:2018

© UNE 2018

Publicado por AENOR INTERNACIONAL S.A.U. bajo licencia de la Asociación Española de Normalización.

Reproducción prohibida

ICS 27.120.30

Versión en español

Energía nuclear

Evaluación de la homogeneidad de distribución de Gd en las mezclas de combustible al gadolinio y determinación del contenido de Gd₂O₃ en las pastillas de combustible al gadolinio mediante mediciones de elementos de uranio y gadolinio (ISO 16424:2012)

Nuclear energy. Evaluation of homogeneity of Gd distribution within gadolinium fuel blends and determination of Gd₂O₃ content in gadolinium fuel pellets by measurements of uranium and gadolinium elements (ISO 16424:2012).

Énergie nucléaire. Évaluation de l'homogénéité de la distribution du Gd dans les mélanges de combustibles au gadolinium et détermination de la teneur en Gd₂O₃ dans les pastilles combustibles au gadolinium par mesurage des éléments uranium et gadolinium (ISO 16424:2012).

Kernenergie. Bewertung der Homogenität der Gd-Verteilung in Gadolinium-Brennstoffgemischen und Bestimmung des Gd₂O₃-Gehaltes in Gadolinium-Brennstofftabletten durch Messung der Uran- und Gadolinium-Bestandteile (ISO 16424:2012).

Esta norma europea ha sido aprobada por CEN el 2017-09-13.

Los miembros de CEN están sometidos al Reglamento Interior de CEN/CENELEC que define las condiciones dentro de las cuales debe adoptarse, sin modificación, la norma europea como norma nacional. Las correspondientes listas actualizadas y las referencias bibliográficas relativas a estas normas nacionales pueden obtenerse en el Centro de Gestión de CEN/CENELEC, o a través de sus miembros.

Esta norma europea existe en tres versiones oficiales (alemán, francés e inglés). Una versión en otra lengua realizada bajo la responsabilidad de un miembro de CEN en su idioma nacional, y notificada al Centro de Gestión de CEN/CENELEC, tiene el mismo rango que aquéllas.

Los miembros de CEN son los organismos nacionales de normalización de los países siguientes: Alemania, Antigua República Yugoslava de Macedonia, Austria, Bélgica, Bulgaria, Chipre, Croacia, Dinamarca, Eslovaquia, Eslovenia, España, Estonia, Finlandia, Francia, Grecia, Hungría, Irlanda, Islandia, Italia, Letonia, Lituania, Luxemburgo, Malta, Noruega, Países Bajos, Polonia, Portugal, Reino Unido, República Checa, Rumanía, Serbia, Suecia, Suiza y Turquía.



COMITÉ EUROPEO DE NORMALIZACIÓN
European Committee for Standardization
Comité Européen de Normalisation
Europäisches Komitee für Normung

CENTRO DE GESTIÓN: Rue de la Science, 23, B-1040 Brussels, Belgium

© 2017 CEN. Derechos de reproducción reservados a los Miembros de CEN.

Índice

Prólogo europeo	5
Declaración.....	5
Prólogo	6
1 Objeto y campo de aplicación.....	7
2 Normas para consulta.....	7
3 Principio	7
4 Equipos.....	8
4.1 Espectrómetro ICP-AES de alta dispersión y lectura directa.....	8
4.2 Balance analítico.....	8
4.3 Pequeña espátula en acero inoxidable.....	8
5 Reactivos.....	8
6 Soluciones de referencia.....	9
6.1 Soluciones de referencia para el elemento gadolinio	9
6.2 Soluciones de referencia para el elemento uranio.....	9
7 Preparación de la muestra.....	9
7.1 Preparación de las muestras para la evaluación de homogeneidad del Gd en una mezcla de combustible al gadolinio.....	9
7.2 Preparación de la muestra para determinar el contenido de Gd ₂ O ₃ en las pastillas de combustible al Gd.....	9
8 Calibración y análisis de las muestras	9
8.1 Calibración de la línea más intensa de Gd	9
8.2 Calibración de la línea más intensa de U.....	10
8.3 Evaluación de la homogeneidad del Gd en una mezcla de combustible al gadolinio.....	10
8.4 Determinación del contenido de Gd ₂ O ₃ en una pastilla de combustible al gadolinio.....	11
9 Precisión	13
10 Informe de ensayo.....	13
Anexo A (Informativo) Calibración e incertidumbres de medición de Gd y U	14
Anexo B (informativo) Desarrollo de las fórmulas de las relaciones O/M y O/U.....	17
Anexo C (Informativo) Evaluación de la medición de precisión de Gd ₂ O ₃	19
Bibliografía	22

Prólogo europeo

El texto de la Norma ISO 16424:2012 ha sido elaborado por el Comité Técnico ISO/TC 85 *Energía nuclear, tecnologías nucleares y protección radiológica* de la Organización Internacional de Normalización (ISO) y ha sido adoptado como Norma EN ISO 16424:2017 por el Comité Técnico CEN/TC 430 *Energía nuclear, tecnologías nucleares y protección radiológica*, cuya Secretaría desempeña AFNOR.

Esta norma europea debe recibir el rango de norma nacional mediante la publicación de un texto idéntico a ella o mediante ratificación antes de finales de abril de 2018, y todas las normas nacionales técnicamente divergentes deben anularse antes de finales de abril de 2018.

Se llama la atención sobre la posibilidad de que algunos de los elementos de este documento estén sujetos a derechos de patente. CEN no es responsable de la identificación de dichos derechos de patente.

