

NORME
INTERNATIONALE

ISO
9005

Première édition
1994-10-15

**Poudre et pastilles frittées de dioxyde
d'uranium — Détermination du rapport
atomique oxygène/uranium — Méthode
ampérométrique**
(standards.iteh.ai)

*Uranium dioxide powder and sintered pellets — Determination of
oxygen/uranium atomic ratio — Amperometric method*
[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d51097f7-46a0-4d29-a4c4-
eba0e0350d91/iso-9005-1994](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d51097f7-46a0-4d29-a4c4-eba0e0350d91/iso-9005-1994)



Numéro de référence
ISO 9005:1994(F)

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 9005 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 85, *Énergie nucléaire*, sous-comité SC 5, *Technologie du combustible nucléaire*.

L'annexe A de la présente Norme internationale est donnée uniquement à titre d'information.

© ISO 1994

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Poudre et pastilles frittées de dioxyde d'uranium — Détermination du rapport atomique oxygène/uranium — Méthode ampérométrique

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode d'analyse visant à déterminer le rapport oxygène/uranium dans la poudre et les pastilles frittées de dioxyde d'uranium. Elle s'applique à des échantillons de poudre et de pastilles de dioxyde d'uranium hyperstoechiométrique. La présence d'agents réducteurs ou d'additifs organiques non décomposés rend la méthode inopérante. La valeur limite de détection de la variation de la stoechiométrie est de 2,002 pour la poudre de dioxyde d'uranium et 2,000 2 pour les pastilles frittées.

2 Principe

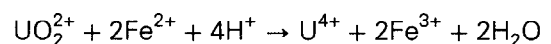
2.1 L'échantillon est dissous dans de l'acide orthophosphorique en formant de l'uranium(VI) proportionnellement à l'oxygène hyperstoechiométrique présent. La teneur en uranium(VI) dans la solution est déterminée par titrage à l'aide d'une solution préalablement étalonnée de sulfate d'ammonium et de fer(II) hexahydraté dans de l'acide orthophosphorique. Le point final du titrage est déterminé par ampérométrie à l'aide d'une paire d'électrodes de platine polarisées. Le rapport oxygène/uranium est calculé à partir de la teneur en uranium(VI).

2.2 Une fraction de l'échantillon d'environ 1 g est dissoute dans de l'acide orthophosphorique. La dissolution a lieu dans une atmosphère d'azote ou de dioxyde de carbone si l'on analyse des matériaux frittés. Quand on analyse des matériaux extrêmement frittés, la dissolution a lieu à une température supé-

rieure dans de l'acide phosphorique purifié dont on a partiellement retiré l'eau.

La solution une fois refroidie est titrée à l'aide d'une solution d'acide orthophosphorique et de sulfate d'ammonium et de fer(II) hexahydraté, préalablement étalonnée au dichromate de potassium. Le point final du titrage est détecté par l'augmentation soudaine d'un courant entre deux électrodes de platine polarisées lorsqu'on dépasse une certaine quantité de solution de sulfate d'ammonium et de fer(II) hexahydraté.

3 Réactions



4 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau déminéralisée.

4.1 Acide orthophosphorique, ρ 1,75 g/ml.

4.2 Acide orthophosphorique purifié

Ajouter 1 500 ml d'acide orthophosphorique (4.1) à 40 ml d'acide nitrique (ρ 1,42 g/ml) dans un récipient cylindrique en quartz et porter progressivement la température à 275 °C. Maintenir cette température pendant 45 min tout en faisant passer dans la solution un léger courant d'azote ou de dioxyde de carbone. Après retour à la température ambiante, conserver le liquide dans une bouteille en verre.

4.3 Sulfate d'ammonium et de fer(II) hexahydraté, solution à 0,05 mol/l environ.

Porter 1 000 ml d'acide orthophosphorique (4.1) à une température de 60 °C à 70 °C dans un récipient en verre. Ajouter 20 g de sulfate d'ammonium et de fer(II) hexahydraté $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ et remuer jusqu'à dissolution. Refroidir et conserver la solution dans une atmosphère d'azote ou de dioxyde de carbone.

