

NORME INTERNATIONALE

ISO
9892

Première édition
1992-04-01

**Métal d'uranium, poudre et pastilles frittées de
dioxyde d'uranium, et solutions de nitrate
d'uranyle — Détermination de la teneur en
fluor — Méthode de l'électrode sélective des
ions fluorure**
(standards.iteh.ai)

*Uranium metal, uranium dioxide powder and pellets, and uranyl nitrate
solutions — Determination of fluorine content — Fluoride ion selective
electrode method*



Numéro de référence
ISO 9892:1992(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 9892 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.

Métal d'uranium, poudre et pastilles frittées de dioxyde d'uranium, et solutions de nitrate d'uranyle — Détermination de la teneur en fluor — Méthode de l'électrode sélective des ions fluorure

1 Domaine d'application

1.1 La présente Norme internationale prescrit une méthode analytique permettant de déterminer la teneur en fluor dans l'uranium, la poudre et les pastilles de dioxyde d'uranium et les solutions de nitrate d'uranyle.

1.2 La plage de concentration dans laquelle la méthode peut être utilisée est 1 µg à 0,01 g de fluor par gramme d'échantillon. On peut tolérer des niveaux d'impureté allant jusqu'à 300 µg de bore et 3 000 µg de silicium, aluminium et fer dans la solution finale mesurée. Il convient qu'il n'y ait pas de zirconium, qui est une source importante d'interférences. L'applicabilité de la méthode aux échantillons contenant des niveaux d'impureté importants peut être confirmée en modifiant la procédure de base.

2 Spécifications générales

2.1 Principe

Une prise pesée de l'échantillon de laboratoire d'uranium ou de dioxyde d'uranium est dissoute dans de l'acide nitrique dans une bouteille en polyéthylène fermée pour éviter toute perte de fluorure d'hydrogène. L'acide nitrique utilisé est dosé avec une quantité connue de fluorure pour obtenir une concentration à blanc supérieure à la concentration la plus faible de réponse linéaire de l'électrode de fluorure, garantissant ainsi que tous les mesurages ultérieurs seront effectués dans la plage de réponse linéaire de l'électrode.

La détermination est effectuée selon une procédure d'addition connue dans laquelle un petit volume d'une solution étalon de fluorure relativement

concentrée est ajoutée à la solution initiale. Le résultat est calculé en utilisant l'équation type d'addition de base, déduite directement de l'équation de Nernst (voir 2.2) et qui est la suivante:

$$m_i = \frac{m_a}{10^{|E_2 - E_1|/S} - 1}$$

(standards.iteh.ai)

m_i est la masse totale, en microgrammes, de fluor dans la solution initiale;

m_a est la masse totale, en microgrammes, de fluor dans l'addition connue;

$|E_2 - E_1|$ est la valeur absolue du changement de potentiel, en millivolts, qui apparaît lorsque l'addition type est effectuée;

S est la pente de l'électrode à la température de détermination.

Les potentiels sont mesurés à l'aide de l'électrode sélective des ions fluorure, de l'électrode de référence et du millivoltmètre numérique.

2.2 Utilisation de l'équation de Nernst

Dans les solutions de force ionique constante, l'électrode sélective des ions fluorure répond à la concentration en ions fluorure $[F^-]$ d'une solution conformément à l'équation de Nernst:

$$E = E'_o - S \lg [F^-]$$

où

E est le potentiel mesuré, en millivolts;

E'_o est le potentiel de la cellule type, en millivolts;

S est la valeur théorique de la pente de Nernst (58,2 mV à 20 °C).

Dans des solutions d'acide nitrique d'uranium(VI), l'ion fluorure se combine avec les ions H^+ et UO_2^{2+} pour donner principalement HF et UO_2F^+ . Ces deux complexes se dissocient pour donner une toute petite partie d'ions fluorure libres pour lesquels l'électrode répond.

