
**Uranium métal, et poudre et pastilles de
dioxyde d'uranium — Dosage de l'azote —
Méthode utilisant l'électrode sensible à
l'ammoniac**

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)
*Uranium metal and uranium dioxide powder and pellets — Determination of
nitrogen content — Method using ammonia-sensing electrode*

ISO 9006:1994

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7241ffb0-a77b-468c-aa82-34ea7d61c767/iso-9006-1994>



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 9006 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 85, *Énergie nucléaire*, sous-comité SC 5, *Technologie du combustible nucléaire*.

L'annexe A fait partie intégrante de la présente Norme internationale.

[ISO 9006:1994](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7241ffb0-a77b-468c-aa82-34ea7d61c767/iso-9006-1994)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7241ffb0-a77b-468c-aa82-34ea7d61c767/iso-9006-1994>

© 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

Uranium métal, et poudre et pastilles de dioxyde d'uranium — Dosage de l'azote — Méthode utilisant l'électrode sensible à l'ammoniac

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode d'analyse visant à doser l'azote dans l'uranium métal, la poudre et les pastilles de dioxyde d'uranium.

Elle s'applique au dosage de l'azote présent sous forme de nitrure dans l'uranium métal, la poudre et les pastilles de dioxyde d'uranium. L'intervalle de concentration auquel la méthode est applicable est compris entre 9 µg et 600 µg d'azote par gramme. Des métaux constituant des ammoniacates complexes peuvent créer des interférences, mais celles-ci demeurent normalement à un niveau acceptable.

2 Principe

2.1 L'échantillon est dissous dans un mélange d'acide chlorhydrique et de peroxyde d'hydrogène, en formant une solution d'uranium(VI) et en transformant l'azote présent sous forme de nitrure en ion ammonium. On ajoute ensuite du carbonate de potassium pour transformer l'ion ammonium en ammoniac et l'on conserve l'uranium(VI) en solution sous forme d'anion complexe carbonate. De l'acide (éthylène diamine) tétraacétique (EDTA) est présent pour complexer les métaux formant des ammoniacates. On mesure ensuite la teneur en ammoniac à l'aide d'une électrode sensible à l'ammoniac et en recourant à une méthode classique d'ajout dosé.

2.2 Une fraction d'échantillon contenant environ 0,5 g d'uranium est dissoute dans de l'acide chlorhydrique et du peroxyde d'hydrogène. La quantité d'acide chlorhydrique doit rester aussi faible que possible afin d'obtenir une acidité faible après dissolution et de réduire au minimum le blanc du réactif. L'azote présent sous forme de nitrure est transformé en ion ammonium par l'acide tandis que le peroxyde d'hydrogène fait passer l'uranium à son état hexavalent. Au départ, on obtient un complexe peroxy-uranium solide de couleur jaune pâle; sous l'action de la chaleur, ce complexe se décompose pour donner une solution jaune claire d'uranium(VI).

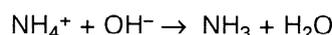
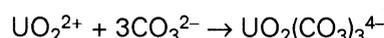
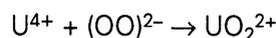
Cette solution acide est rendue alcaline par adjonction en excès d'une solution de carbonate de potassium, la faible acidité après dissolution garantissant que le dégagement du dioxyde de carbone sera minime. L'excédent de carbonate transforme l'ion ammonium en gaz ammoniac et maintient l'uranium(VI) en solution sous forme d'anion complexe, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

La quantité d'ammoniac dans la solution alcaline est déterminée en notant le potentiel indiqué par l'électrode sensible à l'ammoniac plongée dans la solution et en ajoutant une quantité donnée d'ammoniac puis, de nouveau, en notant le potentiel indiqué dans l'électrode.

La différence entre les deux valeurs permet de déterminer la teneur en ammoniac de la solution et donc la teneur en azote de l'échantillon. On ajoute l'ammoniac sous forme de solution étalon de chlorure d'ammonium, l'ion ammonium étant instantanément transformé en ammoniac lorsqu'on l'ajoute à la solution alcaline.

On effectue un essai à blanc à partir des quantités d'acide chlorhydrique, de peroxyde d'hydrogène et d'eau utilisées pour dissoudre la prise d'essai et en suivant la même méthode que celle employée pour mesurer la teneur en ammoniac.

3 Réactions



4 Réactifs

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

4.1 Eau distillée.

Étant donné que la concentration en ammoniac doit être inférieure à 0,1 µg/ml, l'eau utilisée en laboratoire répond généralement à cette exigence.