Étalonner cette solution au dichromate de potassium selon la méthode classique pour chaque lot d'échantillons. Calculer la molarité de la solution de fer(II).

4.4 Oxyde naturel d'uranium (U_3O_8), solution étalon à 0,01 mol/l.

Dissoudre 0,842 1 g d' U_3O_8 pur dans de l'acide orthophosphorique purifié (4.2) dans une atmosphère d'azote ou de dioxyde de carbone, en chauffant si nécessaire. Refroidir et diluer à 100 ml avec de l'acide orthophosphorique purifié.

NOTES

1 Cette solution contiendra 0,02 mol/l d' UO_2^{2+} .

2 Pour garantir la stoechiométrie de l' U_3O_8 , il est recommandé de chauffer immédiatement avant l'usage.

4.5 Azote ou dioxyde de carbone, contenant moins de 20 ppm (V/V) d'oxygène.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Appareil de dissolution inerte, de type A (voir figure 1).

5.2 Appareil de dissolution inerte, de type B (voir figure 2).

5.3 Paire d'électrodes (voir figure 3)

Hors utilisation, conserver les électrodes dans une solution de titrage dont le titrage est déterminé (voir 7.4.2).

Il convient de nettoyer les électrodes de temps en temps en procédant comme suit. Plonger la platine dans de l'acide nitrique concentré bouillant, contenant 10 g/l à 20 g/l de dichromate de potassium pendant 5 min, rincer à l'eau déminéralisée, puis le plonger dans une solution de sulfate de fer(II) à 1 mol/l pendant 30 s à 60 s, et rincer à nouveau à l'eau déminéralisée.

5.4 Circuit de titrage biampérométrique (voir figure 4).

5.5 Burette à piston, d'une capacité de 5 ml ou 1 ml, pouvant donner des indications à 0,001 ml et dotée d'une extrémité capillaire pour plonger dans la solution de titrage.

5.6 Bloc de chauffage à thermostat ou enveloppe isolante.

6 Préparation de l'échantillon pour essai

6.1 Poudre de dioxyde d'uranium

L'échantillon de laboratoire est analysé sans autre préparation.

6.2 Pastilles frittées de dioxyde d'uranium

Broyer l'échantillon de laboratoire dans un mortier à percussion et le faire passer au travers des tamis d'ouverture de maille de 250 μm et 150 μm jusqu'à ce qu'environ 2 g de l'échantillon aient passé au travers du tamis de 250 μm et aient été retenus par le tamis de 150 μm . Cette fraction à 150 μm à 250 μm sert d'échantillon pour essai.

NOTES

3 Une oxydation significative pourrait sanctionner une mouture trop fine de l'échantillon pour essai.

4 On peut utiliser des pastilles entières ou des fragments importants mais les temps de dissolution en seront prolongés d'autant.

5 Le broyage des pastilles frittées présente un risque important de réoxydation. Il convient d'effectuer le broyage de l'échantillon dans une atmosphère inerte pour obtenir une exactitude maximale.