La fonction ϕ est définie comme suit:

$$\phi = [F_T]/[F^-]$$

où $[F_T]$ est la concentration totale de fluor dans la solution.

Sous réserve que ϕ reste constante, l'équation de Nernst peut donc s'écrire sous la forme:

$$E = E''_o - S \lg [F_T]$$

où $E''_o = E'_o + S \lg \phi$

Dans des conditions expérimentales, ϕ et la force ionique de la solution restent constantes et l'équation de Nernst indique donc que la concentration totale peut être déterminée en fluor dans la solution initiale.

3 Réactifs

N'utiliser que des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée ou déionisée.

3.1 Solution étalon de fluorure, $\rho = 5,00$ g/l.

Sécher environ 2 g de fluorure de sodium en chauffant pendant 4 h à 120 °C. Laisser refroidir dans un dessiccateur. Peser 1,105 g de produit séché, le dissoudre dans l'eau et diluer à 100 ml dans une fiole jaugée. Mélanger et transvaser immédiatement la solution dans une bouteille en polyéthylène de 100 ml pour le stockage.

3.2 Acide nitrique prétraité au fluorure (PWF), dilué 1 + 3.

Mélanger soigneusement 375 ml d'eau et 125 ml d'acide nitrique (ρ 1,42 g/ml) et transvaser la solution dans une bouteille de 500 ml munie d'une pipette à renversement automatique de 10 ml. Lorsque la solution n'est pas utilisée, la protéger de la contamination atmosphérique ou par la poussière en plaçant un sac plastique à l'envers sur la pipette et en le fixant au moyen d'un élastique sur le col de la bouteille.

Diluer une prise de 10 ml de ce réactif dans 15 ml d'eau et procéder comme décrit en 6.2, 6.3 et 7.1.1.

Selon la masse m_2 de fluor dans la solution à blanc, procéder à des étapes a), b) ou c).

a) $m_2 < 1,25$ μ g

Ajouter 60 μ g de fluor [0,012 ml de solution étalon de fluor (3.1)] aux 490 ml restants de la solution et mélanger.

b) $1,25$ μ g $< m_2 < 2,50$ μ g

Le réactif est satisfaisant et ne nécessite pas de traitement.

c) $m_2 > 2,50$ μ g

Jeter le réactif et le préparer à nouveau en utilisant un lot différent d'acide nitrique (ρ 1,42 g/ml).

4 Appareillage

4.1 Bouteilles en polyéthylène, de 250 ml et 500 ml de capacités, à col étroit et capuchon vissé.

4.2 Pipette micrométrique à piston, de 500 μ l de capacité, capable de donner des quantités de 0,2 μ l.

4.3 Electrode sélective des ions fluorure, construite de façon à être résistante aux solutions contenant de l'acide nitrique de concentration 2 mol/l. Il convient d'immerger la partie détectrice de l'électrode dans l'eau ou dans une solution diluée de fluorure ayant le même degré de dilution que les échantillons mesurés, pour le stockage entre les mesurages.

4.4 Electrode de référence.

4.5 Millivoltmètre numérique, capable de discriminer à 0,1 mV, avec une impédance d'entrée de 10^{12} Ω à 10^{13} Ω .

4.6 Bêchers en polypropylène, de 50 ml de capacité.

5 Échantillonnage

5.1 Préparation de l'échantillon pour essai

5.1.1 Uranium et solutions de nitrate d'uranyle

Aucune préparation n'est requise.

5.1.2 Poudre de dioxyde d'uranium

Moudre finement des échantillons de dioxyde d'uranium impurs pour obtenir une poudre homo-

gène et augmenter le taux de dissolution de tout fluor présent sous forme de UF_4 .

5.1.3 Pastilles de dioxyde d'uranium

Écraser l'échantillon de laboratoire dans un mortier à percussion.

