

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 9889 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 85, *Énergie nucléaire*, sous-comité SC 5, *Technologie du combustible nucléaire*.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/14101854-1f2a-474d-914b-fade9c1bd332/iso-9889-1994>

© 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

Détermination de la teneur en carbone dans la poudre et les pastilles frittées de dioxyde d'uranium — Combustion dans un four à résistance — Méthode par titrimétrie/coulométrie/absorptiométrie infrarouge

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode par titrimétrie/coulométrie/absorptiométrie infrarouge, pour la détermination de la teneur en carbone dans la poudre et les pastilles frittées de dioxyde d'uranium, l'échantillon pour essai étant chauffé dans un four à résistance.

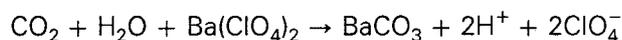
Elle est applicable à la détermination de 5 µg à 500 µg de carbone dans la poudre et les pastilles de dioxyde d'uranium. Toute interférence du soufre et des halogènes est évitée par utilisation de pièges appropriés.

2 Principe

Une prise de l'échantillon pour essai est chauffée à une température de 1 200 °C à 1 300 °C dans un four à résistance dans une atmosphère d'oxygène. Les produits d'oxydation dégagés passent au-dessus d'un piège de purification rempli de dioxyde de manganèse et de catalyseur de permanganate d'argent. Le dioxyde de manganèse absorbe les oxydes azotés tandis que le catalyseur de permanganate d'argent oxydara le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et absorbera les oxydes de soufre et les halogènes.

Le dioxyde de carbone est piégé dans une solution d'absorption de perchlorate de baryum, étalonnée à un pH de 10,0. L'absorption de dioxyde de carbone provoque une diminution du pH. Le pH initial est réajusté en permanence par addition d'ions hydroxyle, soit par titrimétrie potentiostatique, soit par coulométrie. Le dioxyde de carbone peut également être déterminé par absorption du rayonnement infrarouge et intégration du signal obtenu.

3 Réaction



4 Réactifs et matériaux

Sauf indication contraire, lors des analyses, n'utiliser que des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée ou de pureté équivalente.

4.1 Oxygène, de qualité commerciale et de pureté supérieure à 99,9 % (V/V).

4.2 Dioxyde de carbone, de qualité commerciale et de pureté supérieure à 99,9 % (V/V).

4.3 Argon, de qualité commerciale et de pureté supérieure à 99,9 % (V/V).

4.4 Oxyde de cuivre, granules de dimensions de 1 mm à 2 mm.

4.5 Chaux sodée, avec indicateur incorporé, granules de dimensions de 1 mm à 2 mm.

4.6 Tamisat moléculaire 4A, pastilles de dimensions 1,6 mm (1/16 in) préchauffées à 300 °C.

4.7 Catalyseur de permanganate d'argent (disponible en Europe comme catalyseur de combustion dit de Korb), pour analyse des éléments.

4.8 Dioxyde de manganèse, activé, de qualité analytique pour la combustion, granules de dimensions de 0,5 mm à 1,5 mm.

4.9 Étain, sous forme de poudre, à faible teneur en carbone.

4.10 Aciers SRM¹⁾, de qualité de matériau de référence certifié, en copeaux, certifiés pour le carbone, contenant de 15 ppm à 500 ppm de carbone.

4.11 Perchlorate de baryum [Ba(ClO₄)₂].

4.12 Propanol-2 (CH₃CHOHCH₃).

4.13 Solution d'absorption

Dissoudre 200 g de perchlorate de baryum (4.11) dans de l'eau. Ajouter 1,0 ml de propanol-2 (4.12), diluer à 1,0 l et mélanger.

4.14 Hydroxyde de sodium, solution [c(NaOH) = 0,10 mol/l], exempte de dioxyde de carbone, étalonnée par rapport au phtalate d'hydrogène potassique.

