
**Technologie du combustible nucléaire —
Dosage de l'uranium dans des solutions,
l'hexafluorure d'uranium et des solides —**

Partie 1:

**Méthode titrimétrique par réduction au
fer(II) et oxydation au bichromate de
potassium**

*Nuclear fuel technology — Determination of uranium in solutions,
uranium hexafluoride and solids —*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/siv/1/a592e6-016f-4bed-b68d-757149-21609-7097-1-2004>

*Part 1: Iron(II) reduction/potassium dichromate oxidation titrimetric
method*



PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 7097-1:2004](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/17a592e8-b18f-4bed-b68d-7007de89c2b6/iso-7097-1-2004)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/17a592e8-b18f-4bed-b68d-7007de89c2b6/iso-7097-1-2004>

© ISO 2004

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'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax. + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
Introduction.....	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Principe	1
4 Réactions et interférences	2
4.1 Réactions	2
4.2 Interférences	2
5 Réactifs	3
6 Appareillage	6
7 Préparation des échantillons	6
7.1 Généralité	6
7.2 Uranium métal	7
7.3 Pastilles de dioxyde d'uranium	7
7.4 Poudre d'oxyde d'uranium (UO₂, UO₃, U₃O₈)	7
7.5 Hexafluorure d'uranium	7
7.6 Nitrate d'uranyle hexahydrate	7
8 Mode opératoire	8
9 Expression des résultats	9
9.1 Généralités	9
9.2 Mode de calcul	9
9.3 Répétabilité	10
9.4 Biais	10
10 Rapport d'essai	10
Annexe A (informative) Information sur l'échantillonnage et calculs des résultats	11
Bibliographie	14

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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. 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.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 7097-1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 85, *Énergie nucléaire*, sous-comité SC 5, *Technologie du combustible nucléaire*.

Cette première édition de l'ISO 7097-1, conjointement à l'ISO 7097-2:2004, annule et remplace l'ISO 7097:1983, qui a fait l'objet d'une révision technique, et l'ISO 9989:1996.

L'ISO 7097 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Technologie du combustible nucléaire — Dosage de l'uranium dans des solutions, l'hexafluorure d'uranium et des solides*:

- *Partie 1: Méthode titrimétrique par réduction au fer(II) et oxydation au bichromate de potassium*
- *Partie 2: Méthode titrimétrique par réduction au fer(II) et oxydation au cérium(IV)*

Introduction

La présente partie de l'ISO 7097 décrit des modes opératoires pour la détermination de l'uranium dans des solutions, l'hexafluorure d'uranium et des solides. Les modes opératoires décrits dans les deux parties indépendantes de l'ISO 7097 sont similaires: la présente partie utilise un titrage au bichromate de potassium et l'ISO 7097-2 un titrage au cérium(IV).

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 7097-1:2004

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/17a592e8-b18f-4bed-b68d-7007de89c2b6/iso-7097-1-2004>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 7097-1:2004

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/17a592e8-b18f-4bed-b68d-7007de89c2b6/iso-7097-1-2004>

Technologie du combustible nucléaire — Dosage de l'uranium dans des solutions, l'hexafluorure d'uranium et des solides —

Partie 1:

Méthode titrimétrique par réduction au fer(II) et oxydation au bichromate de potassium

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 7097 spécifie une méthode analytique de dosage de l'uranium dans les produits purs tels que U métal, UO_2 , UO_3 , U_3O_8 , le nitrate d'uranyle et l'hexafluorure d'uranium du cycle du combustible. Ce mode opératoire est suffisamment juste et précis pour être utilisé pour la comptabilité des matières nucléaires.

Cette méthode peut être appliquée directement pour les analyses de solutions d'uranium et d'oxydes d'uranium, irradiés ou non, et de solution de nitrate d'uranyle de qualité nucléaire. Les produits de fission présents équivalents jusqu'à un taux de combustion des atomes lourds de l'ordre de 10 % n'interfèrent pas, et les autres éléments qui pourraient causer des interférences ne sont pas normalement présents à des teneurs suffisantes pour affecter le résultat de façon significative.

La méthode recommande une pesée d'une aliquote d'échantillon et un titrage gravimétrique 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.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 9894: *Sous-échantillonnage de l'hexafluorure d'uranium en phase liquide*

ISO 10980: *Vérification du titre des solutions de référence utilisées pour la mesure des concentrations*

3 Principe

Réduction de l'uranium(VI) en uranium(IV) dans une solution concentrée d'acide phosphorique par réaction avec le sulfate de fer(II) en présence d'acide amidosulfurique. Oxydation du sulfate de fer(II) en excès par l'acide nitrique en présence de molybdène et dosage titrimétrique de l'uranium(IV) à l'aide d'une solution étalonée de bichromate de potassium jusqu'au point équivalent potentiométrique, voir les Références [1], [2], [3], [4].

