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

*Nuclear energy — Determination of chlorine and fluorine in uranium
dioxide powder and sintered pellets*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 22875:2017](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3188083e-2dfe-4536-b42e-56a8a31b6c91/iso-22875-2017)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3188083e-2dfe-4536-b42e-56a8a31b6c91/iso-22875-2017>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 22875:2017

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3188083e-2dfe-4536-b42e-56a8a31b6c91/iso-22875-2017>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2017, 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
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	1
5 Réactifs	1
6 Appareillage	4
7 Mode opératoire	5
7.1 Étalonnage.....	6
7.1.1 Étalonnage de la chromatographie ionique.....	6
7.1.2 Étalonnage du millivoltmètre.....	6
7.2 Pyrohydrolyse des échantillons.....	6
7.2.1 Mesurage du blanc.....	6
7.2.2 Échantillon de poudre de dioxyde d'uranium.....	8
7.2.3 Échantillon de pastilles de dioxyde d'uranium.....	8
7.3 Mesurage des solutions de pyrohydrolyse.....	8
7.3.1 Mesurage par chromatographie ionique.....	8
7.3.2 Mesurage des ions par électrode spécifique.....	8
8 Expression des résultats	9
8.1 Calculs.....	9
8.2 Limites de validation.....	10
8.3 Limites de détermination.....	10
8.4 Incertitudes.....	11
9 Rapport d'essai	11
Bibliographie	12

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.

(standards.iteh.ai)

Pour une explication de la nature volontaire des normes, 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'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: www.iso.org/iso/fr/avant-propos.html

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 85, *Énergie nucléaire, technologies nucléaires, et radioprotection*, sous-comité SC 5, *Installations nucléaires, procédés et technologies*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 22875:2008), qui a fait l'objet d'une révision technique. Les modifications sont les suivantes:

- abaissement de la température de pyrohydrolyse;
- ajout d'informations concernant la décomposition d'espèces comprenant des chlorures ou des fluorures (voir note de bas de page 2);
- calcul du résultat compte tenu du rendement de pyrohydrolyse, le cas échéant.

Introduction

Le présent document décrit une méthode de détermination des concentrations de chlore et de fluor dans le dioxyde d'uranium et les pastilles de combustible frittées, par pyrohydrolyse des échantillons suivie soit d'une chromatographie liquide par échange d'ions, soit du mesurage des ions chlorure et fluorure par électrode spécifique.

De nombreux systèmes de chromatographie ionique et de mesure des ions par électrode spécifique existent. Les équipements et les modes opératoires utilisés ne sont donc pas décrits en détail ici.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 22875:2017](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3188083e-2dfe-4536-b42e-56a8a31b6c91/iso-22875-2017)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3188083e-2dfe-4536-b42e-56a8a31b6c91/iso-22875-2017>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 22875:2017

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3188083e-2dfe-4536-b42e-56a8a31b6c91/iso-22875-2017>

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

1 Domaine d'application

Le présent document décrit une méthode de détermination du chlore et du fluor dans les poudres et les pastilles frittées de dioxyde d'uranium. Il est applicable pour le mesurage d'échantillons dont la fraction massique de chlore est comprise entre 5 µg/g et 500 µg/g, et la fraction massique de fluor comprise entre 2 µg/g et 500 µg/g.

2 Références normatives

Les documents suivants cités dans le texte constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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 9892:1992, *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*

3 Termes et définitions

Aucun terme n'est défini dans le présent document.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <http://www.iso.org/obp>

4 Principe

Les échantillons sont pyrohydrolysés de 850 °C à 1 000 °C dans un four tubulaire, dans de la vapeur, de l'air humide ou de l'oxygène humide chauffé(e) à la même température. Le chlore et le fluor sont entraînés et piégés sous forme d'acides halogénés dans une solution aqueuse.

Deux méthodes de mesure peuvent être utilisées pour la détermination des ions chlorure et fluorure:

- a) la chromatographie ionique liquide;
- b) le mesurage des ions par électrode spécifique.

5 Réactifs

Utiliser des réactifs de qualité analytique reconnue.

