
**Poudres et pastilles frittées (U,Pu)O₂ —
Détermination du chlore et du fluor**

*(U, Pu)O₂ Powders and sintered pellets — Determination of
chlorine and fluorine*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 21613:2015](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b30b4afe-744c-41ef-8254-0897251f8af5/iso-21613-2015)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b30b4afe-744c-41ef-8254-0897251f8af5/iso-21613-2015>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 21613:2015

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b30b4afe-744c-41ef-8254-0897251f8af5/iso-21613-2015>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2015, Publié en Suisse

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Ch. de Blandonnet 8 • CP 401
CH-1214 Vernier, Geneva, Switzerland
Tel. +41 22 749 01 11
Fax +41 22 749 09 47
copyright@iso.org
www.iso.org

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Principe	1
4 Réactifs	1
5 Appareillage	5
5.1 Équipement de laboratoire classique.....	5
5.5 Mesurage d'analyse des ions avec appareillage à électrode sélective.....	5
5.6 Système de chromatographie à échange d'ions.....	5
5.7 Mortier.....	6
6 Mode opératoire	6
6.1 Pyrohydrolyse des échantillons.....	6
6.1.1 Essai à blanc.....	6
6.1.2 Échantillon de poudre de (U,Pu)O ₂	6
6.1.3 Échantillon de pastille de (U,Pu)O ₂	6
6.1.4 Pyrohydrolyse.....	7
6.2 Mesurage des solutions de pyrohydrolyse.....	8
6.2.1 Mesurage par électrode sélective.....	8
6.2.2 Mesurage par chromatographie ionique.....	9
6.3 Expression des résultats.....	10
6.3.1 Calcul.....	10
6.3.2 Limites de validation.....	11
6.3.3 Limites de dosage.....	11
6.3.4 Incertitude sur la détermination des teneurs.....	12
7 Rapport d'essai	12
Bibliographie	13

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'OMC concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: [Avant-propos - Informations supplémentaires.](http://www.iso.org/standards/standards/sist/b30b4afe-744c-41ef-8254-0897251f8af5/iso-21613-2015)

Le comité chargé de l'élaboration du présent document est l'ISO/TC 85, *Énergie nucléaire, technologies nucléaires, et radioprotection*, sous-comité SC 5, *Cycle du combustible nucléaire*.

Poudres et pastilles frittées (U,Pu)O₂ — Détermination du chlore et du fluor

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale décrit une méthode de dosage du chlore et du fluor dans les poudres et les pastilles frittées d'oxyde mixte (U,Pu)O₂. Elle s'applique à l'analyse d'échantillons contenant de 5 µg.g⁻¹ à 50 µg.g⁻¹ de chlore et de 2 µg.g⁻¹ à 50 µg.g⁻¹ de fluor.

En ce qui concerne les poudres et les pastilles frittées d'UO₂, voir la norme ISO 22875.

2 Références normatives

Les documents ci-après, dans leur intégralité ou non, sont des références normatives indispensables à 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 3696, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai*

ISO 22875, *Énergie nucléaire — Détermination du chlore et du fluor dans les poudres de dioxyde d'uranium et les pastilles frittées*

ISO 9892, *Métal d'uranium, poudre et pastilles frittées de dioxyde d'uranium, et solutions de nitrate d'uranyle — Détermination de la teneur en fluor*

Méthode de l'électrode sélective des ions fluorure
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b30b4afe-744c-41ef-8254-0897251f8af5/iso-21613-2015>

3 Principe

Les échantillons sont pyrohydrolysés à une température comprise entre 850 °C et 1 000 °C dans un four tubulaire alimenté en vapeur d'eau ou en oxygène humidifié. Le chlore et le fluor sont piégés sous forme d'acides halogénés et sont entraînés jusque dans une solution aqueuse. La teneur en ions chlorure et celle en ions fluorure sont mesurées à l'aide d'électrodes sélectives ou par toute autre méthode appropriée, par exemple par chromatographie ionique.

4 Réactifs

N'utiliser que des réactifs de qualité analytique reconnue.

4.1 Eau déminéralisée, il est recommandé que sa qualité soit au minimum conforme à la qualité 1 de l'ISO 3696.

4.2 Chlorure de sodium anhydre (NaCl), de qualité analytique.

4.3 Fluorure de sodium anhydre (NaF), de qualité analytique.

4.4 Solution d'hydroxyde de sodium concentrée, $w(\text{NaOH}) = 32 \%$, ayant une masse volumique d'environ 1,35 g.ml⁻¹.

