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

Partie 2:

**Méthode titrimétrique par réduction au
fer(II) et oxydation au cérium(IV)**

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

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

ISO 7097-2:2004

Part 2: Iron(II) reduction/cerium(IV) oxidation titrimetric method

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/404774dc-375d-4a71-a0a5-7eb44caf2980/iso-7097-2-2004>



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 7097-2:2004](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a8474fdc-375d-4a71-a0a5-7eb44caf2980/iso-7097-2-2004)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a8474fdc-375d-4a71-a0a5-7eb44caf2980/iso-7097-2-2004>

© 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	5
7 Préparation des échantillons	6
7.1 Généralité	6
7.2 Uranium métal	6
7.3 Pastilles de dioxyde d'uranium	6
7.4 Poudre d'oxyde d'uranium (UO₂, UO₃, U₃O₈)	6
7.5 Hexafluorure d'uranium	7
7.6 Nitrate d'uranyle hexahydrate	7
8 Mode opératoire	7
9 Expression des résultats	8
9.1 Généralités	8
9.2 Mode de calcul	8
9.3 Répétabilité	9
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 7097-2 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 7097-2, conjointement à l'ISO 7097-1:2004, 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 cette Norme internationale sont similaires: la présente partie utilise un titrage au cérium(IV) et l'ISO 7097-1 un titrage au bichromate de potassium.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 7097-2:2004](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a8474fdc-375d-4a71-a0a5-7eb44caf2980/iso-7097-2-2004)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a8474fdc-375d-4a71-a0a5-7eb44caf2980/iso-7097-2-2004>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 7097-2:2004

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a8474fdc-375d-4a71-a0a5-7eb44caf2980/iso-7097-2-2004>

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

Partie 2:

Méthode titrimétrique par réduction au fer(II) et oxydation au cérium(IV)

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 ne génère pas de déchets toxiques comme le font les titrations au bichromate de potassium. La méthode ne peut pas s'appliquer aux matières impures ou déchets jusqu'à ce que les résultats obtenus soient statistiquement comparables à ceux obtenus par la méthode au bichromate de potassium sur les échantillons du même type.

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

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. De l'acide amidosulfurique est ajouté pour éliminer les ions nitrites ou les oxydes d'azote (NO_x) formés aux différentes étapes. De la solution de sulfate de fer(II) est ajoutée en excès pour réduire tout l'uranium à l'état tétravalent dans de l'acide orthophosphorique concentré. L'excès de fer(II) est oxydé par l'acide nitrique, catalysé par le molybdène, en des temps et température contrôlés. L'uranium(IV) est déterminé par titration massique avec un étalon de sulfate de cérium(IV) au point potentiométrique d'équilibre, voir les Références [1], [2], [3], [4]. 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.

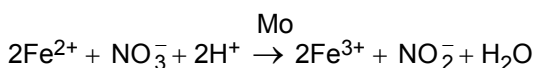
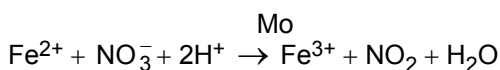
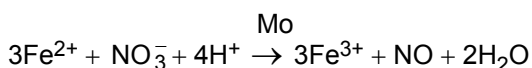
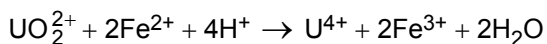
La solution de sulfate de cérium(IV) est étalonnée avec un matériau de référence à base d'uranium internationalement reconnu, comme décrit en 5.15.

4 Réactions et interférences

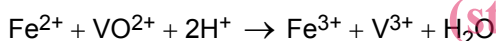
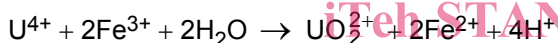
4.1 Réactions

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

a) Dans la solution concentrée d'acide phosphorique:



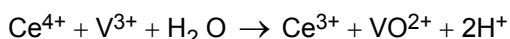
b) Dans la solution diluée d'acide phosphorique:



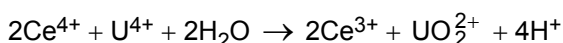
La réaction globale peut donc se représenter sous la forme:04



c) Au titrage à l'aide de la solution de sulfate cérique:



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



4.2 Interférences

Les premiers résultats indiquent que les interférences chimiques en utilisant le cérium comme titrant sont similaires à celles listées ci-dessous pour la procédure au bichromate de potassium.