De acuerdo con el Reglamento Interior de CEN/CENELEC, están obligados a adoptar esta norma europea los organismos de normalización de los siguientes países: Alemania, Antigua República Yugoslava de Macedonia, Austria, Bélgica, Bulgaria, Chipre, Croacia, Dinamarca, Eslovaquia, Eslovenia, España, Estonia, Finlandia, Francia, Grecia, Hungría, Irlanda, Islandia, Italia, Letonia, Lituania, Luxemburgo, Malta, Noruega, Países Bajos, Polonia, Portugal, Reino Unido, República Checa, Rumanía, Serbia, Suecia, Suiza y Turquía.

Declaración

El texto de la Norma ISO 16424:2012 ha sido aprobado por CEN como Norma EN ISO 16424:2017 sin ninguna modificación.

Prólogo

ISO (Organización Internacional de Normalización) es una federación mundial de organismos nacionales de normalización (organismos miembros de ISO). El trabajo de preparación de las normas internacionales normalmente se realiza a través de los comités técnicos de ISO. Cada organismo miembro interesado en una materia para la cual se haya establecido un comité técnico, tiene el derecho de estar representado en dicho comité. Las organizaciones internacionales, públicas y privadas, en coordinación con ISO, también participan en el trabajo. ISO colabora estrechamente con la Comisión Electrotécnica Internacional (IEC) en todas las materias de normalización electrotécnica.

Las normas internacionales se redactan de acuerdo con las reglas establecidas en la Parte 2 de las Directivas ISO/IEC.

La tarea principal de los comités técnicos es preparar normas internacionales. Los proyectos de normas internacionales adoptados por los comités técnicos se envían a los organismos miembros para votación. La publicación como norma internacional requiere la aprobación por al menos el 75% de los organismos miembros que emiten voto.

Se llama la atención sobre la posibilidad de que algunos de los elementos de este documento puedan estar sujetos a derechos de patente. ISO no asume la responsabilidad por la identificación de cualquiera o todos los derechos de patente.

La Norma ISO 16424 fue preparada por el Comité Técnico ISO/TC 85 *Energía nuclear, tecnologías nucleares y protección radiológica*, Subcomité SC 5, *Ciclo de combustible nuclear*.

1 Objeto y campo de aplicación

Esta norma internacional es aplicable a la evaluación de la homogeneidad de distribución de Gd en las mezclas de combustible al gadolinio y la determinación del contenido en Gd_2O_3 en las pastillas de combustible sinterizadas de $Gd_2O_3 + UO_2$ del 1% al 10%, a través de la medición de gadolinio (Gd) y de uranio (U), utilizando una metodología de espectrometría de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).

Si tras realizar la medición de los elementos Gd y U utilizando el método ICP-AES se utiliza además metodología estadística, la homogeneidad de distribución de Gd en las pastillas de combustible al Gd también puede ser evaluada. Sin embargo, esta norma internacional cubre la metodología estadística sólo en una base limitada.

NOTA 1 La Norma ISO 16796 especifica también una metodología de determinación del contenido de Gd_2O_3 utilizando la espectrometría de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). La metodología de la Norma ISO 16796 es diferente de la presentada en la esta norma.

NOTA 2 En esta norma internacional, una mezcla de combustible al gadolinio representa una mezcla de polvo de dióxido de uranio (UO_2) y de polvo de óxido de gadolinio (Gd_2O_3). El polvo mezclado y homogeneizado mecánicamente puede además contener cantidades bastante importantes de partículas de polvo de óxido de uranio (U_3O_8) y/o de partículas de polvo de M_3O_8 obtenidas por la oxidación de pastillas al Gd. En esta norma internacional, el símbolo "M" de la fórmula química " M_3O_8 " y en el término "relación O/M" representa a los elementos metálicos U y Gd.

2 Normas para consulta

Los documentos indicados a continuación, en su totalidad o en parte, son normas para consulta indispensables para la aplicación de este documento. Para las referencias con fecha, solo se aplica la edición citada. Para las referencias sin fecha se aplica la última edición (incluida cualquier modificación de esta).

ISO 3696:1987, *Agua para uso en análisis de laboratorio. Especificación y métodos de ensayo.*

3 Principio

Si el contenido en elementos Gd y U y la relación atómica entre oxígeno y metal (comúnmente llamada relación O/M) en una pastilla de combustible al gadolinio están medidos o determinados, el contenido en Gd_2O_3 de esa pastilla se puede obtener mediante un cálculo basado en la estequiometría de la pastilla. Las composiciones estequiométricas del Gd y del U dependerán de las especificaciones de fabricación de las pastillas. Si la especificación exige que el contenido en Gd_2O_3 en la pastilla represente el 6% como fracción de masa, después de la fabricación, entonces la fracción de masa total de Gd y de masa total de U de la pastilla estarán cerca del 0,063.

Los valores del contenido en elementos Gd y U medidos de una mezcla de polvo pueden permitir evaluar si la distribución de Gd en el polvo es suficientemente homogénea. Además, estos dos valores permiten estimar con exactitud el contenido real de la pastilla en Gd_2O_3 tras la sinterización. En contenido estimado en Gd_2O_3 puede ser utilizado para anticipar si las pastillas al Gd a fabricar responderán o no a las especificaciones sobre el contenido en Gd_2O_3 .

No se han observado interferencias debidas a las impurezas habitualmente presentes en las muestras de grado nuclear. Cantidades muy pequeñas de elementos impuros que podrían estar presentes en las muestras no afectan a los principios de esta norma internacional.

NOTA Incluso en el caso de polvo de M_3O_8 o de una mezcla de polvo de UO_2 con polvo de Gd_2O_3 , si el contenido en elementos Gd y U y la relación O/M son medidos o determinados, el contenido de Gd_2O_3 (o el contenido de Gd) de ese polvo puede ser determinado mediante un cálculo basado en la estequiometría del polvo. Utilizando el contenido en Gd_2O_3 (o del contenido en Gd) así obtenido y de la relación O/M, el factor de concentración de uranio del polvo también puede ser calculado para obtener datos exactos sobre el uranio.