4.15 Hydroxyde de sodium, solution [c(NaOH) = 0,02 mol/l], exempte de dioxyde de carbone. Préparer une solution fraîche le jour même avec une dilution précise de la solution d'hydroxyde de sodium (4.14).

NOTE 1 Utiliser la solution d'hydroxyde de sodium (4.15) pour le titrage de moins de 50 µg de carbone, sinon utiliser la solution d'hydroxyde de sodium (4.14).

5 Appareillage

La description donne des dimensions types pour ces appareils, mais un dispositif de performances équivalentes peut être utilisé.

5.1 Four à combustion (voir figure 1), approprié pour une utilisation à 1 300 °C, zone chaude de 200 mm à 250 mm.

5.2 Tubes de combustion, appropriés pour une utilisation à 1 300 °C, de diamètre interne 17 mm, de diamètre externe 22 mm et de longueur 600 mm.

5.3 Système de purification de l'oxygène (voir figure 2), constitué d'un tube en acier inoxydable, de 30 mm de diamètre interne et de 200 mm de longueur, rempli d'oxyde de cuivre (4.4) et chauffé à 650 °C. Le tube est connecté à un second tube de 30 mm de diamètre interne et de 300 mm de longueur, rempli d'environ 100 mm de chaux sodée (4.5) et d'environ 200 mm de tamisat moléculaire (4.6). Les couches sont séparées par des couches de laine de quartz.

On peut aussi utiliser l'un des tubes du four à combustion (5.1) pour la purification de l'oxygène.

5.4 Régulateurs de pression 0 kPa à 200 kPa, manomètres 0 kPa à 200 kPa, régulateurs de débit et débitmètres 0 ml/min à 2 000 ml/min et 0 ml/min à 500 ml/min

Il convient de réaliser toutes les connexions du système de distribution du gaz à partir de tubes en acier inoxydable de 3 mm de diamètre interne. Il serait préférable de réaliser les connexions entre le four et le système de mesure en acier inoxydable d'environ 1 mm de diamètre interne, sauf pour une courte portion de tubulure en PTFE d'environ 0,4 mm de diamètre qui est utilisée comme arrivée de gaz pour le récipient d'absorption.

5.5 Soupapes à pointeau, pour commander le flux d'oxygène, d'argon et de dioxyde de carbone.

5.6 Tour de purification des gaz de combustion (voir figure 3), constituée d'un tube de quartz de 200 mm de longueur, de 8 mm de diamètre interne, rempli de 40 mm de dioxyde de manganèse (4.8) et de 100 mm de catalyseur de permanganate d'argent (4.7), les couches étant séparées par des couches de laine de quartz. Il convient de chauffer la section contenant le catalyseur de permanganate d'argent à 550 °C.

1) Les aciers de référence normalisés sont disponibles auprès des organismes suivants:

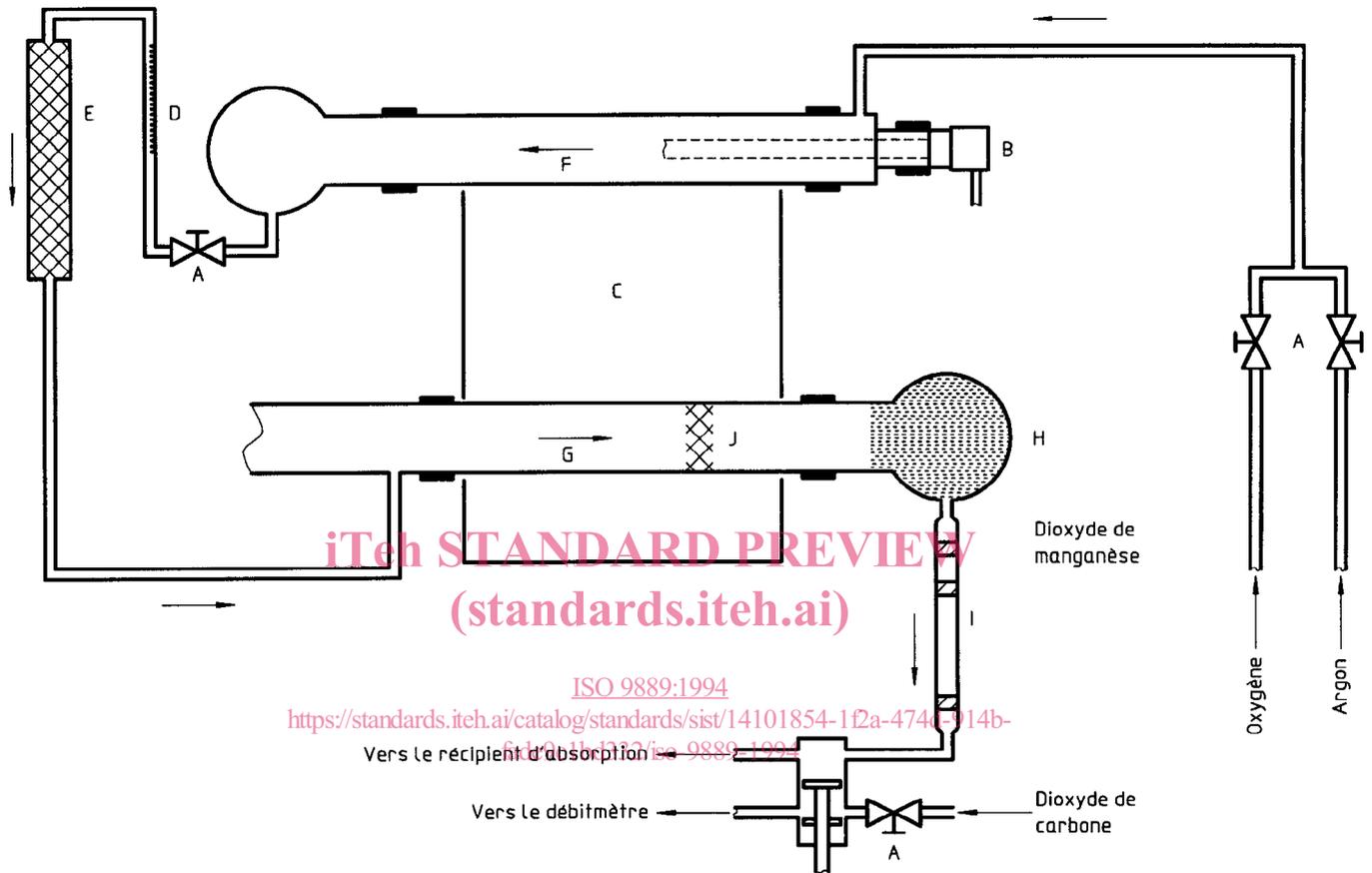
NBS National Bureau of Standards, Washington DC, États-Unis;

BCR Bureau communautaire de référence, Bruxelles, Belgique;

BAS Bureau of Analysed Samples, Middlesbrough, Royaume-Uni;

BAM Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin, Allemagne;

IRSID Institut de recherche de la sidérurgie française, Saint-Germain-en-Laye, France.



- | | | | |
|---|---------------------|---|---|
| A | Soupapes à pointeau | F | Tube de préchauffage |
| B | Thermocouple | G | Tube de combustion à extrémité ouverte |
| C | Four | H | Laine de quartz |
| D | Débitmètre | I | Tour de purification du gaz de combustion |
| E | Tour de chaux sodée | J | Gaze de cuivre à environ 400 °C |