Une aliquote de l'échantillon contenant environ 40 mg à 60 mg d'uranium dans une solution d'acide sulfurique est prise pour le titrage. Addition d'une solution de sulfate de fer(II) en excès pour réduire tout l'uranium à l'état tétravalent dans de l'acide orthophosphorique concentré. Addition d'acide amidosulfurique pour éliminer les

ions nitrites formés à cette étape. L'excès de fer(II) est oxydé par l'acide nitrique, catalysé par le molybdène, en des temps et des températures contrôlés. L'uranium(IV) est déterminé par titration massique avec une solution étalon de bichromate de potassium au point potentiométrique d'équilibre. Pour améliorer la précision, la titration est réalisée en présence de vanadium(IV), qui accroît la vitesse de réaction. L'addition de la solution de Vanadium(IV) agit aussi sur la dilution de la solution de l'échantillon et décale le potentiel redox, ce qui permet au titrage de se réaliser.

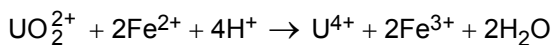
La solution de bichromate de potassium est étalonnée soit avec un matériau de référence à base d'uranium internationalement reconnu, soit en utilisant une solution étalon de bichromate de potassium SRM 136 de NIST (National Institute of Standards and Technology). Voir l'ISO 10980.

4 Réactions et interférences

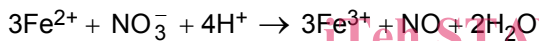
4.1 Réactions

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

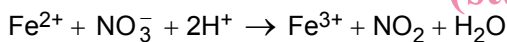
a) Dans la solution concentrée d'acide phosphorique:



Mo

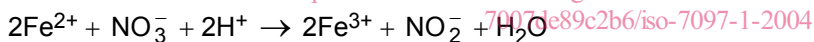


Mo

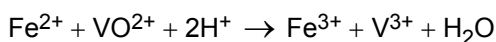
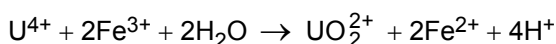


ISO 7097-1:2004

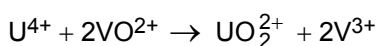
Mo <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/17a592e8-b18f-4bed-b68d-70075e89c2b6/iso-7097-1-2004>



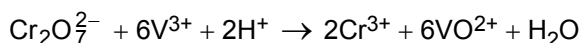
b) Dans la solution diluée d'acide phosphorique:



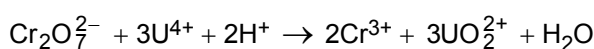
La réaction globale peut donc se représenter sous la forme:



c) Au titrage à l'aide de la solution de bichromate de potassium:



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



4.2 Interférences

La procédure de titration par oxydoréduction est moins sujette à l'interférence des ions étrangers que la plupart des autres méthodes de dosage de l'uranium. Dans les solutions habituelles de retraitement, le fluor,

les perchlorates, sulfate, Be, Si, Nb, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, W, Cu, Sb(V), Pb, Pu, Np, Am, les terres rares et les métaux alcalins n'interfèrent pas. Les nitrates et peroxydes n'interfèrent pas à moins de concentrations supérieures à la normale.

Plus précisément:

- a) Al, Zr et NO_2^- n'interfèrent pas dans la gamme de concentrations 0 mg à 10 mg dans l'aliquote;
- b) As(V) et Th n'interfèrent pas dans la gamme de concentrations 0 mg à 2 mg dans l'aliquote;
- c) Mo et Mn n'interfèrent pas dans la gamme de concentrations 0 mg à 1 mg dans l'aliquote; Mo interfère seulement si de grandes quantités de nitrate sont aussi présentes et vice versa;
- d) Bromure, oxalate, Au, Sn et quelques éléments du groupe des platinoïdes interfèrent légèrement;
- e) les interférences des iode, iodate, Ag, V(V) et Tc sont plus importantes;
- f) As(III) et Sb(III) induisent un biais qui est proportionnel à la quantité ajoutée.

Dans de telles conditions les interférences cumulées sont inférieures à 0,2 %.