4 Equipos

4.1 Espectrómetro ICP-AES de alta dispersión y lectura directa

Los valores obtenidos deberían ser indicados hasta al menos dos decimales cuando se miden concentraciones elementos en un rango comprendido entre 1 mg/l y 100 mg/l. Las concentraciones en elementos Gd y U se determinan basándose respectivamente en los picos del espectrómetro de masas atómico 354,580 nm y 398,579 nm. Sin embargo, otros picos también están disponibles en lugar de estos dos.

4.2 Balance analítico

La sensibilidad de la balanza es de $\pm 0,1$ mg.

4.3 Pequeña espátula en acero inoxidable

La pequeña espátula puede contener entre 1 mg y 100 mg de polvo.

4.4 Plato caliente

4.5 Vasos de precipitados o vasos de politetrafluoroetileno (PTFE)

4.6 Micropipetas

4.7 Frascos volumétricos

4.8 Mortero

5 Reactivos

5.1 **Ácido nítrico**, en solución acuosa con una fracción volumétrica del 50%.

5.2 **Agua**, agua destilada o conforme al grado 3 de la Norma ISO 3696:1987.

6 Soluciones de referencia

6.1 Soluciones de referencia para el elemento gadolinio

Tres soluciones de referencia, presentando concentraciones de Gd de 5 mg/l, 10 mg/l y 15 mg/l respectivamente, se utilizan para la calibración. Estas soluciones de referencia para el Gd¹⁾ son preparadas por disolución de un material de referencia en el agua especificada en el apartado 5.2.

6.2 Soluciones de referencia para el elemento uranio

Tres soluciones de referencia, presentando concentraciones de U de 50 mg/l, 70 mg/l y 100 mg/l respectivamente, se utilizan para la calibración. Estas soluciones de referencia para el U¹⁾ son preparadas por disolución de un material de referencia en el agua especificada en el apartado 5.2.

7 Preparación de la muestra

7.1 Preparación de las muestras para la evaluación de homogeneidad del Gd en una mezcla de combustible al gadolinio

Usando una pequeña espátula, se toman aleatoriamente al menos cinco muestras diferentes del polvo mezclado; a continuación, se disuelve cada una de las muestras en la solución de ácido nítrico del apartado 5.1. Se numera cada vaso individualmente. La concentración de U de las soluciones de muestra preparadas debería encontrarse en un rango comprendido entre 50 mg/l y 100 mg/l.

Para evaluar la homogeneidad de la distribución de Gd en un lote de pastillas de combustible al Gd, se toman al menos cinco muestras diferentes del lote y a continuación, se aplasta cada pastilla hasta obtener pequeños fragmentos como se describe en el apartado 7.2.

NOTA 1 Si se disuelven unos 2 mg de muestra de polvo en 20 ml de ácido nítrico, se obtendrá el rango de concentración de uranio requerido. Alternativamente, si se disuelven unos 100 mg de muestra y luego se diluyen añadiendo agua destilada con una pipeta, el rango de concentración requerido también se puede obtener.

7.2 Preparación de la muestra para determinar el contenido de Gd₂O₃ en las pastillas de combustible al Gd

Tras aplastar la pastilla de gadolinio con un mortero, se toma una pequeña muestra de fragmentos de pastilla de forma aleatoria y se disuelve en la solución de ácido nítrico. La concentración de U debería encontrarse en un rango comprendido entre 50 mg/l y 100 mg/l.

8 Calibración y análisis de las muestras

8.1 Calibración de la línea más intensa de Gd

Las tres soluciones de referencia al Gd del apartado 6.1 se utilizan para calibrar la línea más intensa de Gd. La intensidad de la línea se mide varias veces para establecer la curva de concentración-intensidad (curva de regresión) necesaria para determinar las concentraciones en Gd. Véase el capítulo A.1.

1) Un material de referencia certificado por el NIST (*National Institute of Standards Technology*, EE.UU.) es un ejemplo de producto adecuado disponible comercialmente. Esta información se proporciona para la conveniencia de los usuarios de este documento y no constituye una recomendación de este producto por parte de la ISO.

8.2 Calibración de la línea más intensa de U

Las tres soluciones de referencia al U del apartado 6.2 se utilizan para calibrar la línea más intensa de U. La intensidad de la línea se mide varias veces para establecer la curva de concentración-intensidad (curva de regresión) necesaria para determinar las concentraciones en U. Véase el capítulo A.2.

8.3 Evaluación de la homogeneidad del Gd en una mezcla de combustible al gadolinio

8.3.1 Estimación del contenido de Gd₂O₃

Se miden las concentraciones de los elementos Gd y U contenidos en las soluciones de muestra (al menos cinco soluciones distintas) que fueron preparadas de acuerdo con el apartado 7.2. Cada solución de muestra se mide de manera repetida seis veces y se hace la media con los seis valores obtenidos de Gd y U. A cada muestra de solución le corresponderá entonces una media para el Gd y otra para el U. Tras haber determinado todas las medias de concentración de Gd y de concentración de U, el contenido estimado en Gd₂O₃ para cada muestra se calcula con la siguiente fórmula:

$$w_{\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{est}} = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)(100) \left[\frac{(15,999\ 4 \times 3)}{157,25} + 2 \right] (\bar{\rho}_{\text{Gd}})}{(\bar{\rho}_{\text{Gd}} + \bar{\rho}_{\text{U}}) + (2)(15,999\ 4) \left(\frac{\bar{\rho}_{\text{Gd}}}{157,25} + \frac{\bar{\rho}_{\text{U}}}{238,03} \right)}$$

$$= \frac{(0,5)(100)(2,305\ 2 \bar{\rho}_{\text{Gd}})}{(\bar{\rho}_{\text{Gd}} + \bar{\rho}_{\text{U}}) + (2)(0,101\ 7 \bar{\rho}_{\text{Gd}} + 0,067\ 2 \bar{\rho}_{\text{U}})}$$

donde

$w_{\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{est}}$ es el contenido estimado en Gd₂O₃, fracción de masa (%) obtenida por Gd₂O₃/[(Gd,U)O₂];