ISO 9006:1994
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sic/24100-47-00-0000-0000-34ea7d61c767/iso-9006-1994>

Cette eau doit servir à préparer tous les réactifs et doit également être utilisée dans le mode opératoire décrit dans l'article 7.

4.2 Acide chlorhydrique, ρ 1,18 g/ml.

4.3 Peroxyde d'hydrogène, solution à 290 g/l.

4.4 Agent complexant.

Dissoudre 250 g de carbonate de potassium anhydre et 2,5 g de sel disodique d'acide (éthylène diamine) tétraacétique (EDTA, sel disodique) dans de l'eau, puis diluer à 1 l.

4.5 Azote, solution étalon à 1 g/l.

Peser environ 5 g de chlorure d'ammonium et le sécher à 120 °C pendant 4 h. Dissoudre 3,821 g du matériau déshydraté dans l'eau, puis diluer à 1 l.

4.6 Acide nitrique, ρ 1,42 g/ml.

4.7 Acétone.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Millivoltmètre, à affichage numérique, d'une résolution de 0,1 mV.

5.2 Électrode sensible à l'ammoniac.

Lorsqu'elle n'est pas utilisée, l'électrode doit être conservée dans une solution composée de 10 ml d'eau, 2 ml d'agent complexant (4.4) et 50 μ l de solution étalon d'azote (4.5).

5.3 Agitateur magnétique à ailettes plastifiées.

5.4 Seringue micrométrique, de 500 μ l de capacité, pouvant injecter des ajouts de 0,2 μ l.

6 Échantillonnage

6.1 Préparation de l'échantillon

6.1.1 Uranium métal

Placer environ 2 g de l'échantillon de laboratoire dans un bécher de 100 ml. Ajouter 10 ml d'eau (4.1) puis 10 ml d'acide nitrique (4.6) et mélanger en agitant.

Laisser reposer jusqu'à ce que toute trace de ternis-sure ait disparu et que l'échantillon de laboratoire présente une couleur argentée.

Vider l'excédent d'acide et rincer soigneusement à l'eau.

Purger l'excédent d'eau, recouvrir l'échantillon de laboratoire avec de l'acétone (4.7) et mélanger en agitant. Vider le trop-plein d'acétone.

Sécher à l'air l'échantillon de laboratoire une fois propre et l'utiliser comme échantillon pour essai.

Appliquer immédiatement le mode opératoire (voir article 7).

6.1.2 Pastilles de dioxyde d'uranium

Broyer l'échantillon de laboratoire dans un mortier à percussion et le faire passer à travers un tamis de 75 μ m d'ouverture de maille. Répéter ce mode opératoire si nécessaire jusqu'à ce qu'on obtienne une prise tamisée de plus de 1 g. Conserver cette prise qui servira d'échantillon pour essai.

6.1.3 Poudre de dioxyde d'uranium

Les échantillons en poudre doivent être analysés sans autre préparation.

7 Mode opératoire

7.1 Préparation de la solution d'essai

7.1.1 Peser à 0,001 g près de 0,56 g à 0,58 g de l'échantillon pour essai de dioxyde d'uranium (voir 6.1.2 ou 6.1.3) ou de 0,48 g à 0,52 g de l'échantillon pour essai d'uranium métal (voir 6.1.1) et noter cette masse comme m_0 . Introduire l'échantillon dans un bécher de 25 ml de capacité.

NOTE 1 Des tournures d'uranium métal peuvent être rompues sans difficulté pour ajuster avec précision la masse de l'échantillon. Les morceaux solides sont dissous dans de l'acide nitrique et une portion aliquote appropriée de la solution est prélevée.

7.1.2 Ajouter à la pipette 1 ml d'eau (4.1), 1 ml d'acide chlorhydrique (4.2) et 0,5 ml de solution de peroxyde d'hydrogène (4.3). Mélanger en agitant puis couvrir d'un verre de montre. Faire bouillir légèrement jusqu'à l'obtention d'une solution jaune clair. Laisser refroidir la solution à température ambiante.

NOTE 2 Cette dissolution est adaptée à tous les nitrures d'uranium.

7.1.3 Diluer à 15 ml avec l'agent complexant (4.4) puis mélanger en agitant. Plonger une ailette d'agitateur (5.3) dans la solution et recouvrir le bécher d'un verre de montre.

7.1.4 L'ammoniac s'évapore lentement de la solution et les mesures doivent être effectuées dans les 30 min après avoir rendu la solution alcaline.