La solution d'hydroxyde de sodium concentrée (4.4) est utilisée pour préparer les solutions d'hydroxyde de sodium (4.4.1, 4.4.2, et 4.4.3). Les concentrations des solutions (4.4.1, 4.4.2, et 4.4.3) sont des exemples de solutions de référence qui peuvent être utilisées.

4.4.1 Solution d'hydroxyde de sodium, $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol.l}^{-1}$.

Ce réactif peut également être préparé à partir d'hydroxyde de sodium sous forme solide de différentes façons.

Le mode opératoire peut par exemple être le suivant.

Introduire 460 ml de solution d'hydroxyde de sodium concentrée (4.4) dans une fiole jaugée de 1 000 ml, puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée (4.1) et homogénéiser.

Ce réactif peut également être préparé en dissolvant de l'hydroxyde de sodium sous forme solide (4.5) avec de l'eau déminéralisée (4.1).

4.4.2 Solution d'hydroxyde de sodium, $c(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$.

Introduire 46 ml de solution d'hydroxyde de sodium concentrée (4.4) dans une fiole jaugée de 1 000 ml, puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée (4.1) et homogénéiser.

4.4.3 Solution d'hydroxyde de sodium, $c(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$.

Introduire 100 ml de solution d'hydroxyde de sodium à $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ (4.4.2) dans une fiole jaugée de 1 000 ml, puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée (4.1) et homogénéiser.

4.4.4 Solution d'hydroxyde de sodium, $c(\text{NaOH}) = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ (ou pH de 10).

La concentration de la solution (4.4.4) est un exemple de solution réceptrice qui peut être utilisée pour un dosage par chromatographie.

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

4.5 Hydroxyde de sodium anhydre (NaOH), sous forme de granules.

ISO 21613:2015

4.6 Acide acétique glacial, (CH_3COOH), ayant une masse volumique d'environ $1,06 \text{ g.ml}^{-1}$.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b30b4afe-744c-41ef-8254-089725118a15/iso-21613-2015>

4.7 Acétate de sodium, (CH_3COONa), de qualité analytique.

4.8 Solution tampon

Il est recommandé d'utiliser la solution tampon spécifiée ci-dessous pour préserver le pH alcalin de la solution d'absorption. Le mode opératoire de préparation de la solution tampon peut par exemple être le suivant.

Introduire 15 ml d'acide acétique (4.6) dans une fiole jaugée en polyéthylène de 1 000 ml, puis dissoudre 50 g d'acétate de sodium (4.7). Compléter le volume de la solution à environ 900 ml avec de l'eau déminéralisée (4.1). Ajuster le pH à 5,3, par exemple avec la solution d'hydroxyde de sodium à 5 mol.l^{-1} (4.4.1), puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée (4.1) et homogénéiser.

L'ajustement du pH peut être effectué avec une solution d'hydroxyde de sodium d'une autre concentration.

Il est également possible d'utiliser un autre réactif, tel qu'une solution de NaOH contenant de la phénolphthaléine.

4.9 Solution de référence de chlorure

4.9.1 Solution mère de référence de chlorure, $c(\text{Cl}^-) = 0,5 \text{ g.l}^{-1}$.

Dissoudre 166 mg de chlorure de sodium anhydre (4.2) dans de l'eau déminéralisée (4.1). Introduire la solution ainsi obtenue dans une fiole jaugée de 200 ml, puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée (4.1) et homogénéiser.

La solution mère de référence de chlorure (4.9.1) est utilisée pour préparer les solutions de référence de chlorure (4.9.2, 4.9.3, 4.9.4, 4.9.5 et 4.9.6). Les concentrations des solutions (4.9.2, 4.9.3, 4.9.4 et 4.9.5) sont des exemples de solutions de référence qui peuvent être utilisées pour l'étalonnage des électrodes sélectives. Il convient que l'utilisateur détermine les concentrations exactes des solutions d'étalonnage sur la base de la concentration attendue de l'analyte dans la solution tampon de NaOH.

4.9.2 Solution de référence de chlorure, $c(\text{Cl}^-) = 35 \text{ mg.l}^{-1}$.

Prélever à l'aide d'une pipette 70 ml de la solution mère de référence (4.9.1) et les introduire dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium à $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ (4.4.3) et homogénéiser.