5.1 Eau, au moins conforme à la qualité 1 telle que définie dans l'ISO 3696.

5.2 Chlorure de sodium anhydre (NaCl).

5.3 Fluorure de sodium anhydre (NaF).

5.4 Carbonate de sodium (Na_2CO_3).

5.5 Bicarbonate de sodium anhydre (NaHCO_3).

5.6 Acide acétique glacial (CH_3COOH), $\rho(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,06 \text{ g/ml}$.

5.7 Acétate de potassium (CH_3COOK).

5.8 Solution éluante concentrée, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,018 \text{ mol/l}$ et $c(\text{NaHCO}_3) = 0,017 \text{ mol/l}$.

Dissoudre 1,908 g de Na_2CO_3 (5.4) et 1,428 g de NaHCO_3 (5.5) dans de l'eau (5.1). Mettre le tout dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Ajuster le volume de la solution à 1 l avec de l'eau (5.1). Homogénéiser.

En guise de solution éluante, il est possible de remplacer la solution de Na_2CO_3 par une solution de NaOH, $c(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ mol/l}$ par exemple. On peut préparer cette solution en diluant la solution d'hydroxyde de sodium concentrée (5.22) dans de l'eau (5.1).

En fonction de l'échantillon mesuré et de la colonne utilisée, on emploiera soit du Na_2CO_3 , soit du NaOH.

5.9 Solution éluante standard. Mettre 100 ml de solution éluante concentrée (5.8) dans une fiole jaugée de 1 000 ml.

Ajuster le volume de la solution à 1 l avec de l'eau (5.1). Homogénéiser.

5.10 Solution éluante pour mise à volume, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,09 \text{ mol/l}$ et $c(\text{NaHCO}_3) = 0,085 \text{ mol/l}$.

Dissoudre 9,540 g de Na_2CO_3 (5.4) et 7,140 g de NaHCO_3 (5.5) dans de l'eau (5.1). Mettre le tout dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Ajuster le volume de la solution à 1 l avec de l'eau (5.1). Homogénéiser.

5.11 Solution tampon, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,005 \text{ mol/l}$ et $c(\text{CH}_3\text{COOK}) = 0,005 \text{ mol/l}$.

Mettre 250 μl d'acide acétique (5.6) et 0,50 g d'acétate de potassium (5.7) dans une fiole jaugée de 1 000 ml en polyéthylène. Ajuster le volume de la solution à 1 l avec de l'eau (5.1). Homogénéiser.

Une solution tampon de concentration 0,001 mol/l à 0,1 mol/l peut être utilisée.

En guise de solution tampon, il est également possible d'utiliser une solution de NaOH, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ par exemple. En guise de solution éluante, il est possible de remplacer la solution de Na_2CO_3 par une solution de NaOH, $c(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ mol/l}$ par exemple. On peut préparer cette solution en diluant la solution d'hydroxyde de sodium concentrée (5.22) dans de l'eau (5.1).

Si l'on utilise du NaOH pour la solution éluante concentrée (5.8), il faut aussi utiliser du NaOH pour la solution tampon.

5.12 Solution étalon de chlorure, $\rho(\text{Cl}) = 1 \text{ g/l}$.

Dissoudre 1,648 g de chlorure de sodium anhydre (5.2) sec dans de l'eau (5.1). Mettre le tout dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Ajuster le volume de la solution à 1 l avec de l'eau (5.1). Homogénéiser.

Pour obtenir le sel de sodium sec, chauffer le sel juste avant utilisation à 120 °C pendant 4 h et laisser refroidir dans un dessiccateur.

5.13 Solution étalon de chlorure, $\rho(\text{Cl}) = 0,1 \text{ g/l}$.

Pipeter 10 ml de la solution étalon (5.12) dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajuster le volume de la solution à 100 ml avec de l'eau (5.1). Homogénéiser.

5.14 Solution étalon de chlorure, $\rho(\text{Cl}) = 0,01 \text{ g/l}$.

Pipeter 10 ml de la solution étalon (5.13) dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajuster le volume de la solution à 100 ml avec de l'eau (5.1). Homogénéiser.

Cette solution peut être conservée pendant deux mois.

5.15 Solution étalon de fluorure, $\rho(\text{F}) = 1 \text{ g/l}$.

Dissoudre $2,210 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ de fluorure de sodium anhydre (5.3) sec dans de l'eau (5.1). Mettre le tout dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Ajuster le volume de la solution à 1 l avec de l'eau (5.1). Homogénéiser.

Pour obtenir le sel de sodium sec, chauffer le sel juste avant utilisation à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h et laisser refroidir dans un dessiccateur.