157,25 es la masa atómica del gadolinio (Gd);

238,03 es la masa atómica del uranio (U);

15,9994 es la masa atómica del oxígeno (O);

$\bar{\rho}_{\text{Gd}}$ es la concentración media de Gd expresada en mg/l, redondeada hasta dos decimales;

$\bar{\rho}_{\text{U}}$ es la concentración media de U expresada en mg/l, redondeada hasta dos decimales.

Si se han preparado y medido cinco soluciones de muestra, se obtendrán con este procedimiento cinco valores estimados de concentración Gd₂O₃.

NOTA El contenido estimado de Gd₂O₃ representa el contenido más probable de la pastilla de Gd que se espera fabricar a partir de la mezcla de polvo. Como regla general, tras haber sinterizado la mezcla de polvo, la relación O/M de la pastilla de Gd fabricada será de 2 o muy cercana a 2. Por lo tanto, el contenido real en Gd₂O₃ de la pastilla será muy cercano al contenido estimado.

8.3.2 Evaluación de la homogeneidad de distribución de Gd

Se evalúa la homogeneidad de distribución del Gd en una mezcla de polvo aplicando una metodología estadística a los contenidos estimados en Gd₂O₃, obtenidos en el apartado 8.3.1. La media y la desviación estándar calculados a partir de al menos cinco valores estimados del contenido de Gd₂O₃ se utilizarán para la evaluación.

EJEMPLO Si la especificación de homogeneidad del polvo mezclado requiere que una desviación estándar del contenido estimado de Gd₂O₃ de los cinco polvos mezclados, tomados aleatoriamente, debe corresponder a 1% relativo de la media de los cinco valores, y si la media y la desviación estándar de los cinco valores estimados de contenido de Gd₂O₃ son del 6,03% y 0,04% respectivamente, se puede concluir que la mezcla de polvo cumple con la especificación de homogeneidad, ya que todas las desigualdades relacionadas son correctas, es decir $6,03 - (6,03 \times 0,01) < 6,03 - 0,04$ y $6,03 + 0,04 < 6,03 + (6,03 \times 0,01)$.

NOTA La metodología estadística y las limitaciones dependerán de la política de garantía de calidad y de los objetivos fijados por la organización. Para más amplia información sobre los métodos estadísticos aplicables, que no sean el ejemplo de evaluación anterior, véase la Norma ISO 3951-4.

8.4 Determinación del contenido de Gd₂O₃ en una pastilla de combustible al gadolinio

8.4.1 Contenido preliminar de Gd₂O₃

Se miden de manera repetida seis veces las concentraciones de Gd y U de la solución muestra preparada según se indica en el apartado 7.2, y se calcula la concentración media de Gd y U respectivamente. El contenido preliminar de Gd₂O₃ se calcula con la siguiente fórmula:

$$w_{\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{pre}} = \frac{(100)(157,25 \times 2 + 15,999\ 4 \times 3)(Z)}{2(1 - Z)(238,03 + 15,999\ 4 \times 2) + (157,25 \times 2 + 15,999\ 4 \times 3)(Z)}$$

$$Z = \frac{\left(\frac{\bar{\rho}_{\text{Gd}}}{157,25}\right)}{\left(\frac{\bar{\rho}_{\text{Gd}}}{157,25} + \frac{\bar{\rho}_{\text{U}}}{238,03}\right)}$$

donde

$w_{\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{pre}}$ es el contenido preliminar de Gd₂O₃, expresado en % de fracción de masa;

$\bar{\rho}_{\text{Gd}}$ es la concentración media de Gd expresada en mg/l, redondeada hasta dos decimales;

$\bar{\rho}_{\text{U}}$ es la concentración media de U expresada en mg/l, redondeada hasta dos decimales.

NOTA El contenido preliminar de Gd₂O₃ representa un valor provisional previo a la obtención del contenido final de Gd₂O₃ de la pastilla. Desde el punto de vista de la estequiometría de la pastilla de Gd, este valor de contenido preliminar de Gd₂O₃ no es teóricamente completo.

8.4.2 Relación O/M de la pastilla al Gd

La relación O/M (B) de la pastilla se determina con la siguiente fórmula:

$$B = 2 - \frac{(m_2 - m_1)}{(m_2)(0,0592) + (m_1)(w_{\text{Gd}_2\text{O}_3,\text{pre}})(0,0264)(0,01)}$$

donde

- B es la fracción O/M, redondeado hasta al menos dos decimales;
- m_1 es la masa de la muestra antes de que la muestra alcance el equilibrio, expresada en gramos, redondeada hasta cuatro decimales;
- m_2 es la masa de la muestra después de que la muestra alcance el equilibrio, expresada en gramos, redondeada hasta cuatro decimales;
- $w_{\text{Gd}_2\text{O}_3,\text{pre}}$ es el contenido preliminar de Gd_2O_3 (fracción de masa de Gd_2O_3 expresado en %) obtenido en el apartado 8.4.1.