4.9.3 Solution de référence de chlorure, $c(\text{Cl}^-) = 8 \text{ mg.l}^{-1}$.

Prélever à l'aide d'une pipette 16 ml de la solution mère de référence (4.9.1) et les introduire dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium à $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ (4.4.3) et homogénéiser.

4.9.4 Solution de référence de chlorure, $c(\text{Cl}^-) = 2,5 \text{ mg.l}^{-1}$.

Prélever à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution mère de référence (4.9.1) et les introduire dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium à $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ (4.4.3) et homogénéiser.

4.9.5 Solution de référence de chlorure, $c(\text{Cl}^-) = 2 \text{ mg.l}^{-1}$.

Prélever à l'aide d'une pipette 25 ml de la solution de référence (4.9.3) et les introduire dans une fiole jaugée de 100 ml. Compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium à $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ (4.4.3) et homogénéiser.

4.9.6 Solution de référence de chlorure, $c(\text{Cl}^-) = X \text{ mg.l}^{-1}$.

Il est possible d'utiliser d'autres concentrations de solution de référence de chlorure. Une solution de référence peut par exemple être préparée en diluant la solution de référence 4.9.1 avec la solution d'hydroxyde de sodium à $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ (4.4.3) pour obtenir la solution de référence (4.9.6).

4.10 Solution de référence de fluorure

4.10.1 Solution mère de référence de fluorure, $c(\text{F}^-) = 0,5 \text{ g.l}^{-1}$.

Dissoudre 221 mg de fluorure de sodium anhydre (4.3) dans de l'eau déminéralisée (4.1). Introduire la solution ainsi obtenue dans une fiole jaugée de 200 ml, compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée (4.1) et homogénéiser.

La solution mère de référence de fluorure (4.10.1) est utilisée pour préparer les solutions de référence de fluorure (4.10.2, 4.10.3, 4.10.4, 4.10.5 et 4.10.6). Les concentrations des solutions (4.10.2, 4.10.3, 4.10.4 et 4.10.5) sont des exemples de solutions de référence qui peuvent être utilisées pour l'étalonnage des électrodes sélectives. Il convient que l'utilisateur détermine les concentrations exactes des solutions d'étalonnage sur la base de la concentration attendue de l'analyte dans la solution tampon de NaOH.

4.10.2 Solution de référence de fluorure, $c(\text{F}^-) = 5 \text{ mg.l}^{-1}$.

Prélever à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution mère de référence (4.10.1) et les introduire dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium à $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ (4.4.3) et homogénéiser.

4.10.3 Solution de référence de fluorure, $c(\text{F}^-) = 2,5 \text{ mg.l}^{-1}$.

Prélever à l'aide d'une pipette 25 ml de la solution de référence (4.10.2) et les introduire dans une fiole jaugée de 50 ml. Compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium à $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ (4.4.3) et homogénéiser.

4.10.4 Solution de référence de fluorure, $c(\text{F}^-) = 1 \text{ mg.l}^{-1}$.

Prélever à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution de référence (4.10.2) et les introduire dans une fiole jaugée de 50 ml. Compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium à $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ (4.4.3) et homogénéiser.

4.10.5 Solution de référence de fluorure, $c(\text{F}^-) = 0,5 \text{ mg.l}^{-1}$.

Prélever à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution de référence (4.10.2) et les introduire dans une fiole jaugée de 100 ml. Compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium à $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ (4.4.3) et homogénéiser.

4.10.6 Solution de référence de fluorure, $c(\text{F}^-) = X \text{ mg.l}^{-1}$.

Il est possible d'utiliser d'autres concentrations de solution de référence de fluorure. Une solution de référence peut par exemple être préparée en diluant la solution de référence 4.10.1 avec la solution d'hydroxyde de sodium à $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ (4.4.3) pour obtenir la solution de référence (4.10.6).

4.11 U_3O_8 ou acide de tungstène anhydre.

Il est possible d'utiliser une poudre de U_3O_8 ou de l'acide de tungstène anhydre exempt d'halogènes afin d'accélérer la réaction de pyrohydrolyse.