7.2 Méthode d'ajout dosé

7.2.1 Retirer l'électrode sensible à l'ammoniac (5.2) de la solution où elle était plongée et la rincer à l'eau.

7.2.2 Plonger l'électrode dans la solution échantillon, agiter et noter l'indication de la tension, une fois stabilisée, en millivolts, à 0,1 mV près, comme U_1 .

NOTE 3 L'utilisation d'un agitateur magnétique devrait s'effectuer de façon continue et à rythme constant pendant tous les mesurages. La stabilité de l'indication est influencée par l'impédance du millivoltmètre utilisé. Un critère de 0,2 mV/min ou moins est justifié quand un voltmètre de précision est utilisé.

7.2.3 À l'aide de la seringue micrométrique (5.4), procéder à un apport de solution étalon d'azote (4.5) jusqu'à ce que l'indication de la tension varie entre 17 mV et 33 mV. Noter le volume, en microlitres, de la solution étalon d'azote que l'on a ajoutée, comme V .

NOTE 4 Un volume de V μ l de solution étalon d'azote contient V μ g d'azote.

7.2.4 Noter l'indication de la tension, une fois stabilisée, en millivolts, à 0,1 mV près, comme U_2 .

7.3 Essai à blanc

7.3.1 Déterminer le niveau de blanc des réactifs noté comme masse m_2 en introduisant à la pipette 1 ml d'eau, 1 ml d'acide chlorhydrique (4.2) et 0,5 ml de peroxyde d'hydrogène (4.3) dans un bécher de 25 ml de capacité. Faire bouillir légèrement afin d'éliminer l'excédent de peroxyde d'hydrogène et laisser la solution refroidir à la température ambiante.

7.3.2 Suivre le mode opératoire décrit en 7.1.3 et 7.2.

NOTE 5 La solution à blanc mesurée doit contenir plus de 1 μ g de NH_3 pour que la sonde puisse réagir. À des concentrations d'ammoniac inférieures à cette valeur, le mode de calcul (8.1.1) n'est pas valable car le rapport existant entre l'indication de la tension et la concentration en ammoniac n'est pas défini par l'équation de Nernst. Le niveau de blanc habituel est compris entre 2 μ g et 5 μ g de NH_3 .

8 Expression des résultats

8.1 Mode de calcul

8.1.1 Calculer la teneur totale en azote, en microgrammes, de la solution échantillon, m_1 , ou de la solution à blanc, m_2 , à l'aide de la formule suivante:

$$m_1 \text{ ou } m_2 = \frac{m_3}{10^{(U_1 - U_2)/S} - 1}$$

où

m_3 est la masse, en microgrammes, d'azote dans la quantité d'azote ajoutée;

$(U_1 - U_2)$ est le changement de l'indication de la tension dû à l'adjonction de V μ l de solution étalon d'azote (voir 7.2.3);

S est le coefficient de l'électrode déterminé conformément à l'annexe A.

NOTE 6 Pour que l'exactitude soit optimale, la formule devrait être:

$$m_1 \text{ ou } m_2 = \frac{m_3 \times 15}{10^{(U_1 - U_2)/S} \times (15 + 0,001V) - 15}$$

Cependant, dans l'intervalle de concentration spécifié de la méthode, à savoir entre 9 μ g et 600 μ g d'azote par gramme d'échantillon, le résultat obtenu d'après cette formule ne différera pas de façon sensible.

8.1.2 Calculer la valeur corrigée de la teneur totale en azote, en microgrammes, de la solution échantillon, m_4 , en soustrayant la valeur à blanc, m_2 , des réactifs telle qu'on l'a déterminée selon 7.3.1, à partir de la teneur totale en azote, m_1 , calculée selon 8.1.1, en appliquant la formule suivante:

$$m_4 = m_1 - m_2$$

8.1.3 Calculer la teneur en azote, W_N , en microgrammes par gramme de l'échantillon pour essai, à l'aide de la formule suivante:

$$W_N = \frac{m_4}{m_0}$$

où m_0 est la masse de la prise d'essai (voir 7.1.1).

8.2 Reproductibilité

8.2.1 Uranium métal

La reproductibilité (deux fois l'écart-type) fondée sur 58 analyses au niveau de concentration d'azote de 40 μ g/g est de ± 12 μ g/g.

8.2.2 Poudre de dioxyde d'uranium

La reproductibilité (deux fois l'écart-type) fondée sur 160 analyses au niveau de concentration d'azote de 63 μ g/g est de $\pm 14,4$ μ g/g.

8.2.3 Pastilles de dioxyde d'uranium

La reproductibilité (deux fois l'écart-type) fondée sur 45 analyses au niveau de concentration d'azote de 6 µg/g est de ± 6 µg/g.