NOTA 1 La fórmula anterior se utiliza para determinar la relación O/M con un método de equilibrio atmosférico. Para aplicar este método, se somete la pastilla de Gd a un proceso de oxidación-reducción a $900 \text{ °C} \pm 20 \text{ °C}$ durante 4 h bajo una mezcla de gas de argón (o nitrógeno) con una fracción volumétrica del 96% e hidrógeno con una fracción volumétrica del 4%; la mezcla de gas contiene también una pequeña fracción volumétrica de vapor de agua. Las masas de la pastilla de Gd antes y después del equilibrio por oxidación-reducción y el valor del contenido de Gd_2O_3 se utilizan para determinar la relación O/M. Véase la Norma ASTM C1430-07 [4].

NOTA 2 El desarrollo de las fórmulas para las relaciones O/M y O/U de una pastilla al Gd se puede consultar en el anexo B.

8.4.3 Cantidad final de Gd_2O_3

El contenido de Gd_2O_3 de la pastilla muestra se determina finalmente mediante la fórmula:

$$w_{\text{Gd}_2\text{O}_3,\text{fin}} = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)(100) \left[\frac{(15,999\ 4 \times 3)}{157,25} + 2 \right] (\bar{\rho}_{\text{Gd}})}{(\bar{\rho}_{\text{Gd}} + \bar{\rho}_{\text{U}}) + (B)(15,999\ 4) \left(\frac{\bar{\rho}_{\text{Gd}}}{157,25} + \frac{\bar{\rho}_{\text{U}}}{238,03} \right)}$$

$$= \frac{(0,5)(100)(2,305\ 2 \bar{\rho}_{\text{Gd}})}{(\bar{\rho}_{\text{Gd}} + \bar{\rho}_{\text{U}}) + (B)(0,101\ 7 \bar{\rho}_{\text{Gd}} + 0,067\ 2 \bar{\rho}_{\text{U}})}$$

donde

- $w_{\text{Gd}_2\text{O}_3,\text{fin}}$ es el contenido final de Gd_2O_3 expresado en %; es decir la fracción de masa de Gd_2O_3 (%) obtenida por $\text{Gd}_2\text{O}_3/(\text{Gd,U})\text{O}_2$;
- $\bar{\rho}_{\text{Gd}}$ es la concentración media de Gd obtenida en el apartado 8.4.1;
- $\bar{\rho}_{\text{U}}$ es la concentración media de U obtenida en el apartado 8.4.1;
- B es la relación O/M obtenida en el apartado 8.4.2.

Aunque se sustituya el valor nominal de la relación O/M en la fórmula anterior con el fin de determinar el contenido de Gd_2O_3 , en lugar de la relación O/M (B) que fue medida en el apartado 8.4.2, los resultados serán prácticamente idénticos. Por lo tanto, la utilización del valor nominal de la relación O/M se puede admitir. En ese caso, la fórmula será la misma que la introducida en el apartado 8.3.1 para obtener el contenido estimado de Gd_2O_3 .

9 Precisión

La posible incertidumbre relativa a la determinación del contenido de Gd_2O_3 utilizando el método descrito en esta norma internacional, excluyendo la incertidumbre sistemática como la incertidumbre de calibración, es de aproximadamente 0,2% (incertidumbre absoluta del 0,012%) para un contenido nominal de Gd_2O_3 del 6%.

Para más información sobre la determinación de la precisión del contenido de Gd_2O_3 utilizando la metodología de esta norma internacional, véase el anexo C.

10 Informe de ensayo

El informe de ensayo debe incluir como mínimo la siguiente información:

- a) la identificación de la muestra, es decir el número de lote del polvo o de la pastilla, etc.;
- b) la referencia del método utilizado;
- c) los resultados de las mediciones y sus unidades;
- d) cualquier característica inhabitual observada durante las mediciones;
- e) las operaciones no incluidas en esta norma internacional.

Anexo A (Informativo)

Calibración e incertidumbres de medición de Gd y U

A.1 Calibración de la línea de intensidad de Gd y cuadrado medio residual

Tabla A.1 – Intensidad de la línea de Gd contra concentración de solución de Gd de referencia

Mediciones	Intensidad medida solución a 5 mg/l	Intensidad medida solución a 10 mg/l	Intensidad medida solución a 15 mg/l
1ª medición	572 478,511	1 127 995,396	1 682 373,714
2ª medición	568 482,882	1 118 771,581	1 692 754,967
3ª medición	567 587,661	1 124 687,706	1 678 890,058
4ª medición	573 010,558	1 119 946,173	1 674 248,737
5ª medición	567 155,019	1 114 052,914	1 685 414,131
6ª medición	568 116,061	1 131 790,625	1 688 138,089
Valor medio	569 471,782	1 122 874,065	1 683 636,616
Desviación estándar	2 580,558	6 515,181	6 615,467

Utilizando el método de mínimos cuadrados, la ecuación de la curva de regresión de la intensidad de línea de Gd contra la concentración se puede obtener de la siguiente manera:

$$\rho_{Gd} = a + bI_{Gd} = -0,1 + 8,975 \times 10^{-6} I_{Gd}$$

donde

I_{Gd} es la línea de intensidad de Gd en unidades genéricas;

ρ_{Gd} es la concentración de Gd de la solución en mg/l;

a y b son los coeficientes de la curva de regresión ($a = -0,100$ y $b = 8,975 \times 10^{-6}$).