5.16 Solution étalon de fluorure, $\rho(\text{F}) = 0,1 \text{ g/l}$.

Pipeter 10 ml de la solution étalon (5.15) dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajuster le volume de la solution à 100 ml avec de l'eau (5.1). Homogénéiser.

5.17 Solution étalon de fluorure, $\rho(\text{F}) = 0,01 \text{ g/l}$.

Pipeter 10 ml de la solution étalon (5.16) dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajuster le volume de la solution à 100 ml avec de l'eau (5.1). Homogénéiser.

Cette solution peut être conservée pendant deux mois.

5.18 Solutions standard de chlorure et de fluorure pour l'étalonnage de la chromatographie ionique, $\rho(\text{Cl}) = 0,2 \text{ mg/l}$; $\rho(\text{Cl}) = 0,5 \text{ mg/l}$; $\rho(\text{Cl}) = 1,0 \text{ mg/l}$; $\rho(\text{F}) = 0,2 \text{ mg/l}$; $\rho(\text{F}) = 0,5 \text{ mg/l}$; $\rho(\text{F}) = 1,0 \text{ mg/l}$.

Dans trois fioles jaugées de 100 ml, pipeter respectivement des volumes de 2 ml, 5 ml et 10 ml de la solution étalon de chlorure à $0,01 \text{ g/l}$ (5.14) et de la solution étalon de fluorure à $0,01 \text{ g/l}$ (5.17). Ajouter 2 ml de solution éluante concentrée (5.8) dans chaque fiole. Ajuster le volume de la solution à 100 ml avec de l'eau (5.1). Homogénéiser.

Ces solutions contiennent alors respectivement $0,2 \text{ mg/l}$, $0,5 \text{ mg/l}$ et $1,0 \text{ mg/l}$ d'ions chlorure et fluorure.

Les solutions d'étalonnage doivent être préparées chaque jour.

5.19 Solutions standard de chlorure pour l'étalonnage du mesurage des ions par électrode spécifique, $\rho(\text{Cl}) = 0,5 \text{ mg/l}$; $\rho(\text{Cl}) = 1,0 \text{ mg/l}$; $\rho(\text{Cl}) = 2,0 \text{ mg/l}$.

Dans trois fioles jaugées de 100 ml, pipeter respectivement des volumes de 5 ml, 10 ml et 20 ml de la solution étalon de chlorure à $0,01 \text{ g/l}$ (5.14). Ajouter 20 ml de solution tampon (5.11). Ajuster le volume de la solution à 100 ml avec de l'eau (5.1). Homogénéiser.

Ces solutions contiennent alors respectivement $0,5 \text{ mg/l}$, $1,0 \text{ mg/l}$ et $2,0 \text{ mg/l}$ d'ions chlorure.

Les solutions d'étalonnage doivent être préparées chaque jour.

5.20 Solutions standard de fluorure pour l'étalonnage du mesurage des ions par électrode spécifique, $\rho(\text{F}) = 0,5 \text{ mg/l}$; $\rho(\text{F}) = 1,0 \text{ mg/l}$; $\rho(\text{F}) = 2,0 \text{ mg/l}$.

Dans trois fioles jaugées de 100 ml, pipeter respectivement des volumes de 5 ml, 10 ml et 20 ml de la solution étalon de fluorure à 0,01 g/l (5.17). Ajouter 20 ml de solution tampon (5.11). Ajuster le volume de la solution à 100 ml avec de l'eau (5.1). Homogénéiser.

Ces solutions contiennent alors respectivement 0,5 mg/l, 1,0 mg/l et 2,0 mg/l d'ions fluorure.

Les solutions d'étalonnage doivent être préparées chaque jour.

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

5.22 Solution d'hydroxyde de sodium concentrée, $c(\text{NaOH}) = 20 \text{ mol/l}$.

6 Appareillage

6.1 Équipement de laboratoire standard.

6.2 Ensemble de pyrohydrolyse (voir Figure 1).

6.2.1 Four tubulaire, équipé d'un régulateur de température étalonné, capable de chauffer jusqu'à 1 000 °C.

iTeh STANDARD PREVIEW

6.2.2 Tube avec dispositif de chauffage de la vapeur et réfrigérant.

Les dimensions du tube en Inconel¹⁾, en platine ou en quartz présent à l'intérieur du four doivent être suffisantes pour que la «zone chaude» du four permette à tout l'échantillon de se trouver à la température recommandée pendant l'étape de chauffage.