6 Mode opératoire

6.1 Préparation de la solution d'essai

6.1.1 Métal d'uranium et dioxyde d'uranium

Prélever une quantité d'échantillon pour essai, déterminer sa masse (m_0), à 0,01 g près (voir tableau 1) et la transférer dans une bouteille en polyéthylène de 250 ml (4.1) dans le cas de dioxyde d'uranium ou de 500 ml (4.1) dans le cas de métal d'uranium.

Ajouter 10 ml d'acide nitrique (PWF) (3.2), presser la bouteille pour aplatir les parois et visser fermement le capuchon pour s'assurer que la dissolution a lieu dans un système fermé.

Placer la bouteille dans un bain d'eau bouillante. Lorsque la dissolution de la prise d'essai semble terminée, secouer la bouteille pour faire tomber les particules qui pourraient adhérer aux parois supérieures et au col. Si nécessaire, terminer la dissolution en réchauffant.

Laisser la solution se refroidir à la température ambiante et diluer avec de l'eau au volume V_0 (voir tableau 1).

Tableau 1

| Plage de teneur en fluor dans l'échantillon de laboratoire | Masse de la prise d'essai (m_0) g | Volume de la dilution obtenue (V_0) ml |
|--|--|---|
| 1 $\mu\text{g/g}$ à 1 000 $\mu\text{g/g}$ | 3,00 | 50 |
| 0,1 % (m/m) à 1,0 % (m/m) | 1,00 | 100 |

6.1.2 Solutions de nitrate d'uranyle

Prélever un volume de l'échantillon de laboratoire (V_1). Le transvaser dans une fiole jaugée et diluer avec de l'eau pour obtenir le volume V_2 (voir tableau 2).

Tableau 2

| Plage de teneur en fluor dans l'échantillon de laboratoire | Volume de la prise d'essai (V_1) ml | Volume de la dilution obtenue (V_2) ml |
|--|--|---|
| 1 $\mu\text{g/ml}$ à 1 000 $\mu\text{g/ml}$ | $5 \pm 0,01$ | 50 |
| 0,1 g/100 ml à 1,0 g/100 ml | $1 \pm 0,01$ | 100 |

Prélever 5,0 ml \pm 0,05 ml de solution diluée et les transvaser dans un bécher en propylène de 50 ml (4.6). Ajouter 10 ml d'acide nitrique (PWF) (3.2) et 10 ml d'eau. Ajouter un agitateur.

6.2 Procédure d'addition connue

Insérer les électrodes de fluorure et de référence dans la solution (voir 6.1) et mesurer le potentiel tout en agitant à vitesse constante. Relever la valeur, E_1 , en millivolts, sur le millivoltmètre (4.5), lorsqu'elle est stable, à 0,1 mV près.

NOTE 1 Il convient que l'agitation au moyen d'un agitateur magnétique soit effectuée en continu et à une vitesse constante tout au long de la série de mesurages. La valeur lue sur le millivoltmètre est considérée constante lorsqu'elle ne change pas plus de 0,5 mV/min.

À l'aide de la pipette micrométrique à piston (4.2), ajouter la solution étalon de fluorure (3.1) jusqu'à ce que le changement en millivolts soit supérieur à 17 mV.

Relever la masse m_3 , en microgrammes, du fluorure ajouté.

NOTE 2 Il convient que le volume de la solution étalon de fluorure ne soit pas inférieur à 0,01 ml.

Mesurer le potentiel et relever la valeur, E_2 , en millivolts, sur le millivoltmètre, lorsqu'elle est stable, à 0,1 mV près.

Relever la température (t) de la solution à 0,5 °C près.

6.3 Essai à blanc

Déterminer le niveau à blanc des réactifs (relevé en tant que masse m_2) (voir 7.1.1) en suivant la procédure décrite en 6.1.1, 6.1.2 et 6.2 (selon le cas), mais en supprimant la prise d'essai.