El cuadrado medio residual y la desviación estándar de regresión se calcula de la siguiente manera:

$$(\sigma_{Gd})^2 = \{\sum(\rho_{Gd i} - a - bI_{Gd i})^2\}/(n - 2), (n \text{ vale } 3 \text{ y } \sum \text{ es la suma para } i = 1 \text{ a } 3.)$$

$$= 0,000 728 \text{ (cuadrado medio residual)}$$

$$\therefore \sigma_{Gd} = 0,027 \text{ (mg/l) (desviación estándar de regresión)}$$

A.2 Calibración de la línea de intensidad de U y cuadrado medio residual

Tabla A.2 – Intensidad de la línea de U contra concentración de solución de U de referencia

Medidas	Intensidad medida solución a 50 mg/l	Intensidad medida solución a 70 mg/l	Intensidad medida solución a 100 mg/l
1ª medición	53 409,807	73 762,528	107 245,053
2ª medición	53 509,371	73 878,279	107 085,192
3ª medición	53 300,306	73 633,468	108 205,616
4ª medición	52 518,142	73 598,608	107 540,834
5ª medición	53 102,651	74 037,009	107 383,643
6ª medición	53 208,716	74 061,585	107 607,147
Valor medio	53 174,832	73 828,580	107 511,248
Desviación estándar	352,271	197,747	390,098

Utilizando el método de mínimos cuadrados, la ecuación de la curva de regresión de la intensidad de línea de U contra la concentración se puede obtener de la siguiente manera:

$$\rho_U = a + bI_U = 1,627 + 9,173 \times 10^{-4} I_U$$

donde

I_U es la línea de intensidad de U en unidades genéricas;

ρ_U es la concentración de U de la solución en mg/l;

a y b son los coeficientes de la curva de regresión ($a = 1,627$ y $b = 9,173 \times 10^{-4}$).

El cuadrado medio residual y la desviación estándar de regresión se calcula de la siguiente manera:

$$(\sigma_U)^2 = \{\sum(\rho_{U_i} - a - bI_{U_i})^2\}/(n - 2), \text{ (n vale 3 y } \sum \text{ es la suma para } i = 1 \text{ a } 3.)$$

$$= 0,647\ 036 \text{ (cuadrado medio residual)}$$

$$\therefore \sigma_U = 0,804 \text{ (mg/l) (desviación estándar de regresión)}$$

NOTA 1 Si sólo una de las tres soluciones de referencia se utiliza para calibrar la línea de intensidad de Gd, la desviación estándar de regresión σ_{Gd} (0,027 mg/l) puede ser considerada simplemente como la incertidumbre de calibración de la línea de intensidad de Gd. De manera similar, la desviación estándar de regresión σ_U (0,804 mg/l) también puede ser considerada como la incertidumbre de calibración de la línea de intensidad de U.

NOTA 2 Las incertidumbres de calibración de esta norma internacional se deben principalmente a errores aleatorios de los instrumentos de medida y a los errores de pipeteo que pudieran surgir durante la fabricación de las soluciones de referencia a partir de materiales de referencia certificados.

A.3 Incertidumbres de medición de las concentraciones de Gd y de U

Una vez calculado el coeficiente de correlación entre a y b , así como las incertidumbres de regresión de los coeficientes a y b , se aplican las reglas de propagación de error a la ecuación $\rho_{Gd} = -0,1 + 8,975 \times 10^{-6} I_{Gd}$ y $\rho_U = 1,627 + 9,173 \times 10^{-4} I_U$ para obtener las incertidumbres combinadas de las medidas de concentración de Gd y de U. Las incertidumbres combinadas así obtenidas pueden verse en las tablas A.3 y A.4.

Tabla A.3 – Incertidumbre de medición de la concentración de Gd

Concentración prevista de Gd en la solución de referencia mg/l	Incertidumbre de calibración mg/l	Incertidumbre aleatoria mg/l	Incertidumbre combinada mg/l
5	0,024 3	0,009 5	0,026 1
10	0,014 6	0,023 9	0,028 0
15	0,023 7	0,024 3	0,033 9

Tabla A.4 – Incertidumbre de medición de la concentración de U

Concentración prevista de U en la solución de referencia mg/l	Incertidumbre de calibración mg/l	Incertidumbre aleatoria mg/l	Incertidumbre combinada mg/l
50	0,696 0	0,131 9	0,708 4
70	0,473 2	0,074 1	0,478 9
100	0,765 5	0,146 1	0,779 3

NOTA Al calcular las incertidumbres de medición anteriores, las incertidumbres de los materiales de referencia certificados utilizados para fabricar las soluciones de referencia se descartan, porque son muy pequeñas.

Anexo B (informativo)

Desarrollo de las fórmulas de las relaciones O/M y O/U

B.1 Desarrollo de la fórmula de la relación O/M

Basado en la estequiometría de la pastilla de Gd sinterizada, se pueden establecer simultáneamente las dos siguientes fórmulas (B.1) y (B.2). Según estas ecuaciones, la fórmula para la relación O/M (B) se desarrolla de la siguiente manera:

$$m_1 = (m_U + m_{Gd}) + \{(m_U/238,03) + (m_{Gd}/157,25)\} (B) (15,999\ 4) \quad (B.1)$$

$$m_2 = (m_U + m_{Gd}) + \{(m_U/238,03) + (m_{Gd}/157,25)\} (2) (15,999\ 4) \quad (B.2)$$

donde

m_1 es la masa de la muestra de pastilla de Gd antes del equilibrio, en gramos;

m_2 es la masa de la muestra de pastilla de Gd después del equilibrio, en gramos;

m_U es la cantidad de uranio contenida en la muestra, en gramos;

m_{Gd} es la cantidad de gadolinio contenida en la muestra, en gramos;

238,03 es la masa atómica del uranio;

157,25 es la masa atómica del gadolinio;

15,999 4 es la masa atómica del oxígeno;