On peut par exemple utiliser un tube de 400 mm de longueur et 20 mm de diamètre avec un tube de jonction de 5 mm de diamètre. Cependant, d'autres dimensions de zone chaude permettent à tout l'échantillon de se trouver à la température recommandée pendant l'étape de chauffage.

Dans le cas d'un ensemble de pyrohydrolyse avec chauffage de la vapeur, le tube de jonction est enroulé autour du tube qui se trouve à l'intérieur du four et connecté à ce dernier en amont du système de fermeture.

Dans ce cas, la vapeur à la sortie du générateur de vapeur est chauffée à la température du four. L'extraction des ions chlorure et fluorure est plus efficace.

6.2.3 Générateur de vapeur, comprenant un ballon contenant de l'eau (5.1) dans un chauffe-ballon équipé d'un régulateur de température permettant de régler le débit de vapeur.

6.2.4 Nacelles de combustion, en Inconel, en platine, en céramique ou en quartz.

6.3 Fioles jaugées, de 50 ml, 100 ml, 200 ml, 250 ml et 1 000 ml, composées d'un matériau dont il est possible de démontrer qu'il n'engendre pas de pollution par le chlore et le fluor.

6.4 Balance, permettant une lecture à 0,1 mg près.

1) Inconel est un exemple d'un produit approprié disponible sur le marché. Cette information est donnée par souci de commodité à l'intention des utilisateurs de l'ISO 22875 et ne saurait constituer un engagement de l'ISO à l'égard de ce produit.

6.5 Système de chromatographie ionique, non requis dans le cadre d'un mesurage des ions par électrode spécifique.

6.5.1 Boucle d'injection, pouvant être utilisée pour obtenir la reproductibilité rapportée.

Le volume de la boucle d'injection est fonction des besoins. Par exemple, il est possible d'obtenir des résultats convenables avec un volume de 50 µl ou de 100 µl.

6.5.2 Pompe.

6.5.3 Colonne de séparation, présentant un pouvoir séparateur suffisant pour assurer la séparation des pics d'anions chlorure et fluorure jusqu'à la ligne de base dans les conditions opératoires spécifiées.

6.5.4 Suppresseur, placé en amont du détecteur conductimétrique pour éliminer les cations de l'éluant et réduire le bruit de fond afin de mieux séparer les pics de chlore et de fluor.

En fonction de l'équipement utilisé, il est possible d'employer un supprimeur de type résine échangeuse de cations ou de type électrolytique. Les principales parties du supprimeur de type électrolytique sont une membrane perméable aux cations, une cathode pour l'hydrolyse de l'eau et une anode pour le transfert des cations.

6.5.5 Détecteur conductimétrique, non requis dans le cadre d'un système de chromatographie ionique.

iTeh STANDARD PREVIEW

6.5.6 Passeur d'échantillons. (standards.iteh.ai)

6.5.7 Ordinateur et logiciel.

[ISO 22875:2017](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3188083e-2dfe-4536-b42e-56a8a31b6c91/iso-22875-2017)

6.5.8 Imprimante.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3188083e-2dfe-4536-b42e-56a8a31b6c91/iso-22875-2017>

6.6 Système de mesure des ions par électrode spécifique.

6.6.1 Millivoltmètre, permettant une lecture à 0,1 mV près.

6.6.2 Électrode spécifique aux ions chlorure, compatible avec le millivoltmètre.

Tester le bon fonctionnement de l'électrode en déterminant sa courbe de réponse selon le mode opératoire décrit dans l'ISO 9892:1992, Annexe A, et conformément au manuel du fabricant.

6.6.3 Électrode spécifique aux ions fluorure.

Utiliser une électrode compatible avec le millivoltmètre.

Tester le bon fonctionnement de l'électrode en déterminant sa courbe de réponse selon le mode opératoire décrit dans l'ISO 9892:1992, Annexe A, et conformément au manuel du fabricant.

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

6.7 Mortier.

7 Mode opératoire

Ajouter la solution éluante pour mise à volume (5.10) dans les fioles jaugées des solutions d'étalonnage et de la solution utilisée pour la récupération des condensats de pyrohydrolyse.