Figure 1 — Four à combustion

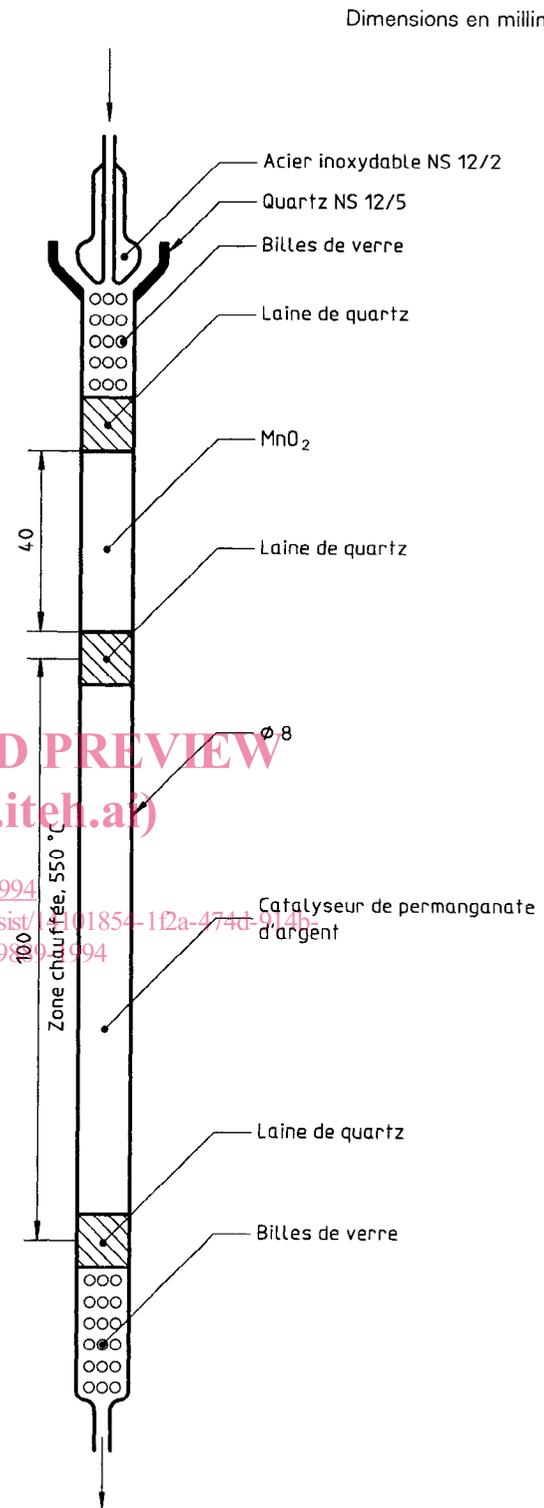
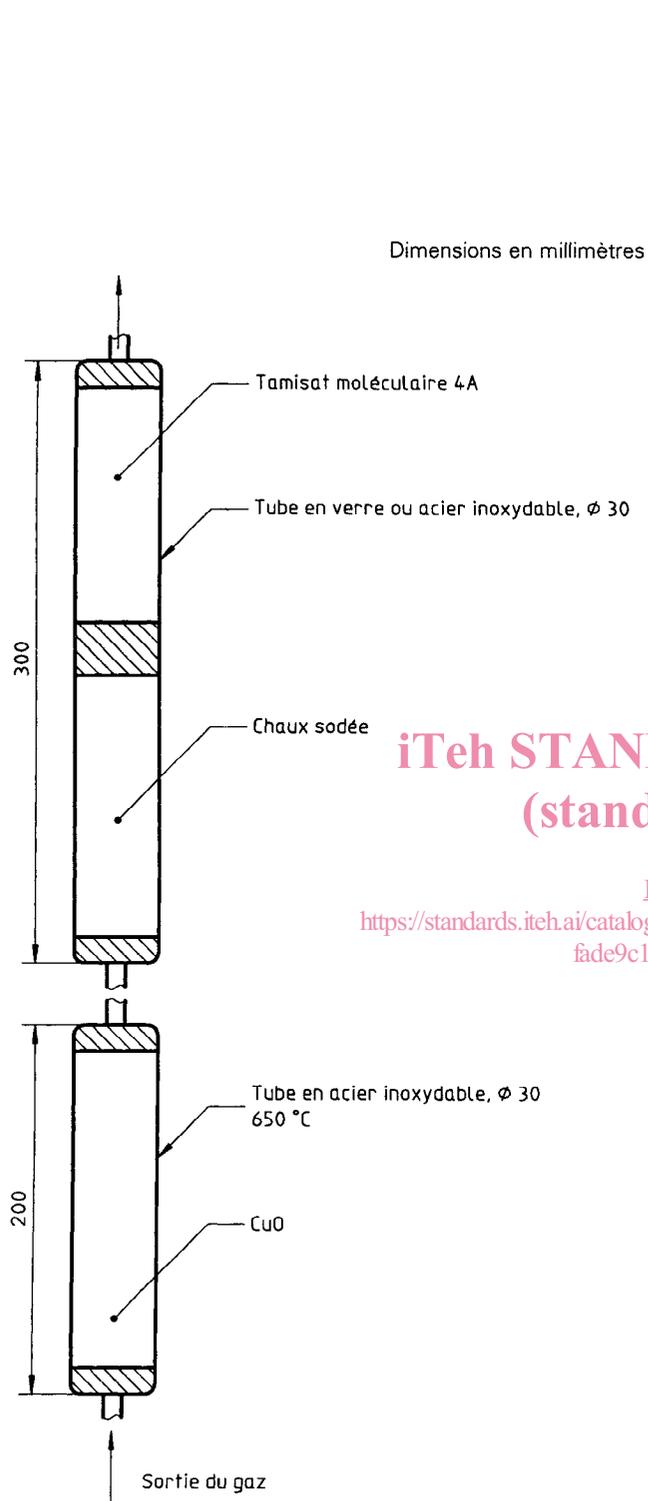