B es la fracción O/M de la pastilla de Gd antes de alcanzar el equilibrio;

$$m_2 - m_1 = \{(m_U/238,03) + (m_{Gd}/157,25)\} (2) (15,999\ 4)$$

$$- \{(m_U/238,03) + (m_{Gd}/157,25)\} (B) (15,999\ 4)$$

$$\therefore B = 2 - (m_2 - m_1) / [\{(m_U/238,03) + (m_{Gd}/157,25)\} (15,999\ 4)]$$

$$= 2 - (m_2 - m_1) / \{0,067\ 2 (m_U) + 0,101\ 7 (m_{Gd})\}$$

$$m_{Gd} = \{(314,5)/(362,498\ 2)\} (w_{Gd_2O_3}) (0,01) (m_1) = 0,008\ 676 (w_{Gd_2O_3}) (m_1)$$

$w_{Gd_2O_3}$ = la fracción de masa de Gd_2O_3 (%), obtenida por $Gd_2O_3/(Gd,U)O_2$ antes del equilibrio

$$m_2 = \{1 + (2 \times 15,999\ 4)/(238,03)\} (m_U) + \{1 + (2 \times 15,999\ 4)/(157,25)\} (m_{Gd})$$

$$\therefore m_U = 0,881\ 5 m_2 - 0,920\ 42 (0,01) (w_{Gd_2O_3}) (m_1)$$

$$\therefore B = 2 - (m_2 - m_1) / \{(0,059\ 2)(m_2) + (0,026\ 4) (w_{Gd_2O_3}) (m_1)\} \times 0,01$$

B.2 Desarrollo de la fórmula de la relación O/U

Si la relación O/U se define como el cociente entre el número de átomos de oxígeno y de átomos de uranio de una pastilla de combustible al Gd, la fórmula de la relación O/U, D , se desarrolla de la siguiente manera:

$$N_{\text{oxígeno}} = \{m_1 - (m_U + m_{\text{Gd}})\} / (15,999\ 4)$$

$$= m_1 \{0,062\ 5 + (0,003\ 301) (0,01) (w_{\text{Gd}_2\text{O}_3})\} - m_2 (0,055\ 10)$$

$$N_{\text{uranio}} = \{(0,881\ 50) (m_2) - (0,920\ 42) (0,01) (w_{\text{Gd}_2\text{O}_3}) (m_1)\} / (238,03)$$

$$\therefore D = [\{(0,062\ 5) + (0,003\ 301) (0,01) (w_{\text{Gd}_2\text{O}_3})\} (m_1) - (0,055\ 10) (m_2)] / \{(0,003\ 703) (m_2) - (0,003\ 867) \times (0,01) (w_{\text{Gd}_2\text{O}_3}) (m_1)\}$$

donde

$N_{\text{oxígeno}}$ es el número de átomos de oxígeno contenidos en una pastilla de combustible al Gd;

N_{uranio} es el número de átomos de uranio contenidos en una pastilla de combustible al Gd;

D es la relación O/U.

Anexo C (Informativo)

Evaluación de la medición de precisión de Gd₂O₃

C.1 Experimento para evaluar la precisión de medición de Gd₂O₃

Se utilizó en un experimento una pastilla de óxido de gadolinio conteniendo un valor nominal de Gd₂O₃ del 6% (fracción de masa) para evaluar la precisión de medición del contenido de Gd₂O₃ determinado a través de las mediciones de los elementos de Gd y de U. Se tomó una pequeña cantidad de muestra a partir de esa pastilla aplastada y se disolvió la muestra en una solución de ácido nítrico con una fracción volumétrica del 50%. Después, se midieron respectivamente 6 veces la concentración de Gd y la concentración U de la solución con el método ICP-AES. Los datos obtenidos a partir de este experimento se presentan en la tabla C.1.

Tabla C.1 – Mediciones obtenidas del experimento para la evaluación de precisión

Medidas	Concentración de Gd ρ_{Gd} , mg/l	Concentración de U ρ_U , mg/l
1ª medición	5,32	85,74
2ª medición	5,38	85,46
3ª medición	5,33	85,49
4ª medición	5,36	85,52
5ª medición	5,36	85,55
6ª medición	5,37	85,41
Valor medio	5,353	85,528
Desviación estándar	0,023	0,14

A partir de los dos valores medios, es decir, del valor medio de concentración de Gd de 5,353 mg/l y del valor medio de concentración de U de 85,528 mg/l, se determinó el contenido de Gd₂O₃ de la pastilla muestra al 5,963% (fracción de masa). Para determinar el contenido de Gd₂O₃, se utilizó el valor nominal de 2 para la relación O/M (B). A partir de los precedentes datos, se puede concluir que, dado que se ha utilizado la media de los 6 valores de medida, la desviación estándar de la concentración media de Gd es de $0,023/(6)^{1/2} = 0,00094$ (mg/l). De forma similar, la desviación estándar de la concentración media de U es de $0,114/(6)^{1/2} = 0,046$ (mg/l).

C.2 Cálculo de la incertidumbre combinada utilizando las reglas de propagación de errores

Se asumió que las mediciones de concentraciones de Gd y U y la determinación de la relación O/M son independientes entre sí. También se asumió que la incertidumbre del cálculo de la relación O/M es de 0,01 para la conveniencia del cálculo. Estrictamente hablando, desde la ecuación utilizada para obtener la relación O/M en el apartado 8.4.2, la determinación de la relación O/M depende de las mediciones de concentraciones de Gd y U. Sin embargo, dado que el grado de incertidumbre de la determinación de la relación O/M no excede 0,01 en ningún caso empíricamente, tales suposiciones serán conservadoras al evaluar el grado de incertidumbre combinada. Así se simplificará el cálculo de la incertidumbre combinada. Con estas condiciones, el cálculo de la incertidumbre combinada se realiza de la siguiente manera:

$$u_c^2 = (\partial C / \partial \bar{\rho}_{Gd})^2 u_{Gd}^2 + (\partial C / \partial \bar{\rho}_U)^2 u_U^2 + (\partial C / \partial B)^2 u_{O/M}^2 \quad (C.1)$$

donde C representa la ecuación para obtener el contenido final de Gd₂O₃ (w_{Gd2O3}) del apartado 8.4.3.