Dimensions en millimètres

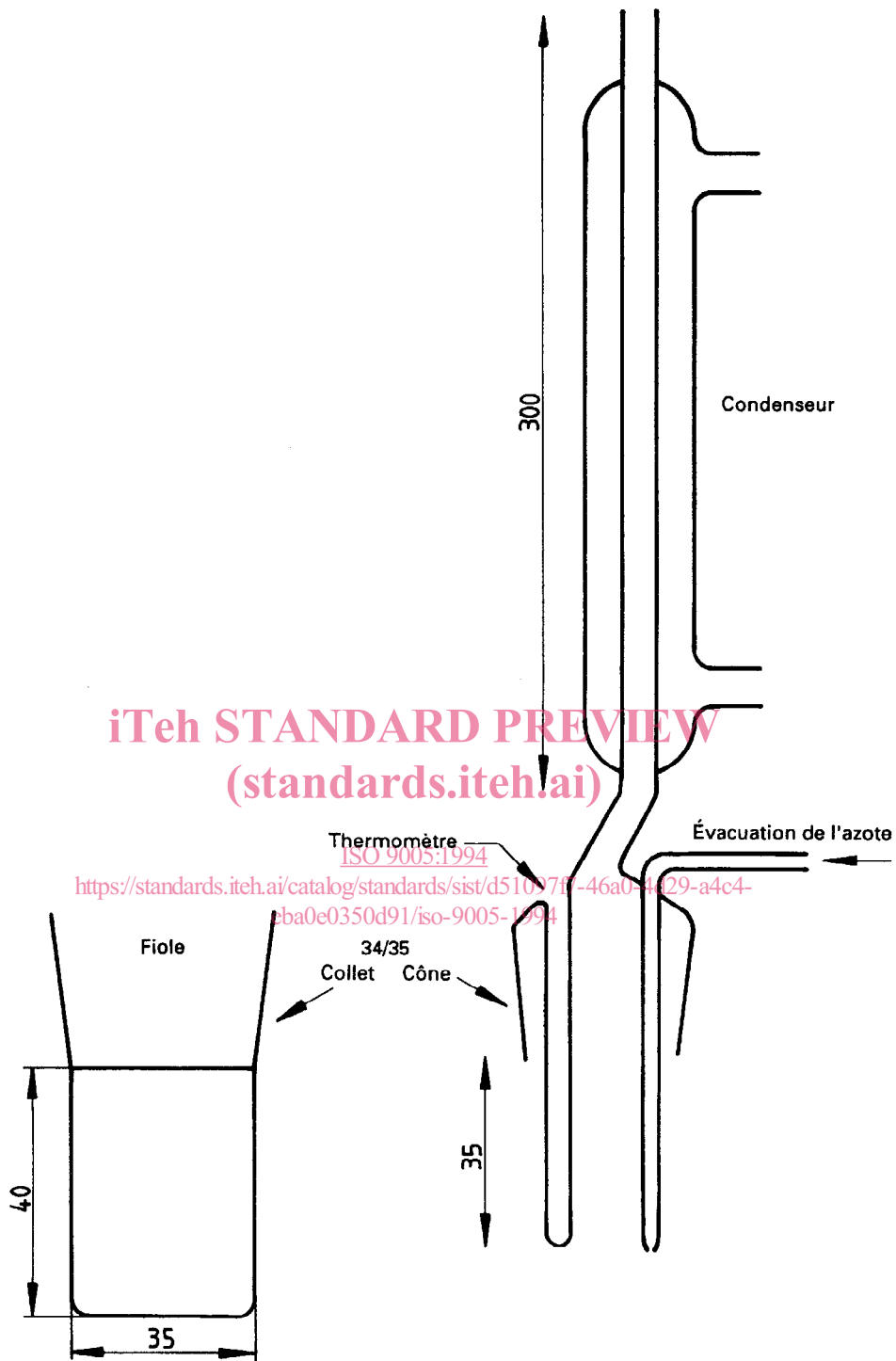
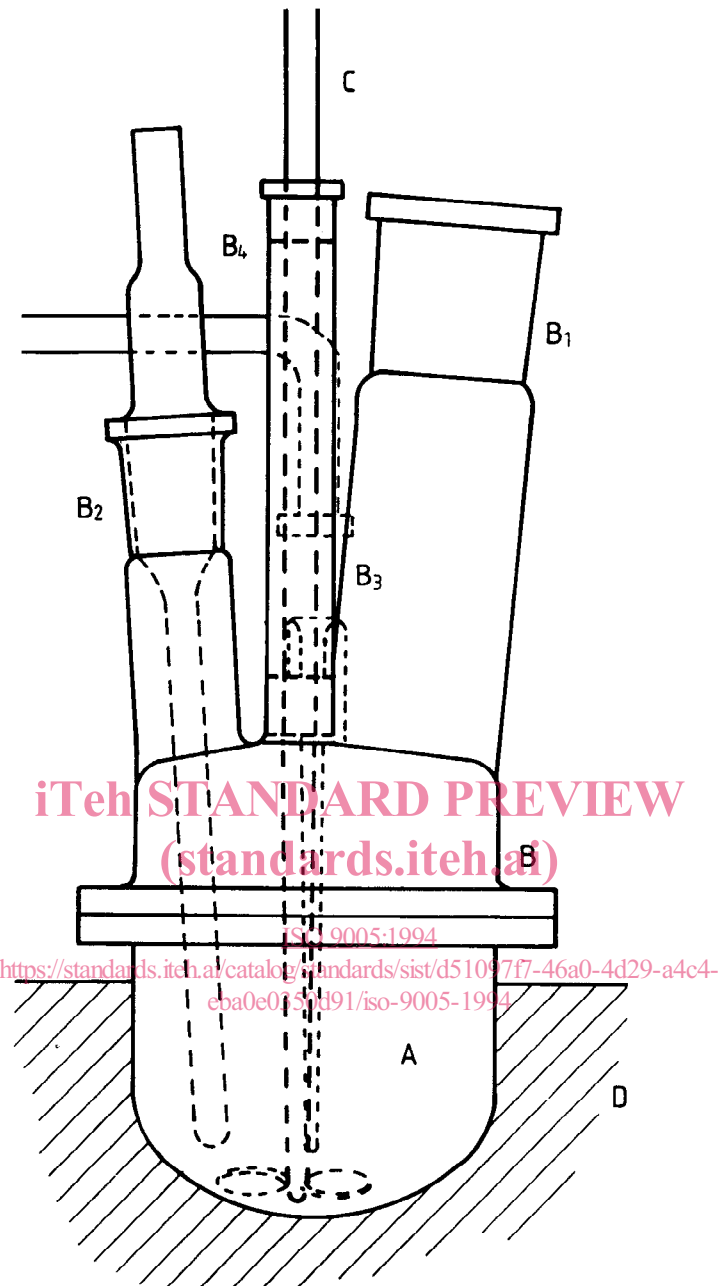