Figure 2 — Système de purification de l'oxygène

Figure 3 — Tour de purification des gaz de combustion

5.7 Soupapes de dosage du gaz, volumes étalonnés de 50 μl et 500 μl pour l'admission du dioxyde de carbone.

5.8 Système de détection

5.8.1 Pour la titrimétrie: récipient de titrage (voir figure 4) ou équivalent, avec température contrôlée à $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, rempli de solution d'absorption (4.13), électrode en verre (NaCl, AgCl)Ag et circuit de commande potentiostatique pour commander une burette à piston de 1 ml. Il convient d'assurer un contact étroit entre le gaz et la phase liquide en agitant de façon efficace avec un disque agitateur.

5.8.2 Pour la coulométrie: cellule disponible dans le commerce (voir figure 5). Il convient d'agiter de façon efficace avec un bol agitateur et de contrôler la température à $35\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.8.3 Pour l'absorption infrarouge: instrument pouvant mesurer la valeur de l'absorption infrarouge spécifique par le dioxyde de carbone. Il est constitué d'un émetteur infrarouge, d'un échantillon, d'une cellule de référence et d'un détecteur. L'absorption mesurée est généralement amplifiée, intégrée et convertie pour permettre un affichage numérique de la quantité de carbone.

AVERTISSEMENT — Le fluorure en quantités supérieures à des traces peut endommager le détecteur infrarouge.

5.9 Godets à fusion, de forme ouverte, en porcelaine capable d'être préchauffé à 1 000 $^{\circ}\text{C}$ sans fracturation lors du réchauffage à 1 300 $^{\circ}\text{C}$, et de taille approximative de 90 mm \times 9 mm \times 12 mm.

6 Échantillon pour essai

6.1 Poudre de dioxyde d'uranium: aucune préparation n'est nécessaire.

6.2 Pastilles de dioxyde d'uranium: broyer ou concasser l'échantillon de laboratoire en évitant de produire une quantité excessive de particules fines, et le faire passer au travers d'un tamis d'ouverture de maille de 1 mm jusqu'à l'obtention d'une prise d'environ 5 g.