7 Expression des résultats

7.1 Mode de calcul

7.1.1 Calculer la masse totale de fluor, en microgrammes, dans la solution d'échantillon (m_1) ou dans la solution à blanc (m_2) à l'aide de l'équation (1) qui est dérivée de l'équation de Nernst (voir 2.1):

$$m_1 \text{ ou } m_2 = \frac{m_3}{10^{|E_2 - E_1|/S} - 1} \quad \dots (1)$$

où

m_3 est la masse, en microgrammes, du fluorure dans l'addition type connue (voir 6.2);

$|E_2 - E_1|$ est la valeur absolue du changement de potentiel, en millivolts, qui apparaît lorsque l'addition type est effectuée (voir 6.2);

S est la pente de l'électrode à la température de la détermination, t , en degrés Celsius ($S = 54,2 + 0,2t$, voir annexe A).

NOTE 3 La pente de l'électrode est le changement de la valeur du millivoltmètre pour un changement d'une décade dans la concentration.

7.1.2 Calculer la teneur totale en fluor (w_F) de l'échantillon pour essai, en microgramme de fluor par gramme d'échantillon, à l'aide de l'équation (2) ou (3).

Métal d'uranium et dioxyde d'uranium

$$w_F = \frac{(m_1 - m_2)V_0}{5m_0} \quad \dots (2)$$

Solutions de nitrate d'uranyle

$$w_F = \frac{(m_1 - m_2)V_2}{5V_1} \quad \dots (3)$$

où

m_1 est la masse, en microgrammes, du fluor dans la solution d'échantillon;

m_2 est la masse, en microgrammes, du fluor dans la solution à blanc;

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai (voir 6.1.1, premier alinéa);

V_0 est le volume, en millilitres, auquel la solution d'essai est diluée (voir 6.1.1, dernier alinéa);

V_1 est le volume, en millilitres, de la prise d'essai (voir 6.1.2, premier alinéa);

V_2 est le volume, en millilitres, auquel la solution d'essai est diluée (voir 6.1.2, premier alinéa).

7.2 Reproductibilité

7.2.1 Poudre de dioxyde d'uranium

La reproductibilité (deux fois l'écart-type) fondée sur 104 déterminations à un niveau de teneur en fluor de 200 $\mu\text{g/g}$ est de $\pm 13,3 \mu\text{g/g}$.

7.2.2 Pastilles de dioxyde d'uranium

La reproductibilité (deux fois l'écart-type) fondée sur 104 déterminations à un niveau de teneur en fluor de 2 $\mu\text{g/g}$ est de $\pm 1,7 \mu\text{g/g}$.

8 Cas particulier — Échantillons contenant des niveaux élevés de complexants puissants du fluorure

Préparer la solution de l'échantillon, comme décrit en 6.1.

Déterminer la teneur en fluor de la solution, comme décrit en 6.2 et 7.1.1.

En utilisant la même solution, répéter la procédure décrite en 6.2 (à l'exception du dernier alinéa) deux fois de plus, en relevant la masse cumulative de fluorure ajouté et le changement cumulatif produit au niveau de millivoltmètre.

Calculer la masse de fluor dans la solution pour chacune des trois additions connues, comme décrit en 7.1.1.

NOTE 4 Si le volume de la solution étalon de fluorure ajouté dépasse 0,1 ml, corriger le changement de volume à l'aide de l'équation (4) à la place des équations (1) (voir 7.1.1) et (A.1) (voir A.2.2):

$$m_1 \text{ ou } m_2 = \frac{m_3}{10^{|E_2 - E_1|/S} - \frac{25}{25 + V_3}} \quad \dots (4)$$

où V_3 est le volume, en millilitres, de la solution étalon de fluorure (3.1) ajouté.

La masse totale du fluor présent dans la solution ne doit pas dépasser 2 500 μg .

Il convient que les trois valeurs obtenues soient identiques dans les limites d'erreur indiquées en 7.2.