Figure 1 — Appareil de dissolution de type A



Légende

- | | | | |
|----------------|---|----------------|--|
| A | Réceptif de dissolution en quartz, \varnothing 50 mm, à collerette dépolie | B ₃ | Goulot 7/16 pour l'insertion d'un purgeur d'azote |
| B | Couvercle en pyrex à collerette dépolie doté de 4 goulots B ₁ à B ₄ : | B ₄ | Tube central, \varnothing intérieur 8 mm, pour l'introduction de l'agitateur et comportant deux supports en polytétrafluoroéthylène (PTFE) |
| B ₁ | Goulot 24/29 pour l'introduction de la prise d'essai | C | Agitateur à quartz: longueur totale des pales de 25 mm tournant à une fréquence de rotation constante de 900 tr/min |
| B ₂ | Goulot 14/23 pour l'introduction d'un thermocouple | D | Enveloppe chauffante électrique alimentée par un régulateur de température associé au thermocouple se trouvant dans le goulot B ₂ |

Figure 2 — Appareil de dissolution de type B

Dimensions en millimètres

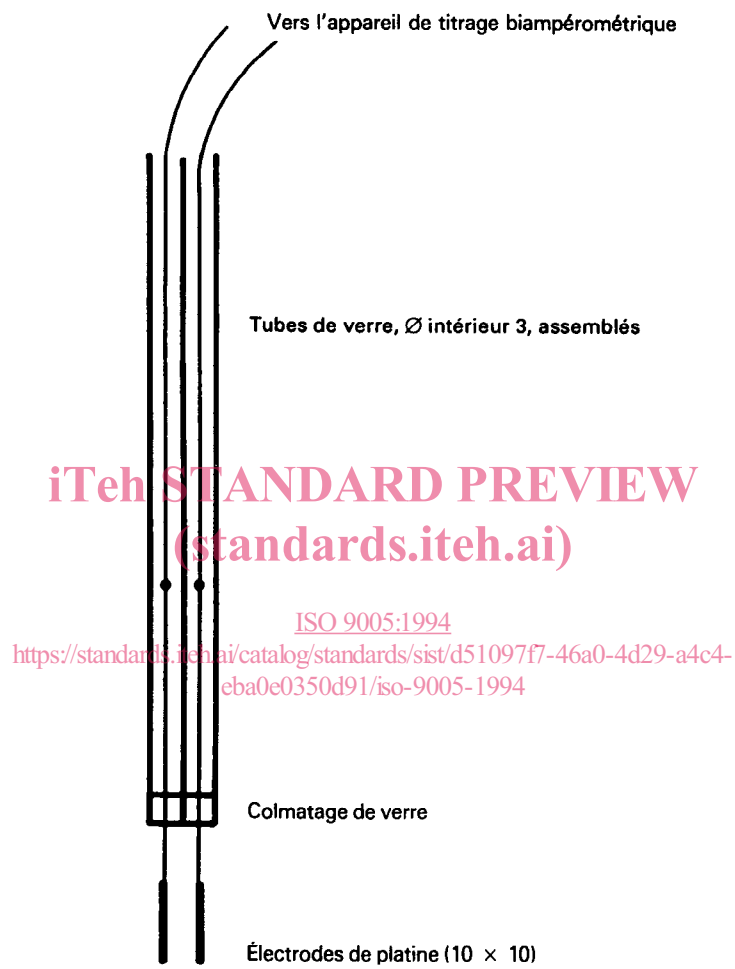
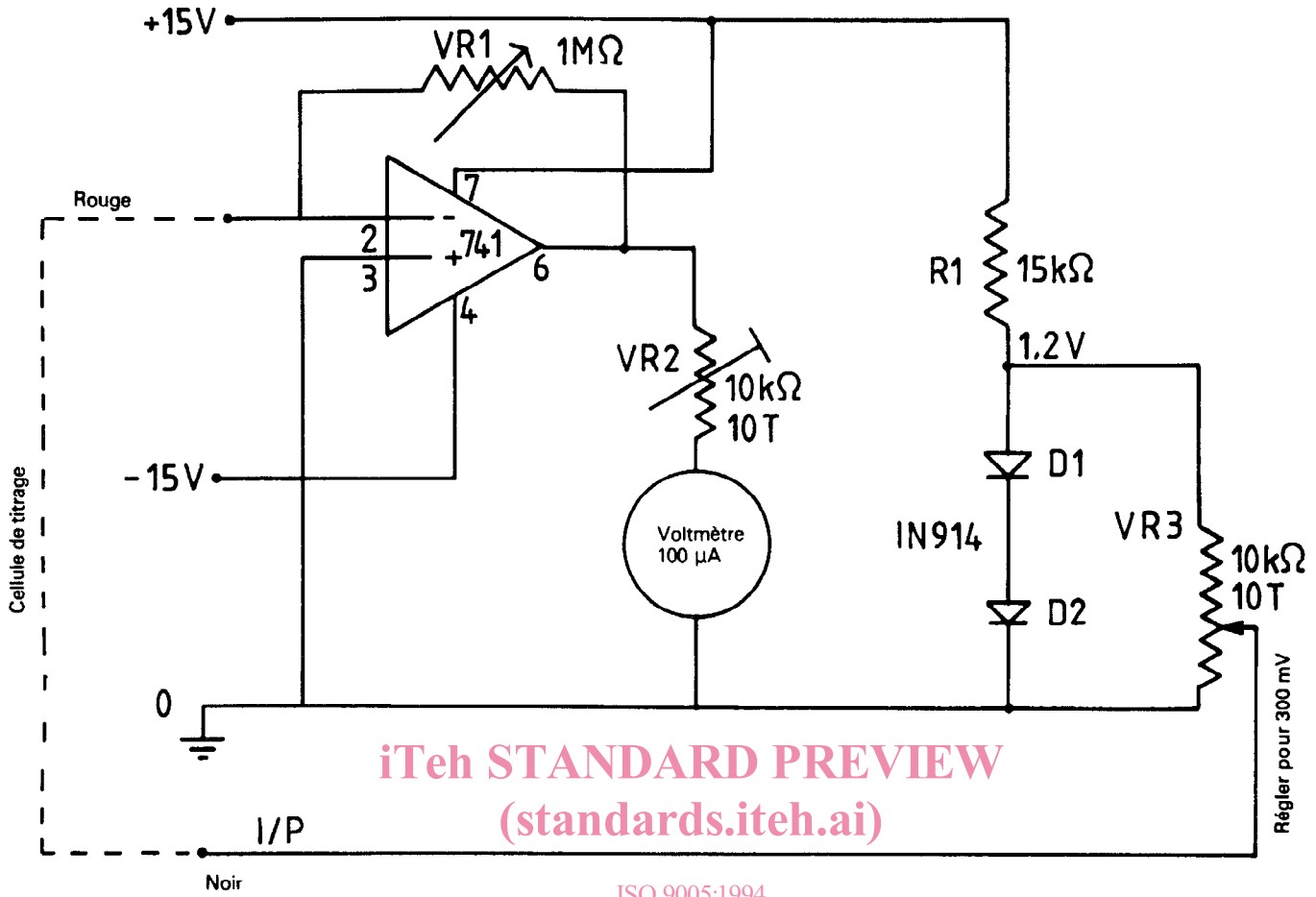