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, Am, les terres rares et les métaux alcalins n'interfèrent pas. L'amplitude de l'interférence du Np, s'il y en a, n'a pas été vérifiée par des données actuelles. 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. Ces interférences sont éliminées si une quantité suffisante de Ce(IV) est ajoutée au réactif acide phosphorique concentré;

Bien que les types de matériaux à analyser couvrent une large gamme, l'utilisateur de la méthode doit considérer 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.

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), $c \approx 29$ mol/l ($d_4^{20} = 1,18$).

5.2 Acide nitrique, (HNO₃), $c \approx 16$ mol/l ($d_4^{20} = 1,42$).

5.3 Acide nitrique, (HNO₃), $c \approx 4$ mol/l

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

5.4 Acide orthophosphorique (H₃PO₄), $c \approx 15$ 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 orthophosphorique (5.4), 10 ml d'eau distillée, et 0,2 ml de KMnO₄ 0,02 mol/l (5.13). 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 le teneur en agents réducteurs est faible).

5.5 Acide phosphorique réactif, ajouter 1 ml de solution de sulfate cérique 0,4 mol/l (5.12) à une bouteille de 2,5 l d'acide orthophosphorique et agiter.

5.6 Acide sulfurique (H₂SO₄), $c \approx 18$ mol/l ($d_4^{20} = 1,84$).

5.7 Acide sulfurique (H₂SO₄), $c \approx 1$ mol/l.

Ajouter doucement et avec soin 56 ml d'acide sulfurique (5.6) à 900 ml d'eau sans cesser d'agiter. Refroidir et ajuster la solution à 1 000 ml avec de l'eau.

5.8 Sulfate de fer(II) (FeSO₄·7H₂O), $c \approx 1$ 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 g \pm 1 g de sulfate de fer(II) (FeSO₄·7H₂O) 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.

5.9 Acide amidosulfurique (NH₂SO₃H), $c \approx 1,55$ 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.

5.10 Réactif oxydant.

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

Ajouter 10 ml d'acide amidosulfurique (5.9) 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.

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

Peser approximativement 2 g d'oxysulfate de vanadium(IV) ($\text{VOSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et les dissoudre dans 200 ml de la solution d'acide sulfurique (5.7). 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) dihydraté, peuvent être testés par la titration d'échantillon 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.

5.12 Sulfate de cérium, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $c \approx 0,4$ mol/l.

Dissoudre 13,5 g de sulfate de cérium anhydre ou 16,5 g de sulfate de cérium tétra hydraté $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou 21,9 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ dans environ 70 ml d'acide sulfurique 1,0 mol/l (5.7), et diluer à 100 ml avec de l'acide sulfurique (5.7). (La solution peut être portée à ébullition pour améliorer sa stabilité, si désiré.) Entreposer dans l'obscurité.

5.13 Permanganate de potassium, 0,02 mol/l. [ISO 7097-2:2004](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a8474f1c-375d-4a71-a0a5-1e74ca12980/iso-7097-2-2004)

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.

5.14 Préparation de la solution titrante de cérium(IV) à 0,027 mol/l.

Cette procédure préparera 5 l de solution titrante à 0,027 mol/l de cérium(IV). D'autres volumes peuvent être préparés comme désirés.

NOTE La préparation doit démarrer au moins un mois avant l'utilisation envisagée.

Peser 74 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ou 54,6 g de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou 45 g de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ dans une nacelle, une pelle à poudre ou papier. Toute autre source de cérium(IV) est acceptable. Transférer dans une fiole volumétrique de 5 l, et dissoudre dans environ 4 l d'acide sulfurique 1 mol/l (5.7). Diluer au volume avec de l'acide sulfurique 1 mol/l (5.7) et homogénéiser.

Fermer le flacon, l'entreposer dans le noir, et le laisser reposer au moins un mois. Filtrer soigneusement les premiers 4 l de solution dans un second flacon ou bouteille sans remuer le fond qui contient un fin dépôt. Fermer et bien agiter. Entreposer la solution décantée dans l'obscurité en bouteilles de verre fermées de façon étanche. (L'entreposage dans certains conteneurs, en particulier ceux en plastique, peut conduire à une dégradation du titrant. Cependant, toute méthode autre d'entreposage qui maintient la solution stable est possible). Éliminer le résidu restant selon les procédures de laboratoire appropriées.