4.12 Solution d'éluant concentrée destinée à l'analyse chromatographique, constituée de l'acide 4-hydroxybenzoïque, $c(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}) = 10 \text{ mmol.l}^{-1}$ et de N,N-diéthyléthanolamine, $c((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 11 \text{ mmol.l}^{-1}$.

Le mode opératoire pour préparer la solution d'éluant concentrée peut par exemple être le suivant.

Dissoudre 1,38 g d'acide 4-hydroxybenzoïque dans 700 ml d'eau déminéralisée (4.1).

Transvaser une aliquote de 1,48 ml de N,N-diéthyléthanolamine dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Ajouter la totalité de la solution de dissolution de l'acide 4-hydroxybenzoïque et compléter à 1 000 ml avec de l'eau déminéralisée (4.1). Homogénéiser.

Il convient de conserver la solution préparée dans une bouteille en polyéthylène à placer au réfrigérateur.

Il est également possible d'utiliser une autre solution d'éluant concentrée telle que KOH, NaOH ou $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$.

4.13 Solutions d'éluant standard destinées à l'analyse chromatographique

Le mode opératoire pour préparer les solutions d'éluant standard peut par exemple être le suivant.

Transvaser une aliquote de 50 ml de solution d'éluant concentrée (4.12) dans une fiole jaugée de 500 ml et compléter à 500 ml avec de l'eau déminéralisée (4.1) (mise à température ambiante avant utilisation). Homogénéiser.

La solution d'éluant standard est constituée d'acide 4-hydroxybenzoïque, $c(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}) = 1,0 \text{ mmol.l}^{-1}$ et de N,N-diéthyléthanolamine, $c((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 1,1 \text{ mmol.l}^{-1}$ (pH d'environ 7,9).

Il est recommandé de filtrer la solution avant analyse afin d'éliminer les fines particules.

Il est également possible d'utiliser d'autres solutions d'éluant standard telles que KOH, NaOH ou NaHCO₃/Na₂CO₃ présentant des concentrations différentes.

4.14 Gaz vecteur, air ou oxygène pur.

5 Appareillage

5.1 Équipement de laboratoire classique

5.2 Équipement de pyrohydrolyse, voir [Figure 1](#).

5.2.1 Four tubulaire, équipé d'un régulateur de température étalonné.

5.2.2 Réacteur tubulaire doté d'un réfrigérant, en Inconel¹⁾, en platine ou en quartz.

5.2.3 Générateur de vapeur d'eau, comprenant un réservoir d'eau ([4.1](#)) et présentant des fonctions de chauffage et de régulation de la température permettant de régler le débit de la vapeur d'eau.

5.2.4 Nacelles de combustion, en Inconel¹⁾, en platine, en céramique ou en quartz.

5.3 Fioles jaugées ou tube à essai, de 10, 50, 100 et 1 000 ml. Il est possible d'utiliser des fioles de tout type de matériau après avoir vérifié que les niveaux de blanc en fluorure et en chlorure sont acceptables.

5.4 Balance, d'une précision de 1 mg ou d'une meilleure précision en fonction de la masse de l'échantillon. Vérifier la validité de l'étalonnage avant utilisation.

5.5 Mesurage d'analyse des ions avec appareillage à électrode sélective

5.5.1 Millivoltmètre, la sensibilité requise est d'environ 0,1 mV.

5.5.2 Électrode sélective vis-à-vis des ions chlorure, compatible avec le millivoltmètre.

Tester l'électrode pour vérifier son bon fonctionnement en déterminant sa courbe de réponse conformément au mode opératoire décrit à l'Annexe A de l'ISO 9892 et conformément au manuel d'instruction du fabricant.

5.5.3 Électrode sélective vis-à-vis des ions fluorure, compatible avec le millivoltmètre.

Tester l'électrode pour vérifier son bon fonctionnement en déterminant sa courbe de réponse conformément au mode opératoire décrit à l'Annexe A de l'ISO 9892 et conformément au manuel d'instruction du fabricant.

5.5.4 Électrode de référence à double jonction, compatible avec le millivoltmètre.

5.6 Système de chromatographie à échange d'ions

Chromatographie liquide à haute performance (CLHP) ou tout autre chromatographe ionique.

1) Inconel est un exemple d'un produit adapté disponible dans le commerce. Cette information n'est donnée aux utilisateurs de l'ISO 21613 que par souci de commodité et ne constitue en rien une recommandation de ce produit par l'ISO.