L'effet possible de radiations β et γ intenses et de quelques espèces radioactives (par exemple ruthénium) sur le système d'électrodes reste à établir. Bien que les types de matériaux à analyser couvrent une large gamme, il convient que l'utilisateur de la méthode considère la possibilité d'interférences pour chaque cas spécifique, prenant en compte les informations détaillées publiées et les résultats des essais complémentaires qui pourraient être nécessaires.

(standards.iteh.ai)

5 Réactifs

Au cours de l'analyse utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée ou déminéralisée (résistivité supérieure à 10 M Ω ·cm).

5.1 Acide fluorhydrique (HF), $c \approx 22 \text{ mol/l}$ ($d_4^{20} = 1,18$).

5.2 Acide nitrique (HNO_3), $c \approx 16 \text{ mol/l}$ ($d_4^{20} = 1,42$).

5.3 Acide nitrique (HNO_3), $c \approx 4 \text{ mol/l}$

Diluer un volume l'acide nitrique 16 mol/l (5.2) avec trois volumes d'eau.

5.4 Acide orthophosphorique (H_3PO_4), $c \approx 15 \text{ mol/l}$ ($d_4^{20} = 1,71$), vérifier sur chaque lot acheté la présence excessive d'agents réducteurs tels que Sb(III) comme suit. Mélanger ensemble 10 ml d'acide phosphorique (5.4), 10 ml d'eau distillée, et 0,2 ml de KMnO_4 0,02 mol/l (5.12). Chauffer à ébullition sur une plaque chauffante, transférer dans un bain de vapeur, et laisser 10 min. Rejeter le lot si la couleur rose disparaît. (Cette étape peut être supprimée si l'utilisateur est certain que la teneur en agents réducteurs est faible.)

5.5 Acide sulfurique (H_2SO_4), $c \approx 18 \text{ mol/l}$ ($d_4^{20} = 1,84$).

5.6 Acide sulfurique (H_2SO_4), $c \approx 0,5 \text{ mol/l}$.

Ajouter doucement et avec soin 28 ml d'acide sulfurique (5.5) à 900 ml d'eau sans cesser d'agiter. Refroidir et ajuster la solution à 1 000 ml avec de l'eau.

5.7 Sulfate de fer(II) ($\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$), $c \approx 1 \text{ mol/l}$.

Ajouter doucement et avec soin 10 ml d'acide sulfurique (5.6) à 75 ml d'eau dans un bécher de 500 ml sans cesser d'agiter. Ajouter $28 \text{ g} \pm 1 \text{ g}$ de sulfate de fer(II) ($\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) et agiter jusqu'à dissolution. Compléter à 100 ml et homogénéiser. Cette solution n'est pas stable dans toutes les conditions et pour des périodes de temps prolongées; son utilisation doit être vérifiée avec une périodicité définie par l'expérience du laboratoire en utilisant un test de contrôle qualité approprié.

5.8 Acide amidosulfurique ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$), $c \approx 1,55 \text{ mol/l}$.

Dissoudre 150 g d'acide amidosulfurique dans moins de 1 l d'eau à la température ambiante et diluer la solution finale à 1 l. La solution étant presque saturée, un chauffage tendrait à décomposer l'acide amidosulfurique. Cette solution n'est pas stable et son utilisation doit être vérifiée avec une périodicité définie par un test de contrôle qualité approprié.

5.9 Réactif oxydant.

Dissoudre $10,0 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ de heptamolybdate d'ammonium [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}$] dans 250 ml d'eau.

Ajouter 10 ml d'acide amidosulfurique (5.8) à 50 ml d'acide nitrique (5.2), bien mélanger, ajouter 10 ml de solution d'heptamolybdate d'ammonium et ajouter 30 ml d'eau pure. Cette solution peut être instable dans certaines conditions et son utilisation doit être vérifiée, avec une périodicité définie en utilisant un test de contrôle qualité approprié.

5.10 Oxysulfate de vanadium(IV), $c \approx 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Peser approximativement 2 g d'oxysulfate de vanadium(IV) ($\text{VOSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) et les dissoudre dans 200 ml de la solution d'acide sulfurique (5.6). Compléter à 1 l avec de l'eau pure et homogénéiser. Cette solution n'est pas stable et son utilisation doit être vérifiée périodiquement en utilisant un test approprié de contrôle qualité.

Les nouveaux lots d'oxysulfate de vanadium(IV) dihydrate peuvent être testés par la titration d'échantillons d'uranium, comme décrit de 8.1 à 8.10, en utilisant à la fois une solution fraîche d'oxysulfate de vanadium(IV) et une solution d'oxysulfate de vanadium(IV) d'un lot précédemment contrôlé.

