

NORME
INTERNATIONALE

ISO
9989

Première édition
1996-07-01

**Dosage de l'uranium dans la poudre et les
pastilles de dioxyde d'uranium — Méthode
titrimétrique par réduction par le sulfate de
fer(II) et oxydation par le dichromate de
potassium**

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 9989:1996

<https://standards.iteh.ai/document/iso/9989/1996> *Determination of uranium in uranium dioxide powder and pellets — Iron(II) sulfate reduction/potassium dichromate oxidation titrimetric method*



Numéro de référence
ISO 9989:1996(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 9989 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 85, *Énergie nucléaire*, sous-comité SC 5, *Technologie du combustible nucléaire*.

(standards.iteh.ai)

[ISO 9989:1996](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/af5ecc222-9867-410e-919a-65b82ef5dcc2/iso-9989-1996)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/af5ecc222-9867-410e-919a-65b82ef5dcc2/iso-9989-1996>

© ISO 1996

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

Dosage de l'uranium dans la poudre et les pastilles de dioxyde d'uranium — Méthode titrimétrique par réduction par le sulfate de fer(II) et oxydation par le dichromate de potassium

1 Domaine d'application

1.1 La présente Norme internationale prescrit une méthode analytique de dosage de l'uranium dans la poudre et les pastilles de dioxyde d'uranium.

1.2 La méthode recommande une pesée d'une aliquote d'échantillon et un titrage gravimétrique (titrigravimétrie) pour obtenir la précision et la fidélité nécessaires. Elle n'exclut pas l'emploi d'autres techniques, du moment que celles-ci donnent des résultats équivalents.

L'exécution de certaines étapes de la méthode étant critique, l'utilisation de dispositifs automatiques présente des avantages, principalement dans le cas d'analyses de routine.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/afec222-9867-410e-919a-65b82e5dcc2/iso-9989-1996>

2 Principe

2.1 Réduction de l'uranium(VI) en uranium(IV) dans une solution concentrée d'acide phosphorique par réaction avec le sulfate de fer(II). Oxydation du sulfate de fer(II) en excès par l'acide nitrique en présence de molybdène et dosage titrigravimétrique de l'uranium(IV) à l'aide d'une solution étalonnée de dichromate de potassium jusqu'au point équivalent potentiométrique.

2.2 Dilution d'une prise d'essai contenant environ 0,2 g d'uranium dans une solution d'acide nitrique par de l'acide orthophosphorique contenant un peu de dichromate pour oxyder tout corps réducteur éventuel. Addition d'une solution de sulfate de fer(II) en excès pour réduire tout l'uranium à l'état tétravalent. Addition d'acide amidosulfurique pour éliminer les oxydes d'azote formés à ce stade.

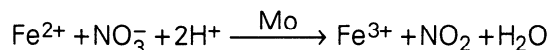
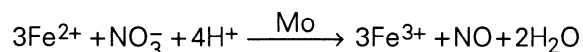
Destruction par oxydation avec l'acide nitrique catalysé par le molybdène de l'excès de sulfate de fer(II) en un temps et à une température contrôlés. Après dilution, dosage de l'uranium par titrigravimétrie à l'aide de la solution étalonnée de dichromate de potassium jusqu'au point équivalent potentiométrique. Pour améliorer la fidélité, on approche du point final en utilisant une solution diluée de dichromate de potassium et on effectue le titrage en présence de vanadium(IV) qui accroît la vitesse de réaction pour atteindre l'équilibre et augmente le potentiel du point équivalent.

2.3 Vérification de la solution titrée de dichromate de potassium par comparaison avec de l'uranium étalon reconnu internationalement par la même méthode de titrage au dichromate de potassium.

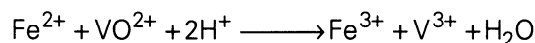
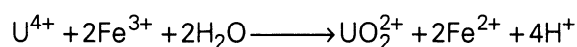
3 Réactions

Dans les conditions expérimentales données, les principales réactions sont les suivantes.

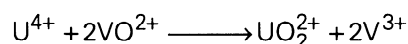
3.1 Dans la solution concentrée d'acide phosphorique



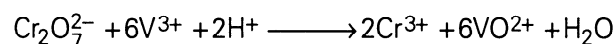
3.2 Dans la solution diluée d'acide phosphorique



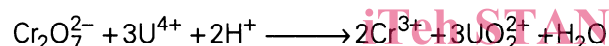
La réaction globale peut donc se représenter sous la forme:



3.3 Au titrage à l'aide de la solution de dichromate de potassium



ce qui équivaut à un titrage de U^{4+} à l'aide de dichromate:



4 Interférences

ISO 9989:1996

Cette méthode est moins sujette à l'interférence des ions étrangers que la plupart des autres méthodes de dosage de l'uranium. Parmi les ions et les métaux qui n'interfèrent pas à concentration raisonnable, on peut citer les ions fluorure, perchlorure, sulfate, nitrate, peroxyde, Al, Be, Si, Zr, Nb, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, W, Cu, Pb, Pu, Th, les terres rares, les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux. Le molybdène n'interfère qu'en présence de grandes quantités d'ions nitrate et inversement les ions bromure, oxalate, Au, Sn, Mn et certains métaux du groupe platine interfèrent légèrement. L'interférence des ions iode, iodate, Ag, V et Tc est plus importante. Des données pertinentes manquent sur l'effet des ions chlorure, Hg, As, Sb, Np et Am qui nécessitent de plus amples études.

5 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée ou déminéralisée.

5.1 Acide fluorhydrique, ρ 1,13 g/ml.

5.2 Acide nitrique, ρ 1,42 g/ml.

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

5.4 Acide sulfurique, solution à 50 % (V/V).

Ajouter doucement et avec soin 100 ml d'acide sulfurique (ρ 1,84 g/ml) à 100 ml d'eau sans cesser d'agiter.

5.5 Sulfate de fer(II), solution à 280 g/l

Ajouter doucement et avec soin 50 ml d'acide sulfurique (ρ 1,84 g/ml) à 300 ml d'eau dans un bécher de 2 l sans cesser d'agiter. Ajouter 140 g \pm 1 g de sulfate de fer(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et agiter jusqu'à dissolution. Compléter à 500 ml et homogénéiser. Cette solution ne doit pas être utilisée plus d'un mois après préparation.

5.6 Réactif oxydant

Dissoudre $4,0 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ de heptamolybdate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ dans 500 ml d'eau. Ajouter 500 ml d'acide nitrique (5.2) et homogénéiser. La solution ne doit pas être utilisée plus d'une semaine après préparation.

5.7 Acide amidosulfurique, solution à 150 g/l

Dissoudre 150 g d'acide amidosulfurique dans 1 l d'eau à température ambiante. La solution étant presque saturée, un chauffage tendrait à décomposer l'acide amidosulfurique.

5.8 Oxysulfate de vanadium(IV), solution à 1,25 g/l

Peser $1,25 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ d'oxysulfate de vanadium(IV) $(\text{VOSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ et les dissoudre dans 900 ml d'eau contenant 25 ml de la solution d'acide sulfurique (5.4). Compléter à 1 l et homogénéiser. Cette solution ne doit pas être utilisée plus d'une semaine après préparation pour réduire les risques d'oxydation en vanadium(V).

5.9 Solutions de dichromate de potassium

5.9.1 Dichromate de potassium, solution concentrée (0,2 mol/l)

Peser à 0,01 g près (m_1) une fiole jaugée de 1 l, propre et sèche. Peser à 0,001 g près (m_2) environ 9,81 g de dichromate de potassium desséché $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ et les dissoudre dans de l'eau. Transvaser dans la fiole tarée, compléter à 1 l avec de l'eau, peser à 0,01 g près (m_3) la fiole et son contenu et enfin homogénéiser. Calculer la concentration (F_1) en dichromate, en millimoles de $1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ par gramme de solution, de la solution, en appliquant les corrections nécessaires de pureté et de poussée de l'air à la masse du dichromate solide, mais pas à celle de la solution (la masse apparente de cette dernière servant en 8.1), soit

$$F_1 = \frac{m_2}{0,04903(m_3 - m_1)}$$

5.9.2 Dichromate de potassium, solution diluée

Peser à 0,02 g près (m_4) une fiole jaugée de 2 l, propre et sèche. Peser à 0,001 g près (m_5), dans un flacon à peser, environ 150 g de la solution concentrée de dichromate de potassium (5.9.1) et transvaser la totalité de la solution dans la fiole jaugée de 2 l. Repeser le flacon et ce qui y reste à 0,001 g près (m_6). Compléter le volume de solution dans la fiole à 2 l avec de l'eau et peser la fiole et son contenu à 0,02 g près (m_7). Homogénéiser.

Calculer le facteur F_2 à l'aide de l'expression

$$F_2 = \frac{m_5 - m_6}{m_7 - m_4}$$

sans appliquer de correction de poussée.

5.9.3 Vérification de la concentration

La concentration de la solution de dichromate de potassium doit être vérifiée par comparaison avec un matériau de référence à base d'uranium internationalement reconnu, par exemple de l'uranium métal pur (par exemple NBS SRM 960 ou BCR-MU-1) ou du U_3O_8 pur (par exemple NBS SRM 950b), ou encore du dioxyde d'uranium fritté de pureté connue. La comparaison doit être faite en soumettant à la procédure ci-dessous, trois prises d'essai séparées du matériau de référence choisi.

Peser à 0,000 1 g près (m_8) 1,0 g à 1,2 g du matériau de référence dans un bécher de forme haute de 400 ml. Ajouter 10 ml d'eau, 30 ml d'acide nitrique (5.2) et 1 goutte d'acide fluorhydrique (5.1), puis placer le bécher recouvert d'un verre de montre dans un bain d'eau bouillante pour maintenir une réaction constante. Une fois la dissolution achevée, laisser refroidir et transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 50 ml, propre et sèche, pesée à 0,000 5 g près (m_9). Diluer à 50 ml avec de l'eau et peser la fiole et son contenu à 0,000 5 g près (m_{10}). Prélever une aliquote pesée de la solution par la méthode décrite dans l'article 7, comme si la solution était une prise d'essai et calculer la concentration, U_1 , en uranium de la solution, comme en 8.1.

Calculer la teneur mesurée, U_2 , en uranium du matériau de référence, à l'aide de l'expression

$$U_2 = U_1 \times \frac{m_{10} - m_9}{m_8}$$

en n'appliquant qu'à m_8 la correction de poussée.

Comparer le résultat moyen et la teneur certifiée en uranium. La concentration, F_1 , du dichromate est acceptable, si l'écart n'est pas supérieur à 1 %; sinon, recommencer l'ensemble de l'opération.

On peut également vérifier la solution de dichromate de potassium par comparaison directe avec du dichromate de potassium NBS SRM 136 C, par analyse à l'aide de cette méthode étalon de la solution d'uranium pur.

6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

6.1 Millivoltmètre, à forte impédance (résistance d'entrée 100 M Ω) à affichage numérique, dont le pouvoir de résolution est de 1 mV.

6.2 Électrode en fil de platine ou «**électrode-bêche**», de superficie de 0,1 cm² à 1 cm²

Le comportement de l'électrode doit être contrôlé régulièrement par analyse d'une solution témoin. Si la réponse commence à s'altérer en fin de titrage, l'électrode doit être nettoyée par immersion dans de l'acide nitrique bouillant (ρ 1,42 g/ml) contenant un peu de dichromate de potassium, puis rinçage soigneux dans de l'eau distillée. On peut aussi porter l'électrode au rouge à feu nu (sans soufre).

6.3 Électrode de référence au calomel.

6.4 Flacon à peser, pour prise d'essai, à bouchon et bec verseur, de 20 ml de capacité.

6.5 Flacon à peser, pour titrage, servant de burette, à téton et bec verseur, de 40 ml de capacité.

6.6 Microdistributeur, pouvant verser rapidement et à plusieurs reprises, 0,1 ml de solution avec une précision de ± 1 % ou meilleure, et pouvant être pesé.

6.7 Agitateur magnétique et barreaux recouverts de plastique.

7 Mode opératoire

7.1 Peser à 0,000 1 g près (m_{11}) le flacon à peser pour titrage (6.5) contenant la solution concentrée de dichromate de potassium (5.9.1).

7.2 Peser à 0,001 g près (m_{12}) le microdistributeur (6.6) contenant la solution diluée de dichromate de potassium (5.9.2).

7.3 Préparer l'échantillon de pastilles d'UO₂ comme suit.

Broyer ou concasser l'échantillon en évitant de produire une quantité excessive de fines particules.

7.4 Les échantillons en poudre d'UO₂ sont analysés sans autre préparation.

7.5 Dissoudre l'échantillon de pastilles d'UO₂ comme suit.

Peser à 0,000 1 g près de 0,20 g à 0,25 g d'échantillon (m_{19}) dans un bécher de 400 ml de forme haute. Ajouter 3 ml d'acide nitrique (5.2) et une goutte d'acide fluorhydrique (5.1). Couvrir le bécher avec un verre de montre et chauffer dans un bain-marie à ébullition pour entretenir une réaction constante. La dissolution achevée, ôter le verre de montre et laisser évaporer jusqu'à siccité. Redissoudre dans 10 ml d'eau.

7.6 Dissoudre l'échantillon de poudre d' UO_2 comme suit.

Peser à 0,000 1 g près de 0,20 g à 0,25 g d'échantillon (m_{19}) dans un bécher de 400 ml de forme haute contenant 10 ml d'eau. Ajouter 3 ml d'acide nitrique (5.2) et une goutte d'acide fluorhydrique (5.1). Couvrir le bécher avec un verre de montre. Laisser la réaction se stabiliser puis chauffer dans un bain-marie à ébullition. La dissolution achevée, ôter le verre de montre et laisser évaporer jusqu'à siccité. Redissoudre dans 10 ml d'eau.

NOTE 1 La correction de poussée n'est nécessaire que si la mesure correspondante en usine se fait sur la base de la masse absolue.

7.7 Ajouter à la solution échantillon 5 ml de solution d'acide sulfurique (5.4), introduire le barreau magnétique et un thermomètre gradué de 0 à 100 °C, et placer le bécher sur l'agitateur magnétique (6.7).

7.8 Agiter la solution et ajouter dans l'ordre les réactifs suivants, en homogénéisant entre chaque addition: 40 ml d'acide orthophosphorique (5.3), 0,2 ml de solution de dichromate de potassium (5.9.1), 5 ml de solution d'acide amidosulfurique (5.7) et 5 ml de solution de sulfate de fer(II) (5.5).

NOTES

2 On peut aussi, pour détruire les impuretés réductrices, ajouter à l'acide phosphorique en réserve, une quantité équivalente de dichromate de potassium.

3 Le sulfate de fer(II) doit être versé à la pipette directement dans la solution échantillon sans éclabousser les parois du bécher.

4 On peut dans certains cas ajouter 1 ml d'acide fluorhydrique (5.1) pour améliorer la réponse de l'électrode.

7.9 Continuer à agiter la solution pendant encore au moins 1 min et régler la température entre 35 °C et 40 °C. Ajouter à la pipette 10 ml de réactif oxydant (5.6) qui serviront en même temps à nettoyer la paroi intérieure du bécher. L'addition du réactif oxydant dans la solution échantillon produit une coloration sombre qui doit toutefois disparaître au bout de 40 s environ.

NOTE 5 Si le réglage de température l'exige, le bécher peut être temporairement transféré soit sur un agitateur magnétique chauffant, soit dans un bain réfrigérant.

7.10 Agiter pendant encore 2 min 30 s, puis arrêter l'agitateur. Laisser la solution reposer pendant 30 s, puis ajouter immédiatement 100 ml de solution d'oxysulfate de vanadium(IV) (5.8).

Pour éviter une erreur significative, le titrage doit être soit

- terminé dans les 7 min suivant l'addition de la solution d'oxysulfate de vanadium(IV); soit
- effectué en ajoutant, au lieu de la solution d'oxysulfate de vanadium(IV) (5.8), 100 ml d'eau et 125 mg d'oxysulfate de vanadium(IV).

7.11 Placer l'électrode de platine (6.2) et l'électrode de référence au calomel (6.3) dans la solution et commencer à agiter rapidement sans éclaboussure. Le millivoltmètre doit normalement indiquer une valeur comprise entre 350 mV et 400 mV. Ajouter de la solution concentrée de dichromate de potassium (5.9.1) du flacon à peser pour titrage, jusqu'à ce que la valeur de potentiel corresponde à 450 mV à 480 mV.

7.12 Ajouter, par 0,1 ml, à l'aide du microdistributeur (6.6), de la solution diluée de dichromate de potassium (5.9.2) en enregistrant les indications du millivoltmètre une fois stabilisées, après chaque addition.

NOTE 6 L'indication est considérée comme stabilisée lorsqu'elle ne varie pas de plus de 1 mV en 5 s.

7.13 Continuer à ajouter de la solution diluée de dichromate de potassium jusqu'à atteindre le point d'équivalence de titrage (qui se marque par une brusque inflexion de la courbe de potentiel à environ 550 mV à 600 mV). Faire encore une addition.

7.14 Noter le nombre d'additions (n) de solution diluée de dichromate de potassium à ce stade.

7.15 Peser à 0,000 1 g près (m_{15}) le flacon à peser pour titrage.

7.16 Peser à 0,001 g près (m_{16}) le microdistributeur. À la fin du dosage, le bécher de 400 ml doit être soigneusement lavé afin d'éliminer toutes traces d'uranium et de vanadium, avant d'être réutilisé.

8 Expression des résultats

8.1 Mode de calcul

8.1.1 Calculer la masse de solution diluée de dichromate de potassium (5.9.2) utilisée pour le titrage en utilisant la différentielle seconde des relevés du millivoltmètre comme indiqué ci-dessous.

$K_2Cr_2O_7$ 0,1 ml unité d'additions	mV	Différentielle première	Différentielle seconde
$n - 3$	E_1		
$n - 2$	E_2	$(E_2 - E_1)$	$(E_3 - E_2) - (E_2 - E_1)$
$n - 1$	E_3	$(E_3 - E_2)$	$(E_3 - E_2) - (E_4 - E_3)$
n	E_4	$(E_4 - E_3)$	

La masse de solution diluée de dichromate de potassium utilisée pour le titrage (m_{17}) est donnée par

$$m_{17} = \left[(n-2) + \frac{(E_3 - E_2) - (E_2 - E_1)}{(E_3 - E_2) - (E_2 - E_1) - (E_4 - E_3)} \right] \times \frac{m_{12} - m_{16}}{n}$$

(standards.iteh.ai)

8.1.2 Calculer la masse totale équivalente de solution concentrée de dichromate de potassium (5.9.1) utilisée pour le titrage (m_{18}) à partir du facteur de dilution (F_2) (voir 5.9.2) et de l'expression

$$m_{18} = (m_{11} - m_{15}) + (F_2 \times m_{17})$$

8.1.3 La masse atomique relative, A_r , de l'uranium peut se calculer à partir de la composition isotopique [% (m/m)] par l'expression

$$A_r = \frac{100}{\frac{\%^{234}U}{234,0410} + \frac{\%^{235}U}{235,0439} + \frac{\%^{236}U}{236,0456} + \frac{\%^{238}U}{238,0508}}$$

8.1.4 Calculer la teneur en uranium de l'échantillon, U_3 , en milligrammes d'uranium par gramme, à l'aide de l'expression

$$U_3 = \frac{m_{18} \times F_1 \times A_r}{2m_{19}}$$

où

m_{18} , F_1 et A_r ont les valeurs énoncées en 8.1.2, 5.9.1 et 8.1.3;

m_{19} est la masse de l'échantillon, en grammes (voir 7.3.2).

8.2 Répétabilité

Lorsque la méthode est appliquée à une solution d'uranium pur sur paillasse, le coefficient de variation d'un dosage isolé est inférieur à 0,1 %.

8.3 Biais

Le biais de la méthode est inférieur à 0,1 % pour les solutions d'uranium pur.

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit comporter les indications suivantes:

- a) identification de l'échantillon;
- b) référence de la méthode utilisée;
- c) résultat et mode d'expression utilisés;
- d) tous détails inhabituels notés pendant l'essai;
- e) tous détails opératoires non prévus dans la présente Norme internationale ou facultatifs.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 9989:1996](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/af5ecc222-9867-410e-919a-65b82ef5dcc2/iso-9989-1996)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/af5ecc222-9867-410e-919a-65b82ef5dcc2/iso-9989-1996>