Conserver cette prise qui servira d'échantillon pour essai.

NOTE 2 La poudre de dioxyde d'uranium absorbe le dioxyde de carbone, ce qui interfère avec la mesure. Ce dernier est extrait avant analyse (voir note 5 en 7.4.5).

7 Mode opératoire

7.1 Mise en œuvre de l'appareillage

7.1.1 Préchauffer une série de godets à fusion (5.9) pendant au moins 4 h à 1 000 $^{\circ}\text{C}$. Stocker à 250 $^{\circ}\text{C}$ pour éviter l'absorption de dioxyde de carbone de l'air.

7.1.2 Régler la température du four à combustion (5.1) à 1 300 $^{\circ}\text{C}$, régler le flux d'oxygène à 1,5 l/min et régler le système de la pompe pour que celle-ci délivre 0,5 l/min au récipient d'absorption. Le 1 l/min restant s'échappe du tube de combustion (5.2) par son extrémité ouverte et sert à empêcher le dioxyde de carbone d'entrer dans le tube en créant un rideau d'oxygène.

7.1.3 Remplir le récipient d'absorption de solution d'absorption (4.13), agiter vigoureusement et ajuster le pH à 10,0. Titrer sur des périodes de 4 min jusqu'à ce que la consommation de produit de titrage, en millilitres ou en coulombs, devienne stable. En cas de détection d'infrarouge, titrer jusqu'à ce que la sortie de l'intégrateur devienne constante.

NOTE 3 En cas de teneurs en carbone très faibles, il serait avantageux d'utiliser pH = 9,5 comme potentiel préétabli; pour ce pH, la capacité d'absorption est moindre, mais la sensibilité est accrue.

7.2 Vérification fonctionnelle

7.2.1 Titrer sur des périodes de 4 min jusqu'à ce que le volume du produit de titrage (V_0) ou le nombre de coulombs (C_0) soit constant. En cas de détection d'infrarouge, compenser la sortie pour obtenir zéro jusqu'à ce qu'elle soit stable.

NOTE 4 Il convient que V_0 , C_0 ou le signal compensé soit équivalent à 5 μg de carbone maximum.

7.2.2 Vérifier l'efficacité de l'absorption, en introduisant 50 μl et 500 μl de dioxyde de carbone venant des soupapes d'injection étalonnées. Après 4 min, relever le volume (V_x) ou les coulombs (C_x) consommés.