$$\partial C / \partial \bar{\rho}_{Gd} = [\{115,26 \bar{\rho}_{Gd} + \bar{\rho}_U + B(0,1017 \bar{\rho}_{Gd} + 0,0672 \bar{\rho}_U)\} + 115,26 \bar{\rho}_{Gd} (1 + 0,1017 B)] /$$

$$\{\bar{\rho}_{Gd} + \bar{\rho}_U + B(0,1017 \bar{\rho}_{Gd} + 0,0672 \bar{\rho}_U)\}^2$$

$$\partial C / \partial \bar{\rho}_U = (115,26 \bar{\rho}_{Gd})(1 + 0,1017 B) / \{\bar{\rho}_{Gd} + \bar{\rho}_U + B(0,1017 \bar{\rho}_{Gd} + 0,0672 \bar{\rho}_U)\}^2$$

$$\partial C / \partial B = (115,26 \bar{\rho}_{Gd})(0,1017 \bar{\rho}_{Gd} + 0,0672 \bar{\rho}_U) / \{\bar{\rho}_{Gd} + \bar{\rho}_U + B(0,1017 \bar{\rho}_{Gd} + 0,0672 \bar{\rho}_U)\}^2$$

u_c es la incertidumbre combinada;

u_{Gd} es 0,009 4 (medición de incertidumbre de la concentración de Gd media obtenida en el capítulo C.1);

u_U es 0,046 (medición de incertidumbre de la concentración de U media obtenida en el capítulo C.1);

$u_{O/M}$ es 0,01 (determinación de la incertidumbre de la relación O/M asumida en el capítulo C.1)

$$\bar{\rho}_{Gd} = 5,353; \bar{\rho}_U = 85,528; B = 2$$

(Estos valores provienen de la ecuación C.1)

$$u_c^2 = (1,183)^2(0,0094)^2 + (0,065)^2(0,046)^2 + (0,363)^2(0,01)^2 \quad (C.2)$$

$$= 0,000124 + 0,00000894 + 0,0000132$$

$$= 0,000146$$

☐ La incertidumbre combinada, u_c , es una incertidumbre absoluta de 0,012% como la desviación estándar.

En conclusión, la medición de precisión del contenido de Gd₂O₃, excluyendo la incertidumbre sistemática como la incertidumbre de calibración, corresponde a una incertidumbre absoluta de alrededor 0,012% (incertidumbre relativa del 0,2%) con un contenido nominal de Gd₂O₃ del 6%.

NOTA Basándose en las Fórmulas (C.1) y (C.2), el factor que más contribuye a la precisión de la determinación del contenido de Gd_2O_3 según esta norma internacional es la medición de la incertidumbre de la concentración de Gd en la solución de ácido nítrico.

C.3 Mediciones de pastillas muestras con contenidos nominales de Gd_2O_3 del 4% y del 8%

Tabla C.2 – Mediciones para una pastilla muestra con un contenido nominal de Gd_2O_3 del 4%

Mediciones	Concentración de Gd	Concentración de U
	ρ_{Gd} , mg/l	ρ_U , mg/l
1ª medición	3,83	94,09
2ª medición	3,82	93,78
3ª medición	3,84	93,70
4ª medición	3,81	92,00
5ª medición	3,83	93,67
6ª medición	3,80	93,47
Valor medio	3,822	93,452
Desviación estándar	0,015	0,739

A partir de los valores de la tabla C.2, el contenido de Gd_2O_3 de la pastilla muestra se determinó al 3,983% (fracción de masa). El valor nominal de 2 se utilizó para la relación O/M (B).

Tabla C.3 – Mediciones para una pastilla muestra con un contenido nominal de Gd_2O_3 del 8%

Mediciones	Concentración de Gd	Concentración de U
	ρ_{Gd} , mg/l	ρ_U , mg/l
1ª medición	7,35	83,91
2ª medición	7,38	84,20
3ª medición	7,33	83,54
4ª medición	7,34	83,85
5ª medición	7,28	83,11
6ª medición	7,23	83,21
Valor medio	7,318	83,637
Desviación estándar	0,054	0,426

A partir de los valores de la tabla C.3, el contenido de Gd_2O_3 de la pastilla muestra se determinó al 8,135% (fracción de masa). El valor nominal de 2 se utilizó para la relación O/M (B).

Bibliografía

- [1] ISO 16796:2004, *Nuclear energy. Determination of Gd₂O₃ content in gadolinium fuel blends and gadolinium fuel pellets by atomic emission spectrometry using an inductively coupled plasma source ICP-AES.*
- [2] ISO 3696:1987, *Water for analytical laboratory use. Specification and test methods.*
- [3] ISO 3951-4:2011, *Sampling procedures for inspection by variables. Part 4: Procedures for assessment of declared quality levels.*
- [4] ASTM C1430-07, *Standard Test Method for Determination of Uranium, Oxygen to Uranium (O/U), and Oxygen to Metal (O/M) in Sintered Uranium Dioxide and Gadolinia-Uranium Dioxide Pellets by Atmospheric Equilibration.*

Para información relacionada con el desarrollo de las normas contacte con:

Asociación Española de Normalización
Génova, 6
28004 MADRID-España
Tel.: 915 294 900
info@une.org
www.une.org

Para información relacionada con la venta y distribución de las normas contacte con:

AENOR INTERNACIONAL S.A.U.
Tel.: 914 326 000
normas@aenor.com
www.aenor.com



organismo de normalización español en:

