

NORME INTERNATIONALE

ISO
10980

Première édition
1995-08-15

Vérification du titre des solutions de référence utilisées pour la mesure des concentrations

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

*Validation of the strength of reference solutions used for measuring
concentrations*

ISO 10980:1995

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5207434e-3642-403d-b9ce-e50ab5112552/iso-10980-1995>



Numéro de référence
ISO 10980:1995(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 10980 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/5207434e-3642-403d-b9ce-e50ab5112552/iso-10980-1995>

Les annexes A, B et C font partie intégrante de la présente Norme internationale. Les annexes D, E, F, G, H et J sont données uniquement à titre d'information.

© ISO 1995

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

Vérification du titre des solutions de référence utilisées pour la mesure des concentrations

1 Domaine d'application

Les solutions de référence utilisées dans l'étalonnage des méthodes d'analyse sont les vecteurs par lesquels le résultat final de l'analyse est relié aux unités fondamentales et à leurs étalons.

Les titres de ces solutions doivent donc être eux-mêmes reliés à ces mêmes unités avec une justesse de $\pm 0,1$ % en valeur relative, ou mieux.

La présente Norme internationale prescrit d'une part les modes opératoires pour la préparation des solutions de référence, mais aussi un ensemble de procédures permettant de s'assurer de la qualité de leurs préparations et de la justesse des titres des solutions.

Elle est conçue pour servir de document de travail aux chimistes. La théorie statistique dont elle découle n'est donc décrite ni dans tous ses détails ni toute sa rigueur, afin d'en simplifier l'utilisation.

Des détails suffisants sont donnés en annexe H pour permettre son application pas à pas au laboratoire.

2 Principes généraux

On prépare de façon indépendante, des solutions de référence d'uranium, de plutonium et de dichromate de potassium.

Ces solutions de référence sont préparées exclusivement à partir de matériaux de référence certifiés ou de matériaux analysés par au moins deux méthodes indépendantes.

Des quantités exactement pesées de ces matériaux sont mises en solution de façon quantitative et les solutions ainsi obtenues sont elles-mêmes exactement pesées.

Les titres des solutions sont calculés à partir des données des pesées et de la composition connue des matériaux de départ.

On vérifie la justesse de leur préparation en comparant ces solutions entre elles à l'aide de méthodes d'analyse, de telle manière que la différence relative Δ entre le titre calculé A_c de ces solutions, et la moyenne A_m des résultats de mesure obtenus, ne dépasse pas 0,1 %.

On distingue deux catégories de solutions de référence, selon la qualité des matériaux utilisés pour leur préparation:

- solutions de référence primaires, et
- solutions de référence secondaires.

3 Solutions de référence primaires

Les solutions de référence primaires sont préparées à partir de matériaux de référence distribués par des organisations agréées, et certifiés avec une précision meilleure que $\pm 0,05 \%$ en valeur relative, correspondant à l'intervalle de confiance pour un niveau de probabilité de 95 %.

Le titre de ces solutions doit être connu avec une justesse aussi voisine que possible de celle qui est indiquée sur le certificat du matériau de référence de départ.

Du fait que ces matériaux de référence sont de grande valeur, il est indispensable d'en faire un usage économe. C'est pourquoi on utilisera les solutions de référence primaires avant tout pour étalonner ou pour vérifier le titre des solutions de référence secondaires.

Les matériaux primaires de référence, ainsi que les procédures à utiliser pour préparer les solutions de référence primaires, sont données en annexes:

Annexe A: Préparation des solutions de référence primaires d'uranium.

Annexe B: Préparation des solutions de référence primaires de plutonium.

Annexe C: Préparation des solutions de référence primaires de dichromate de potassium.

3.1 Objectif de la méthode de vérification

Le but de la méthode de vérification est de s'assurer qu'il n'y a pas eu d'erreur «anormale» au cours de la préparation de la solution à partir du matériau de référence certifié. Pour cela, on utilise une deuxième solution de référence primaire afin de vérifier que les deux titres calculés sont cohérents avec les résultats obtenus au cours du dosage de l'une des solutions par l'autre.

- vérification de la solution de dichromate de potassium par la solution d'uranium ou inversement;
- vérification de la solution de dichromate de potassium par la solution de plutonium ou inversement.

La méthode utilisée pour cette vérification est la plus précise que le laboratoire pratique; par exemple, la méthode selon l'ISO 7097 pour l'uranium et la méthode selon l'ISO 8298 pour le plutonium, à condition que le laboratoire d'essai ait vérifié qu'elles lui permettent d'analyser des solutions pures d'uranium ou de plutonium avec un écart-type relatif de répétabilité de 0,05 % ou mieux et des biais inférieurs à 0,02 %.

Le nombre de déterminations à effectuer dépend des risques acceptés et de l'exactitude de la méthode utilisée, comme expliqué en 3.2.

3.2 Vérification du titre d'une solution de référence primaire

3.2.1 Principe du mode opératoire

Une solution titrante T (dichromate de potassium par exemple) est préparée par pesée et dilution. Son titre est calculé et noté; soit T_c la valeur obtenue.

Pour vérifier le titre de la solution T, on prépare une solution de référence primaire (U ou Pu) désignée par A. Soit A_c le titre calculé pour cette solution.

On choisit une méthode d'analyse ne présentant aucun biais et on l'applique n fois à A en utilisant T comme solution titrante. Soit A_m la moyenne des résultats obtenus et Δ la différence relative entre A_m et A_c :

$$\Delta = \frac{A_m - A_c}{A_c} \quad \dots (1)$$

Même si le titre réel de la solution T est égal à la valeur visée T_c , du fait des erreurs de mesure et de préparation de la solution de référence A, la valeur de Δ n'est en général pas nulle. On est donc conduit à accepter la

solution T tant que la valeur absolue de Δ ne dépasse pas un certain seuil dont la valeur dépendra du nombre n de mesures et de la confiance qu'on veut pouvoir accorder aux analyses ultérieures.

Le premier objet du présent mode opératoire est la détermination du nombre n de mesures. On pourra en déduire les probabilités de conserver des solutions affectées d'erreurs Δ_0 données, et calculer l'intervalle de confiance du titre de la solution T.

Si l'écart $|\Delta|$ est inférieur au seuil choisi, on en conclut que les titres A_c et T_c mais aussi la méthode d'analyse ont les justesses attendues.

Si au contraire l'écart $|\Delta|$ dépasse le seuil choisi, ceci peut être dû à une erreur dans le titre de l'une ou l'autre des solutions, ou encore à un biais dans la méthode d'analyse.

3.2.2 Choix du nombre n de mesures sur la solution de référence

Le nombre n dépend de plusieurs facteurs.

a) Incertitudes de préparation et de mesure

Les opérations décrites en 3.2.1 sont affectées des incertitudes suivantes:

- 1) incertitudes sur le titre T_c dues aux incertitudes sur la certification et aux erreurs de préparation de la solution, et caractérisées par l'écart-type relatif σ_T/T_c ;
- 2) incertitudes sur le titre A_c dues aux incertitudes sur la certification et aux erreurs de préparation de la solution, et caractérisées par l'écart-type relatif σ_A/A_c ;
- 3) incertitudes sur les n mesures caractérisées par l'écart-type relatif σ_m/A_c .

Les valeurs des écarts-types de ces incertitudes doivent être connues ou estimées le plus précisément possible, par exemple par une analyse de variance ou un calcul de propagation d'erreur.

Lorsque n est choisi, les incertitudes de préparation et de mesure entraînent une incertitude totale sur Δ dont l'écart-type peut être calculé par la relation suivante:

$$\sigma_{\Delta} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_T}{T_c}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_A}{A_c}\right)^2 + \frac{1}{n} \left(\frac{\sigma_m}{A_c}\right)^2} \quad \dots (2)$$

[La dérivation de l'équation (2) est donnée en annexe E.]

Si le titre de T est réellement égal à T_c , et si la méthode d'analyse est juste, les valeurs possibles de Δ sont réparties suivant une distribution de moyenne nulle et d'écart-type σ_{Δ} , dont on admettra qu'elle est gaussienne. En d'autres termes, il y a une probabilité de 99,9 % que Δ prenne une valeur quelconque comprise entre $-3\sigma_{\Delta}$ et $+3\sigma_{\Delta}$.

Par contre, si le titre T_c est entaché d'une erreur relative $\Delta_0 \neq 0$ la fonction de répartition des valeurs possibles de Δ sera centrée sur une valeur moyenne Δ_0 non nulle (voir figure D.2).

b) Choix de n

Selon la figure D.2, les risques de fausse alarme, α , et de non-détection d'un écart réel, β , varient en sens inverse l'un de l'autre. Tous deux dépendent aussi du nombre n de mesures.

La relation (3) donne le nombre n de mesures à effectuer pour détecter un écart réel Δ_0 avec des risques α et β donnés:

$$n = \frac{(\sigma_m/A_c)^2}{[\Delta_0^2/(L_{\alpha} + L_{\beta})^2] - (\sigma_T/T_c)^2 - (\sigma_A/A_c)^2} \quad \dots (3)$$

Les valeurs de L_{α} et L_{β} sont données au tableau 1 en fonction des risques α et β .

La valeur n donnée par l'équation (3) est arrondie au nombre entier immédiatement supérieur.

Si le nombre n n'est pas réaliste (s'il est trop grand), il est nécessaire de revoir le choix des différents paramètres, et en particulier d'augmenter les valeurs visées, Δ_0 et β . Les courbes d'efficacité et de taille d'échantillon (voir annexe F) aident à faire ce choix. Un exemple numérique est donné en annexe E.

Tableau 1

Risque α ou β %	L_β	L_α
0,003	4,00	3,90
0,050	3,30	3,46
0,100	3,09	3,30
1,000	2,33	2,58
5,000	1,65	1,96
10,000	1,28	1,65
25,000	0,67	1,15
50,000	0,00	0,67

c) Remarque

Le nombre n devant être positif, la formule (3) ne peut être appliquée que si le dénominateur est positif, c'est-à-dire si

$$\Delta_0 > \Delta_{\min} = (L_\alpha + L_\beta) \sqrt{\left(\frac{\sigma_T}{T_c}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\Delta}{\Delta_c}\right)^2} \quad \dots (4)$$

Pour un risque α de fausse alarme donné, une erreur relative Δ_0 sur la solution titrante n'a de chance d'être détectée avec une probabilité au moins égale à $(100 - \beta)$ que si sa mesure est supérieure à $\Delta_{\min}$. Un exemple numérique est donné dans l'annexe E.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5207434e-3642-403d-b9ce-e50ab5112552/iso-10980-1995>

3.2.3 Mode opératoire d'essai

On calcule l'écart type σ_Δ en remplaçant dans l'équation (2), n par la valeur calculée d'après la formule (3). L'erreur Δ_0 , susceptible d'être détectée avec les risques α et β donnés, est égale à

$$\Delta_0 = (L_\alpha + L_\beta) \sigma_\Delta \quad \dots (5)$$

Pour un risque de non-détection $\beta = 100$ %, L_β est égal à zéro et Δ_0 prend une valeur limite:

$$\lim |\Delta| = L_\alpha \sigma_\Delta \quad \dots (6)$$

Pour chaque solution titrante, après les n mesures, on calcule l'écart moyen, Δ , par la formule (1). Si la valeur absolue de Δ est inférieure ou égale à $L_\alpha \sigma_\Delta$, la solution titrante est conservée, avec le risque β d'avoir en réalité une solution présentant un écart au moins égal à Δ_0 . Si $|\Delta|$ est supérieur à $L_\alpha \sigma_\Delta$, on rejette la solution, et le risque pour que ce rejet soit injustifié est égal à α .

3.2.4 Expression du titre de la solution de référence

Si la solution est conservée, son titre est donné, au niveau de confiance de $(100 - \alpha)$, par l'expression:

$$T_c (1 \pm L_\alpha \sigma_T / T_c) \quad \dots (7)$$

a) Exemple

L'exemple qui suit est tiré des annexes E et F.

Si la méthode d'analyse utilisée présente un coefficient de variation de 0,03 % et si l'on utilise les valeurs numériques données dans les annexes A et C, on a:

$$\sigma_m/A_c = 3,00 \times 10^{-4}$$

$$\sigma_A/A_c = 2,74 \times 10^{-4} \text{ (uranium)}$$

$$\sigma_T/T_c = 1,14 \times 10^{-4} \text{ (dichromate de potassium)}$$

Si l'on effectue cinq déterminations, σ_A peut être calculé:

$$\sigma_A = 3,24 \times 10^{-4}$$

On obtient donc, pour un risque α choisi de 5 %, et d'après l'équation (6), une valeur limite de:

$$\begin{aligned} \lim |\Delta| &= 1,96 \times 3,24 \times 10^{-4} \\ &= 6,35 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

Si l'écart moyen est plus grand que cette valeur limite,

$$|\Delta| = \frac{|A_m - A_c|}{A_c} > 0,064 \%$$

il faut rejeter la solution pour essai et préparer une nouvelle solution. Dans ces conditions on court le risque de refuser cinq fois sur 100 une solution qui est en fait correcte.

Si l'écart Δ est inférieur à 0,064 %, la solution est acceptée avec le titre

$$T_c(1 \pm 2,3 \times 10^{-4}) \text{ pour le dichromate de potassium, et}$$

$$A_c(1 \pm 5,5 \times 10^{-4}) \text{ pour l'uranium}$$

suivant que c'est l'une ou l'autre solution que l'on devait vérifier.

Dans ce cas il existe un risque β de 10 % d'accepter ces valeurs alors qu'il existe en fait une erreur supérieure ou égale à Δ_0 :

$$\begin{aligned} \Delta_0 &= (L_\alpha + L_\beta) \sigma_A \\ &= (1,96 + 1,28) \times 3,24 \times 10^{-4} \\ &= 10,5 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

due à une erreur dans la préparation. Le risque β tombe à 1 % si l'erreur de préparation est de 0,14 % ($L_\beta = 2,33$).

b) Remarque

Dans le cas où les deux solutions de référence comparées sont toutes deux à vérifier:

- l'obtention d'un écart inférieur à la valeur limite valide les deux solutions, tout comme la méthode d'analyse;
- l'obtention d'un écart supérieur à la valeur limite conduit à la préparation d'une troisième solution de référence qui sera comparée à l'une des deux précédentes.

L'ensemble des deux vérifications doit permettre de lever l'ambiguïté. Si l'écart persiste, il se peut que la méthode d'analyse présente un biais, qu'il faudra éliminer avant de poursuivre l'essai.

4 Solutions de référence secondaires

Les solutions de référence secondaires sont préparées comme suit:

- à partir de matériaux de référence distribués par des organisations agréées et certifiés avec une précision comprise entre $\pm 0,05 \%$ et $\pm 0,2 \%$; ou
- à partir de matériaux purs non certifiés mais distribués par une organisation agréée.

4.1 Vérification de solutions préparées à partir de matériaux certifiés

Dans ces conditions il sera nécessaire de procéder à une validation identique à celle préconisée pour les solutions de référence primaires (voir article 3). Dans ce cas, l'écart admissible entre le titre mesuré et le titre calculé sera plus élevé et l'acceptation de la solution conduira à adopter le titre et la précision calculés à partir du certificat d'étalonnage du matériau de référence secondaire.

4.2 Étalonnage de solutions préparées à partir de matériaux non certifiés

La solution sera étalonnée à l'aide d'une solution de référence primaire, après s'être assuré de l'absence d'impuretés interférant dans la méthode d'étalonnage.

Outre les interférences possibles liées à la solution de référence secondaire elle-même, il faudra aussi tenir compte de l'erreur systématique éventuelle de la méthode.

Si on appelle σ_b le coefficient de variation de la méthode utilisée pour corriger ou détecter le biais éventuel de l'étalonnage, l'incertitude du titre mesuré sera exprimée par un coefficient de variation calculé à l'aide de l'une des formules suivantes:

$$\frac{\sigma_e}{A_m} = \sqrt{\frac{1}{n} \left(\frac{\sigma_m}{A_m} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_T}{T_c} \right)^2 + \sigma_b^2} \quad \dots (8)$$

ou

$$\frac{\sigma_e}{T_m} = \sqrt{\frac{1}{n} \left(\frac{\sigma_m}{T_m} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_A}{A_c} \right)^2 + \sigma_b^2} \quad \dots (9)$$

selon que l'on étalonne le titre A_m d'une solution de référence d'uranium (ou plutonium), ou le titre T_m d'une solution de référence de dichromate de potassium.

On notera que l'absence d'une telle erreur ne peut être vérifiée au mieux que dans la limite d'incertitude des matériaux de référence utilisés pour la vérifier.

4.3 Exemples numériques

Supposons qu'on ait vérifié l'absence de biais et répété l'essai de nombreuses fois à l'aide d'une solution de référence certifiée avec un coefficient de variation de 0,025 % et d'une solution titrante de dichromate de potassium connue avec un coefficient de variation de 0,010 %. Dans ce cas, $\sigma_b = 0,0269 \times 10^{-2}$.

- a) Étalonnage d'une solution d'uranium par une solution primaire de dichromate de potassium.

Supposons que les écarts-types correspondent aux valeurs données en annexes C et E:

$$\sigma_T/T_c = 1,14 \times 10^{-4}$$

$$\sigma_m/A_m = 3,0 \times 10^{-4}$$

$$\sigma_b = 2,69 \times 10^{-4}$$

Si $n = 5$, on obtient $\sigma_e/A_m = 3,21 \times 10^{-4}$, et une probabilité de 95 % que le titre de la solution soit $A_m(1 \pm 6,3 \times 10^{-4})$.

- b) Étalonnage d'une solution de dichromate de potassium par une solution primaire d'uranium.

Adoptons les écarts-types donnés en annexes A et E:

$$\sigma_A/A_c = 2,74 \times 10^{-4}$$

$$\sigma_m/T_m = 3,0 \times 10^{-4}$$

$$\sigma_b = 2,69 \times 10^{-4}$$

Si $n = 5$, on obtient $\sigma_e/T_m = 4,07 \times 10^{-4}$ et une probabilité de 95 % que le titre de la solution soit $T_m(1 \pm 8,0 \times 10^{-4})$.

4.4 Étalonnage et vérification à l'aide de deux solutions de référence (deux méthodes indépendantes)

La solution est mesurée comme suit:

- a) Par la méthode (1) à l'aide d'une solution de référence S_1 dont le titre S_1 est connu, soit par préparation, soit par dosage, avec une incertitude caractérisée par l'écart-type σ_{S1} . La mesure, caractérisée par l'écart-type σ_1 est effectuée n_1 fois. Soit A_1 la moyenne des résultats.
- b) Par la méthode (2) à l'aide d'une solution de référence S_2 dont le titre S_2 est connu, soit par préparation, soit par dosage, avec une incertitude caractérisée par l'écart-type σ_{S2} . La mesure, caractérisée par l'écart-type σ_2 , est effectuée n_2 fois. Soit A_2 la moyenne des résultats.

La différence relative observée est

$$\Delta = \frac{A_1 - A_2}{A_2} \quad \text{ISO 10980:1995} \quad \text{https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5207434e-3642-403d-b9ce-e50ab5112552/iso-10980-1995} \quad \dots (10)$$

L'écart-type sur la différence Δ observée, σ_Δ , est donné par l'expression

$$\sigma_\Delta = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{S1}}{S_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{S2}}{S_2}\right)^2 + \frac{1}{n_1} \left(\frac{\sigma_1}{A_1}\right)^2 + \frac{1}{n_2} \left(\frac{\sigma_2}{A_2}\right)^2} \quad \dots (11)$$

Si la différence Δ est acceptable, le titre A sera calculé en faisant une moyenne pondérée des valeurs A_1 et A_2 . Aussi, les nombres n_1 et n_2 sont-ils choisis de façon à minimiser la contribution des erreurs aléatoires à la variance de Δ , tout en minimisant le nombre total de mesures.

Cette condition est obtenue quand

$$n_2 = n_1 [(\sigma_2/A_2)/(\sigma_1/A_1)] \quad \dots (12)$$

Pour une valeur fixe de α (la probabilité de rejet injustifié de l'égalité $A_1 = A_2$) et une valeur fixe de β (la probabilité d'accepter cette égalité alors que la valeur réelle de Δ a pour valeur $\Delta_0 = 0$), la valeur de n_1 peut être calculée comme suit:

$$n_1 = \frac{(\sigma_1/A_1) [(\sigma_1/A_1) + (\sigma_2/A_2)]}{[\Delta_0/(L_\alpha + L_\beta)]^2 - (\sigma_{S1}/S_1)^2 - (\sigma_{S2}/S_2)^2} \quad \dots (13)$$

et la valeur de n_2 par la relation (12).

La valeur minimale de Δ_0 que l'on pourra choisir est:

$$\Delta_{\min} = (L_\alpha + L_\beta) \sqrt{(\sigma_{S1}/S_1)^2 + (\sigma_{S2}/S_2)^2} \quad \dots (14)$$

Une fois n_1 et n_2 choisis, on peut calculer la valeur limite de l'écart acceptable, à partir des équations (12) et (6):

$$\lim |\Delta| = L_\alpha \sigma_A$$

- 1) Si $|\Delta|$ est supérieur à cette limite, on refuse l'égalité de A_1 et A_2 , avec un risque α de se tromper. Dans ce cas, il faut mettre en cause:

- la préparation de la solution S_1 , ou
- la préparation de la solution S_2 , ou
- la méthode (1), ou
- la méthode (2), ou
- la préparation de la solution de référence secondaire qui peut contenir un élément interférant dans l'une ou l'autre des méthodes.

- 2) Si $|\Delta|$ est inférieur à cette limite, on accepte l'égalité de A_1 et A_2 . Le titre A est alors calculé en faisant la moyenne pondérée de A_1 et A_2 :

$$A = \frac{A_1/(\sigma_{A1})^2 + A_2/(\sigma_{A2})^2}{1/(\sigma_{A1})^2 + 1/(\sigma_{A2})^2} \quad \dots (15)$$

avec

$$(\sigma_{A1}/A_1)^2 = (\sigma_{S1}/S_1)^2 + (\sigma_1/A_1)^2/n_1 \quad \dots (16)$$

$$(\sigma_{A2}/A_2)^2 = (\sigma_{S2}/S_2)^2 + (\sigma_2/A_2)^2/n_2 \quad \dots (17)$$

Les limites de confiance de la meilleure estimation sont:

$$A(1 \pm L_\alpha \sigma/A) \quad \dots (18)$$

avec

$$\sigma/A = \frac{1}{\sqrt{1/(\sigma_{A1}/A_1)^2 + 1/(\sigma_{A2}/A_2)^2}} \quad \dots (19)$$

On trouvera un exemple numérique en annexe G.

5 Expression des résultats

Les résultats des vérifications doivent faire l'objet d'un protocole.

En annexe H est donné un exemple de protocole applicable à la vérification du titre d'une solution de référence par titrage à l'aide d'une deuxième solution de référence.

Annexe A (normative)

Préparation de solutions de référence primaires d'uranium

A.1 Objet

Ce mode opératoire décrit la préparation des solutions de référence primaires d'uranium, utilisables:

- pour s'assurer de la qualité de la préparation de la solution de référence primaire de dichromate de potassium;
- pour étalonner ou vérifier les solutions de référence secondaires de dichromate de potassium utilisées dans les analyses de bilan U et Pu par titrage;
- pour l'étalonnage des solutions de traceurs isotopiques utilisées dans les analyses d'uranium par dilution isotopique.

A.2 Matériaux de référence et réactifs

Tous les réactifs doivent être de qualité analytique reconnue et de très grande pureté.

A.2.1 Uranium métal, de pureté certifiée à $\pm 0,05$ % ou mieux ($\pm 2\sigma_R$) (par exemple: NBL 112, MU1/EC 101, MU2 ou NBS 960).

A.2.2 Acide nitrique concentré.

ISO 10980:1995

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5207434e-3642-403d-b9ce-59a55501570c/iso-10980-1995>

A.2.3 Acide nitrique, solution, $c(\text{HNO}_3) = 6 \text{ mol/l}$ (environ).

A.2.4 Acide nitrique, solution, $c(\text{HNO}_3) = 3 \text{ mol/l}$.

A.2.5 Acétone très pure.

A.3 Mode opératoire

Préparer la solution de référence par pesée avec exactitude d'un morceau d'uranium métal (A.2.1) de pureté certifiée, suivie de sa dissolution dans l'acide nitrique et de pesée avec exactitude de la solution obtenue.

Toutes les pesées doivent être corrigées des effets de la poussée de l'air.

Les écarts-types des masses doivent être déterminés par une étude préalable des balances utilisées et leur vérification au moment de l'utilisation.

A.3.1 Décapage (à l'acide)

Tremper le(s) morceau(x) d'uranium (A.2.1) à dissoudre dans la solution d'acide nitrique (A.2.3) jusqu'à élimination de toute trace visible d'oxydation superficielle.

Rincer abondamment avec de l'eau distillée, puis tremper dans l'acétone (A.2.5). Sécher à l'air ou mieux sous courant d'azote ou d'argon.

Peser le(s) morceau(x) d'uranium aussitôt après séchage, dans le récipient de dissolution taré avec la plus grande précision possible, à l'aide d'une balance préalablement vérifiée. La masse, m_0 , de l'uranium, après correction de poussée atmosphérique, doit être supérieure à 1 g et déterminée avec une exactitude de $\pm 0,2 \text{ mg}$ ou mieux.

A.3.2 Dissolution

Ajouter dans le flacon de dissolution de l'acide nitrique concentré (A.2.2) en quantité suffisante pour obtenir une dissolution complète (à titre indicatif, par exemple 10 ml pour 0,5 g d'uranium). Chauffer à douce ébullition jusqu'à la disparition totale des particules solides et l'obtention d'une solution limpide. Cette opération doit être effectuée sans aucune projection: on utilisera de préférence un flacon haut à col étroit, surmonté d'un petit entonnoir, ou un dissolvant à reflux.

Après refroidissement, diluer avec la solution d'acide nitrique (A.2.4) pour obtenir approximativement la concentration désirée, en rinçant soigneusement les bords du flacon. Si cette opération ne peut se faire dans le dissolvant, transvaser soigneusement la solution dans un flacon préalablement taré et rincer plusieurs fois le dissolvant avec la solution d'acide nitrique (A.2.4), avant de compléter le volume.

Peser avec la meilleure précision possible et noter la masse nette, M_1 , de la solution de référence ainsi préparée.

Boucher soigneusement et agiter pour homogénéiser.

A.3.3 Dilution éventuelle

À l'aide d'une burette à peser (ou tout autre dispositif approprié) transférer une quantité connue (de masse m_1) de la solution de référence (voir A.3.2) dans un flacon préalablement taré (dont la masse de tare est M_t). Déterminer m_1 avec la meilleure précision possible.

Ajouter la quantité voulue de solution d'acide nitrique (A.2.4).

Peser de nouveau avec la meilleure précision possible et noter la masse nette, M_2 , de la solution diluée.

Boucher soigneusement et agiter pour homogénéiser.

A.4 Utilisation

Au moment de l'emploi, la prise d'essai doit être effectuée par pesée précise. Dans la mesure du possible, les prises d'essai doivent être effectuées, aussitôt terminée la préparation de la solution, et conservées en flacons bouchés, jusqu'à leur utilisation.

Dans le cas d'une conservation relativement longue de la solution, il sera utile de vérifier la stabilité de la masse du flacon bouché. La solution sera rejetée, s'il y a diminution sensible de cette masse au cours du stockage.

A.5 Titre de la solution

Le titre de la solution, A_c , est donné, en fraction massique, par l'équation:

$$A_c = R \times 10^{-2} (m_0/M_1) (m_1/M_2) \quad \dots (A.1)$$

ou, en moles par gramme, par l'équation:

$$A_c = (1/M_A) R \times 10^{-2} (m_0/M_1) (m_1/M_2) \quad \dots (A.2)$$

où

R est la teneur en uranium dans le métal certifié, en pourcentage;

m_0 est la masse d'uranium;

M_1 est la masse de la solution de référence;

m_1 est la masse de la solution de référence transvasée dans le flacon taré;

M_2 est la masse de la solution diluée;

M_A est la masse molaire de l'uranium, en grammes par mole.

A_c est connu avec une précision de $\pm 2\sigma_A$. L'écart-type, σ_A , est obtenu à partir de l'équation:

$$\frac{\sigma_A^2}{A_c^2} = \frac{\sigma_R^2}{R^2} + \frac{\sigma_{m0}^2}{m_0^2} + \frac{\sigma_{M1}^2}{M_1^2} + \frac{\sigma_{m1}^2}{m_1^2} + \frac{\sigma_{M2}^2}{M_2^2} \quad \dots (A.3)$$

EXEMPLE:

$R = 100 \%$	$\sigma_R/R = 2,5 \times 10^{-4}$
$m_0 = 1,000 \text{ 0 g}$	$\sigma_{m0} = 0,1 \text{ mg}$
$M_1 = 80,000 \text{ 0 g}$	$\sigma_{M1} = 0,1 \text{ mg}$
$m_1 = 20,000 \text{ g}$	$\sigma_{m1} = 1 \text{ mg}$
$M_2 = 500,000 \text{ g}$	$\sigma_{M2} = 1 \text{ mg}$
$(\sigma_A/A_c)^2 = (2,5 \times 10^{-4})^2 + (10^{-4})^2 + (10^{-4}/80)^2 + (10^{-3}/20)^2 + (10^{-3}/500)^2$	
$\sigma_A/A_c = 2,74 \times 10^{-4}$	
$A_c = (5,000 \text{ 0} \pm 0,002 \text{ 7}) \times 10^{-4} \text{ grammes d'uranium par gramme de solution.}$	

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10980:1995

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5207434e-3642-403d-b9ce-e50ab5112552/iso-10980-1995>