Figure 3 — Électrodes

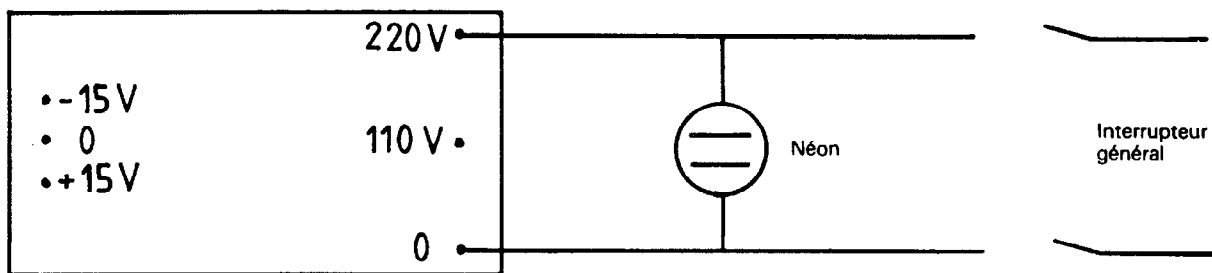


ISO 9005:1994

<https://standards.itech.ai/catalog/standards/sist/d51097f7-46a0-4d29-a4c4-e8a0e0530d91/iso-9005-1994>

Pour utiliser la totalité de la plage du voltmètre, retirer 741, introduire 1 V à la broche 6, régler VR2 pour une déviation totale.

Alimentation: Ancom DPS 100



Vue de dessous (broches)

Figure 4 — Circuit de titrage biampérométrique

7 Mode opératoire

7.1 Poudre de dioxyde d'uranium

7.1.1 Peser, à 0,001 g près, environ 1 g d'échantillon pour essai (*m*). Placer la prise d'essai dans un bécher de forme carrée de 50 ml de capacité, et ajouter 30 ml \pm 0,5 ml d'acide orthophosphorique (4.1). Recouvrir le bécher d'un verre de montre.

7.1.2 Préparer une solution d'essai à blanc par dissolution normale, comme suit. Introduire 30 ml \pm 0,05 ml d'acide orthophosphorique (4.1) dans un bécher de forme carrée de 50 ml de capacité. Recouvrir le bécher d'un verre de montre.