5.15 Étalonnage de la solution titrante de cérium

Le facteur d'équivalent de titrage de la solution titrante de cérium doit être défini expérimentalement. Un protocole est donné ci-après. D'autres protocoles d'étalonnage statistiquement équivalents peuvent lui être substitués. (Cependant, des titrations moins nombreuses peuvent conduire à une diminution de la précision et à un biais dans les résultats finals).

En utilisant la solution fraîchement préparée de cérium(IV) (5.14), titrer au moins 10 aliquotes de solution(s) de référence certifiée(s) préparée(s) selon les instructions pour ce matériau de référence; la titration d'aliquotes de deux solutions préparées et vérifiées indépendamment est recommandée. Voir l'ISO 10980. En utilisant la méthode décrite à l'Article 8, commencer et terminer la série de titrages de contrôle qualité avec un titrant précédemment étalonné. Il convient que les titrages de contrôle qualité soient réalisés sur des aliquotes d'uranium de référence parfaitement caractérisé et les résultats soient examinés comme cela est fait dans le cas d'un programme de contrôle qualité afin que les résultats des titrations puissent être acceptés. Répéter celles des dix titrations dont les aliquotes de solution d'uranium de référence ont été surtitrées ou improprement mesurées.

Calculer la valeur certifiée de chaque aliquote de solution d'uranium de référence.

Un facteur d'équivalence du titrant est calculé pour chaque titration pour évaluer la précision des données.

- a) Un facteur d'équivalence moyen du titrant pour l'uranium normal, B_n , (exprimé en milligrammes d'uranium par gramme de titrant) est calculé à partir des données, à l'exclusion de celles rejetées,
- 1) s'il n'y a pas plus d'une donnée statistiquement rejetée par préparation de solution de référence,
 - 2) si les écarts types des facteurs pour chaque solution, individuellement, et en ensemble combiné, à l'exclusion des valeurs rejetées, sont inférieurs à 0,07 %, ou
 - 3) si les facteurs moyens pour les deux solutions sont statistiquement équivalents.
- b) Si les données ne respectent pas ces critères, il est recommandé que l'étalonnage soit recommencé.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

6 Appareillage

L'appareillage nécessaire comprend le matériel courant de laboratoire nucléaire, et en particulier ce qui suit.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a8474fdc-375d-4a71-a0a5->

6.1 Millivoltmètre, à forte impédance (résistance d'entrée $\geq 100 \text{ M}\Omega$) à affichage numérique, dont le pouvoir de résolution souhaitable est de 1 mV.

6.2 Électrode en fil de platine ou «électrode-bêche» (aire de 2 cm^2).

La performance de l'électrode doit être contrôlée 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 (5.2) contenant un peu de sulfate cérique, puis rincée soigneusement dans de l'eau distillée. On peut aussi porter l'électrode au rouge dans une flamme nue (sans soufre).

6.3 Électrode de référence, disponible commercialement au calomel saturé ou électrode de référence au sulfate mercureux dans du sulfate de potassium saturé.

Au cas où l'emploi de mercure n'est pas autorisé, on peut utiliser une électrode de référence Ag/AgCl dans une solution de KCl à 1 mol/l. L'électrode au calomel ou Ag/AgCl doit cependant être placée dans un pont électrolytique rempli d'une solution saturée de K_2SO_4 pour ralentir la diffusion d'ions chlorure vers la cellule de titrage. Soustraire 20 mV aux potentiels indiqués dans la procédure donnée à l'Article 8 quand on utilise une électrode Ag/AgCl en milieu KCl à 1 mol/l; ajouter 400 mV à tous les potentiels spécifiés si on utilise une électrode au calomel.

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

6.5 Une balance analytique, de portée jusqu'à 200 g, pesant à 0,1 mg près ou mieux.

6.6 Appareillage de titrage, comprenant un microdistributeur, pouvant verser des incréments de solution de 20 mg ou moins.