Si les valeurs ne sont pas identiques, cela signifie que la fonction $\phi = [F_1]/[F^-]$ n'a pas de valeur constante et que la méthode ne peut pas être appliquée à l'échantillon soumis aux essais.

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit comprendre les informations suivantes:

- a) l'identification de l'échantillon;
- b) la méthode utilisée par référence à la présente Norme Internationale;
- c) les résultats et le mode d'expression utilisé;
- d) toute caractéristique inhabituelle relevée pendant l'essai;
- e) toutes opérations non incluses dans la présente Norme internationale ou considérées comme optionnelles.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 9892:1992

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e6802417-1adc-4cff-a30f-21a275aafc1a/iso-9892-1992>

Annexe A (normative)

Détermination de la pente (S) de l'électrode

A.1 Mode opératoire

A.1.1 Ajouter à l'aide d'une pipette 10 ml d'acide nitrique (PWF) (3.2) et 15 ml d'eau dans un bécher en propylène de 50 ml.

A.1.2 Immerger les électrodes dans la solution d'acide nitrique, agiter et relever la valeur sur le millivoltmètre (E_b), lorsqu'elle est stable, à 0,1 mV près.

A.1.3 Effectuer des additions cumulatives de 10 μ l, 50 μ l, 200 μ l, et 1 000 μ l de solution étalon de fluorure (3.1) en agitant et en relevant la valeur E_i sur le millivoltmètre, lorsqu'elle est stable, à 0,1 mV près, après chaque addition. Si l'on tient compte de la dilution, ces additions correspondent aux concentrations résultantes en fluor (ρ_i) de 4,995 μ g/ml, 24,88 μ g/ml, 98,05 μ g/ml et 454,6 μ g/ml, respectivement.

Relever la température (t) de la solution à 0,5 °C près.

A.2 Expression des résultats

A.2.1 Déterminer la pente de l'électrode à l'aide d'un calculateur à régression linéaire en prenant le logarithme décimal des quatre concentrations résultantes ρ_i , en microgrammes de fluor par millilitre de solution, comme valeurs x et les valeurs correspondant aux valeurs du millivoltmètre (E_i) comme valeurs y . Relever la pente (S) à 0,01 mV près.

A.2.2 Calculer la valeur à blanc, ρ_B , pour la concentration en fluor ρ_F , en microgrammes par millilitre de solution, correspondant à chacune des quatre concentrations résultantes (ρ_i) à partir de l'équation suivante:

$$\rho_B = \frac{\rho_i}{10^{|E_i - E_b|/S} - 1} \quad \dots (A.1)$$

où

ρ_i est la concentration résultante, en microgrammes de fluor par millilitre de solution, après la $i^{\text{ème}}$ addition type;

$|E_i - E_b|$ est la valeur absolue, en millivolts, du changement cumulatif après chaque addition type;

S est la pente de l'électrode déterminée à la température t °C.

Déterminer la moyenne des quatre blancs réactifs de la concentration en fluor, en microgrammes par millilitre de solution.

A.2.3 Corriger les quatre concentrations résultantes (voir A.1.3) en ajoutant à chacune d'elles la valeur moyenne du blanc réactif. Déterminer à nouveau la pente de l'électrode comme décrit en A.2.1.

A.2.4 Répéter les opérations décrites en A.2.2 et A.2.3 jusqu'à ce que la différence entre les valeurs successives de la pente de l'électrode ne dépasse pas 0,1 mV.

A.2.5 Relever la pente de l'électrode à 0,1 mV près.

Il convient que la valeur de S corresponde, à ± 2 % près, à la valeur théorique donnée par l'équation suivante:

$$S = 54,2 + 0,2t \quad \dots (A.2)$$

Les résultats n'entrant pas dans cette fourchette indiquent un mauvais fonctionnement du système d'électrodes.

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 9892:1992

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e6802417-1adc-4cff-a30f-21a275aafc1a/iso-9892-1992>