8.3 Exactitude

Il n'existe pas de substance type de référence permettant de vérifier l'exactitude de la méthode.

Des contrôles effectués par adjonction de nitrure d'uranium ne font pas apparaître d'erreur significative.

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les informations suivantes:

- a) identification de l'échantillon;
- b) référence de la méthode utilisée;
- c) résultats et mode d'expression utilisé;
- d) anomalies constatées pendant l'essai;
- e) toutes opérations non prévues par la présente Norme internationale ou considérées comme facultatives.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 9006:1994](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7241ffb0-a77b-468c-aa82-34ea7d61c767/iso-9006-1994)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7241ffb0-a77b-468c-aa82-34ea7d61c767/iso-9006-1994>

Annexe A (normative)

Détermination du coefficient de l'électrode

A.1 Mode opératoire

A.1.1 Ajouter à la pipette 10 ml de l'agent complexant (4.4) dans un bécher de 25 ml de capacité. À l'aide de la seringue micrométrique (5.4), ajouter 2 µl de la solution étalon d'azote (4.5).

NOTE 7 Cette adjonction permet de s'assurer que la solution à blanc se situe dans l'intervalle de réponse linéaire de l'électrode.

A.1.2 Plonger l'électrode sensible à l'ammoniac dans la solution, agiter et noter l'indication de la tension, après stabilisation, en millivolts, à 0,1 mV près, comme U_b .

A.1.3 Procéder à des adjonctions cumulées de 10 µl, 50 µl, 200 µl et 1 000 µl de solution étalon d'azote, en agitant, et noter l'indication de la tension, après stabilisation, U_i , à 0,1 mV près, après chaque adjonction. Compte tenu de l'effet de dilution, ces adjonctions correspondent respectivement aux concentrations d'azote c_i , de 0,999 µg/ml, 4,975 µg/ml, 19,61 µg/ml et 90,91 µg/ml.

A.2 Expression des résultats

A.2.1 Déterminer le coefficient de l'électrode à l'aide d'une calculatrice permettant une régression linéaire, en choisissant comme valeurs de x les logarithmes décimaux des quatre concentrations d'azote, c_i , en microgrammes par millilitres, obtenues et comme valeurs de y les indications de la tension U_i , en millivolts. Noter le coefficient, S , à 0,01 mV près.

A.2.2 Calculer la valeur à blanc pour la concentration d'azote, c_{bi} , en microgrammes par millilitre, correspondant à chacune des quatre concentrations obtenues, c_i , à l'aide de la formule suivante:

$$c_{bi} = \frac{c_i}{10^{(U_b - U_i)/S} - 1}$$

où

c_i est la concentration résultant de la i ème adjonction de solution étalon, en microgrammes par millilitre;

U_i est l'indication de la tension, en millivolts, après la i ème adjonction de solution étalon;

U_b est l'indication de la tension, en millivolts, avec la solution à blanc;

S est le coefficient de l'électrode obtenu par calcul.

Déterminer la moyenne des quatre valeurs à blanc pour la concentration d'azote, en microgrammes par millilitre.

A.2.3 Corriger les quatre concentrations obtenues (A.1.3) en ajoutant à chacune la valeur à blanc moyenne. Effectuer un nouveau calcul du coefficient de l'électrode selon A.2.1.

A.2.4 Répéter les opérations décrites en A.2.2 et A.2.3 jusqu'à ce que les valeurs successives du coefficient de l'électrode varient de moins de 0,01 mV.

A.2.5 Noter le coefficient de l'électrode à 0,1 mV près.

NOTES

8 Si l'on constate pendant les mesurages que le temps de réponse de l'électrode a augmenté de façon significative, remplacer la membrane et procéder à un nouveau calcul du coefficient de l'électrode.

9 Une méthode plus satisfaisante consiste à utiliser un micro-ordinateur avec un programme de régression non linéaire. Les cinq paires de données expérimentales ($0, U$), (c_1, U_1), (c_2, U_2), (c_3, U_3) et (c_4, U_4) sont ajustées à l'équation de Nernst exprimée sous forme:

$$U = E_0 + S \lg(c + c_b)$$

où E_0 est le potentiel normal de la concentration unité.

Les trois paramètres E_0 , S et c_b sont ensuite déterminés simultanément.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 9006:1994

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7241ffb0-a77b-468c-aa82-34ea7d61c767/iso-9006-1994>

ICS 27.120.30

Descripteurs: énergie nucléaire, combustible nucléaire, uranium, bioxyde, analyse chimique, dosage, azote.

Prix basé sur 5 pages