5.11 Bichromate de potassium, ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), $c \approx 0,0085 \text{ mol/l}$.

Peser à 0,01 g près une fiole jaugée de 500 ml, propre et sèche. Enregistrer cette masse comme étant m_1 . Peser à 0,1 mg près environ 1,25 g de bichromate de potassium desséché ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), enregistrer cette masse comme étant m_2 et dissoudre dans de l'eau.

NOTE Le bichromate de potassium peut contenir de l'eau adsorbée. Suivre les instructions du certificat NIST pour sécher le bichromate de potassium NIST SRM 136.

Transvaser quantitativement la solution de bichromate de potassium dans la fiole tarée, compléter à 500 ml avec de l'eau. Peser à 10 mg près la fiole et son contenu. Enregistrer cette masse comme étant m_3 , et ensuite homogénéiser. Calculer selon l'Équation (1) la concentration en dichromate, B_1 , en moles par kilogramme de bichromate dans la solution, en appliquant les corrections nécessaires de pureté et de poussée de l'air à la masse, m_2 , en moles par kilogramme du bichromate solide:

$$B_1 = \frac{m_2}{0,29418 (m_3 - m_1)} \tag{1}$$

5.12 Permanganate de potassium, 0,02 mol/l.

Dissoudre 0,33 g de KMnO_4 dans 100 ml d'eau distillée. Faire bouillir doucement pendant 15 min, refroidir et filtrer sur laine de verre. Stocker dans un flacon de verre brun.

5.13 Vérification de la concentration de la solution de bichromate de potassium

La concentration de la solution de bichromate de potassium doit être vérifiée par comparaison avec un matériau de référence à base d'uranium internationalement reconnu certifié à $\pm 0,5\%$ ou mieux, tel que l'uranium métal pur (par exemple NBL CRM 112A ou CETAMA-MU2) ou de l' U_3O_8 pur (par exemple NBL CRM 129). La comparaison doit être faite en soumettant à la procédure ci-dessous au moins cinq prises d'essai séparées du matériau de référence choisi.

Peser à 0,1 mg près 1,0 g à 1,2 g du matériau uranium de référence dans un bécher de forme haute de 100 ml. Enregistrer cette masse comme étant m_4 . 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 stable. Une fois la dissolution achevée, laisser refroidir et transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 50 ml, propre et sèche, pesée à 0,1 mg près. Enregistrer cette masse comme étant m_5 . Diluer à 50 ml avec de l'eau et peser la fiole et son contenu à 0,1 mg près. Enregistrer cette masse comme étant m_6 . Prélever une quantité aliquote pesée de la solution par la méthode décrite de 7.2 à 7.5, comme si la solution était une prise d'essai et calculer la concentration, $B_{U,1}$, en uranium de la solution, selon l'Équation 5.

Appliquer la correction de poussée d'air à m_4 seulement, à l'aide de l'Équation (2):

$$m_{\text{ref}} = \left[1 + \rho_a (1/\rho - 1/\rho') \right] m_4 \quad (2)$$

où

m_{ref} est la masse du matériau de référence;

m_4 est la masse apparente lue sur la balance;

ρ_a est la masse volumique de l'air; [ISO 7097-1:2004](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/17a592e8-b18f-4bed-b68d-32571b110716/iso-7097-1-2004)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/17a592e8-b18f-4bed-b68d-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/17a592e8-b18f-4bed-b68d-32571b110716/iso-7097-1-2004)

ρ est la masse volumique de l'échantillon; [32571b110716/iso-7097-1-2004](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/17a592e8-b18f-4bed-b68d-32571b110716/iso-7097-1-2004)

ρ' est la masse volumique du poids de référence de la balance.

Calculer la teneur mesurée en milligrammes par gramme, $B_{U,2}$, en uranium du matériau de référence, à l'aide de l'Équation (3):

$$B_{U,2} = B_{U,1} \frac{m_6 - m_5}{m_{\text{ref}}} \quad (3)$$

où

$B_{U,1}$ est la concentration en uranium de la solution de référence, exprimée en milligrammes par gramme de solution;

m_5 est la masse du flacon de 50 ml, exprimée en grammes;

m_6 est la masse du flacon de 50 ml plus son contenu, exprimée en grammes.

La concentration en bichromate de potassium (B_1) est acceptée si la différence relative entre la mesure et la teneur certifiée en uranium n'excède pas 0,05 %. Si non, recommencer l'ensemble de l'opération.

On peut également vérifier la solution de bichromate de potassium par comparaison directe avec du bichromate de potassium de référence NIST SRM 136. Voir l'ISO 10980.