Dimensions en millimètres

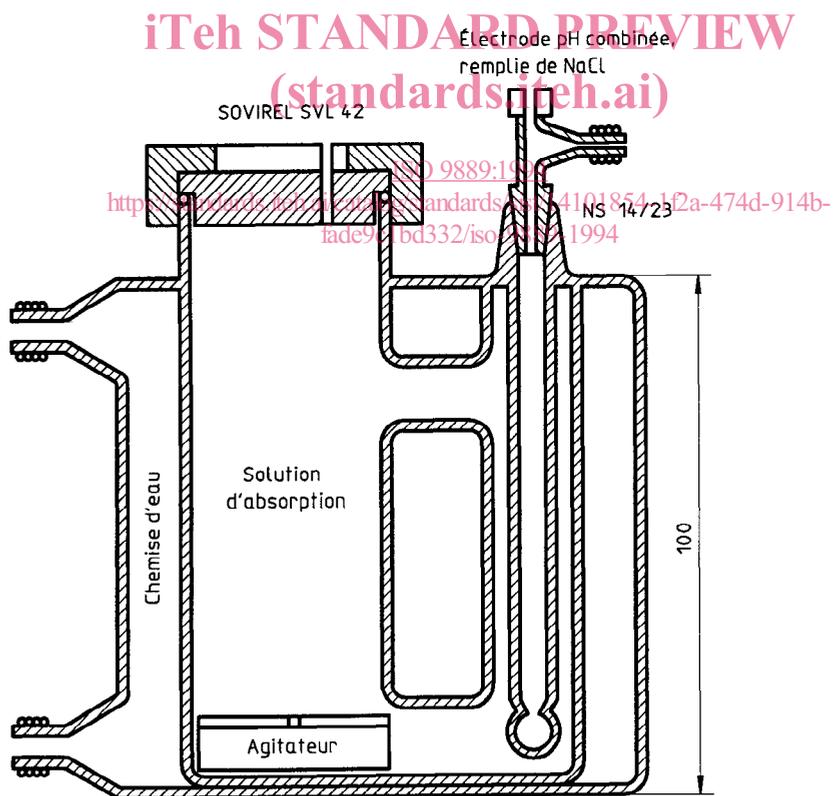
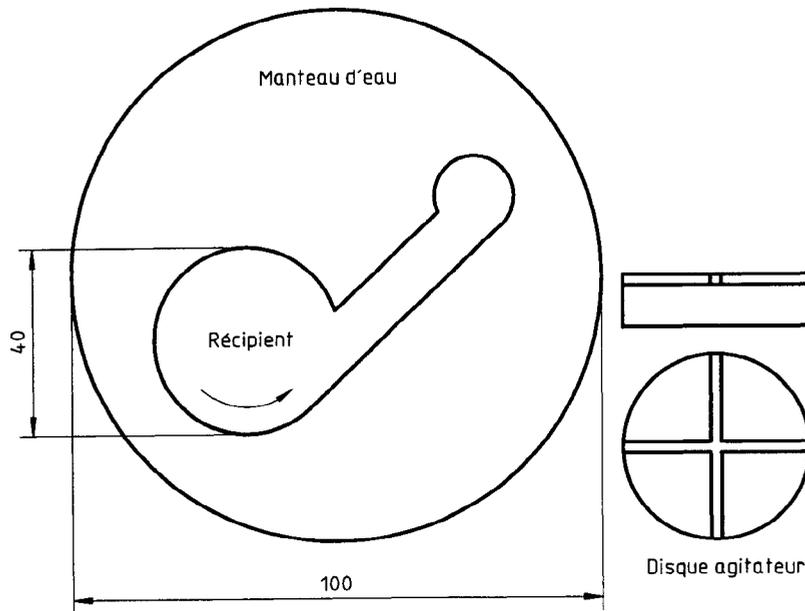