7.1.3 Porter la prise d'essai et la solution d'essai à blanc à une température de 160 °C à 180 °C jusqu'à dissolution complète. Refroidir à la température ambiante.

NOTE 6 Si une exactitude supérieure est requise, il convient d'effectuer la dissolution dans un appareil de dissolution inerte de type A (5.1).

7.2 Pastilles frittées de dioxyde d'uranium

7.2.1 Peser, à 0,001 g près, environ 1 g d'échantillon pour essai (*m*). Introduire la prise d'essai dans la fiole d'un appareil de dissolution inerte de type A (5.1) et ajouter 30 ml \pm 0,5 ml d'acide orthophosphorique (4.1).

7.2.2 Préparer une solution d'essai à blanc par dissolution inerte, comme suit. Introduire 30 ml \pm 0,5 ml d'acide orthophosphorique (4.1) dans la fiole d'un appareil de dissolution inerte de type A (5.1).

7.2.3 Assembler l'appareil de dissolution inerte. Faire passer un courant d'azote ou de dioxyde de carbone dans la solution et porter la prise d'essai et le blanc à une température de 160 °C à 180 °C jusqu'à dissolution complète. Refroidir à la température ambiante.

NOTES

7 Certains lots d'acide orthophosphorique peuvent contenir des impuretés de réduction. La méthode décrite en 7.3 garantit une exactitude supérieure.

8 Il peut être nécessaire de chauffer certains échantillons extrêmement frittés à une température plus élevée pour parvenir à la dissolution. Appliquer la méthode décrite en 7.3.

7.3 Pastilles de dioxyde d'uranium à haut degré de frittage

7.3.1 Peser, à 0,001 g près, environ 1 g de l'échantillon pour essai (*m*). Introduire la prise d'essai dans le récipient en quartz d'un appareil de dissolution inerte de type B (5.2) et ajouter 50 ml \pm 1 ml d'acide orthophosphorique purifié (4.2).

7.3.2 Préparer une solution d'essai à blanc par dissolution inerte de pastilles à haut degré de frittage, comme suit. Introduire 50 ml \pm 1 ml d'acide orthophosphorique purifié (4.2) dans le récipient en quartz d'un appareil de dissolution inerte de type B (5.2). Ajouter 0,5 ml de la solution étalon d' U_3O_8 (4.4).

7.3.3 Assembler l'appareil de dissolution inerte. Commencer à agiter la prise d'essai et le blanc à l'aide de l'agitateur à quartz et faire passer un courant d'azote ou de dioxyde de carbone dans la solution. Chauffer à une température maximale de 275 °C et maintenir celle-ci pendant 1 h. Refroidir à environ 70 °C pour ajouter 5 ml d'eau déminéralisée à la solution d'essai et à la solution à blanc.

7.4 Détermination

7.4.1 Agiter vigoureusement la solution d'essai et la solution à blanc afin de créer un vortex d'environ 5 mm de profondeur. Plonger les électrodes (5.3) dans la solution et brancher le circuit de titrage biampérométrique (5.4).

7.4.2 Effectuer un titrage à l'aide de la solution de sulfate d'ammonium et de fer(II) (4.3) introduite par la burette à piston (5.5) jusqu'à ce qu'un faible courant permanent soit constaté. Noter le volume du titrant utilisé pour la solution d'essai (V_1) et celui utilisé pour la solution à blanc (V_2).

NOTES

9 Pour obtenir une exactitude et une fidélité optimales, faire passer un courant d'azote ou de dioxyde de carbone dans la solution pendant le titrage.

10 Il est préférable d'utiliser une solution de titrage plus concentrée lorsqu'on analyse des échantillons présentant un rapport oxygène/uranium supérieur à 2,1.

11 L'objectif est d'atteindre un faible courant permanent qui soit le même tant au point final de la solution d'essai qu'à celui de la solution à blanc.