Figure 4 — Récipient de titrage

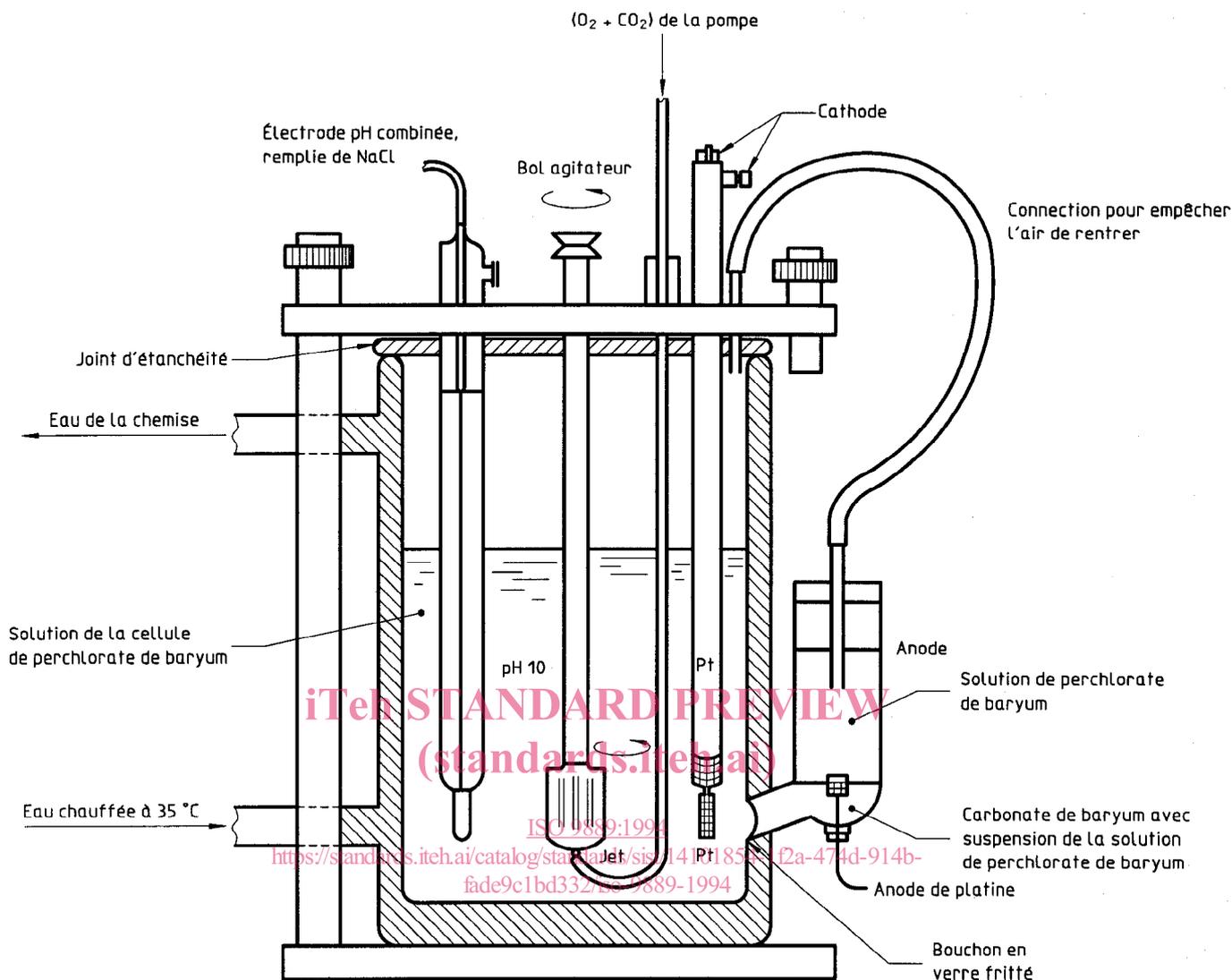


Figure 5 — Cellule coulométrique

7.2.3 Calculer l'efficacité de l'absorption, A_{eff} , en pourcentage, comme suit:

$$A_{\text{eff}} = \frac{(V_x - V_0)N \times 0,5 \times 22,4 \times 10^3 \times 100 \times 273 \times p_x}{A_x \times 101,3 \times T_x}$$

ou

$$A_{\text{eff}} = \frac{(C_x - C_0) \times 0,5 \times 22,4 \times 10^6 \times 100 \times 273 \times p_x}{A_x \times 96\,500 \times 101,3 \times T_x}$$

où

V_x est le volume du produit de titrage utilisé pour la détermination, en millilitres (voir 7.2.2);

V_0 est le volume du produit de titrage utilisé dans l'essai à blanc, en millilitres (voir 7.2.1);

N est la concentration du produit de titrage, en millimoles par millilitre;

p_x est la pression du dioxyde de carbone injecté, en kilopascals;

A_x est le volume de la soupape d'injection pour NTP, en microlitres;

T_x est la température du dioxyde de carbone injecté, en kelvins;

C_x est le nombre de coulombs relevé lors de la détermination (voir 7.2.2);

C_0 est le nombre de coulombs relevé lors de l'essai à blanc (voir 7.2.1);