
**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)**

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

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

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/39cc588c-1146-446d-b613-948bf11d60be/iso-7097-2-2022>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 7097-2:2022

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/39cc588c-1f46-446d-b613-948bf11d60be/iso-7097-2-2022>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2022

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8
CH-1214 Vernier, Genève
Tél.: +41 22 749 01 11
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 Termes et définitions	1
4 Principe	2
5 Réactions et interférences	2
5.1 Réactions	2
5.2 Interférences	3
6 Réactifs	3
7 Appareillage	7
8 Préparation des échantillons	8
8.1 Généralités	8
8.2 Uranium métal	8
8.3 Pastilles de dioxyde d'uranium	9
8.4 Poudre d'oxyde d'uranium (UO ₂ , UO ₃ , U ₃ O ₈)	9
8.5 Hexafluorure d'uranium	9
8.6 Nitrate d'uranyle hexahydrate	9
9 Mode opératoire	9
10 Expression des résultats	11
10.1 Généralités	11
10.2 Mode de calcul	11
10.2.1 Interpolation linéaire	11
10.2.2 Calcul de la solution d'essai	11
10.2.3 Calculs pour les échantillons	12
10.2.4 Masse atomique moyenne	12
10.3 Répétabilité	12
10.4 Biais	13
11 Rapport d'essai	13
Annexe A (normative) Échantillonnage de l'hexafluorure d'uranium et préparation de la solution à mesurer	14
Annexe B (informative) Expression des résultats pour les échantillons	16
Bibliographie	18

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 attirée 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 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.

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 7097-2:2004), qui a fait l'objet d'une révision technique.

Les principales modifications sont les suivantes:

- le domaine d'application a été mis à jour (voir [l'Article 1](#));
- les informations sur les interférences ont été mises à jour (voir [5.2](#));
- les exigences relatives à l'étalonnage de la solution titrante de cérium ont été mises à jour (voir [6.16](#));
- l'[Annexe A](#) a été divisée en deux annexes ([Annexe A](#) et [Annexe B](#)).

Une liste de toutes les parties de la série ISO 7097 se trouve sur le site web de l'ISO.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse <https://www.iso.org/fr/members.html>.

Introduction

Le présent document 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: le présent document utilise un titrage au cérium(IV) et l'ISO 7097-1 un titrage au bichromate de potassium.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 7097-2:2022

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/39cc588c-1f46-446d-b613-948bf11d60be/iso-7097-2-2022>

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

Le présent document spécifie une méthode analytique de dosage de l'uranium dans les échantillons de produits purs tels que l'uranium métal, l' UO_2 , l' UO_3 , l' U_3O_8 , le nitrate d'uranyle hexahydrate 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 la majorité des 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 avoir une incidence sur le résultat de façon significative. La méthode recommande une pesée d'une aliquote d'échantillon et un titrage gravimétrique pour obtenir une précision et une fidélité nécessaires. Elle n'exclut pas l'emploi d'autres techniques, du moment que celles-ci donnent des résultats équivalents. L'utilisation d'un ou de plusieurs dispositifs automatiques pour l'exécution de certaines étapes critiques de la méthode présente des avantages, principalement dans le cas d'analyses de routine.

Cette méthode ne génère pas de déchets toxiques comme le font les titrages au bichromate de potassium de l'ISO 7097-1.

2 Références normatives

Les documents suivants sont cités dans le texte de sorte qu'ils 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 9894, *Sous-échantillonnage de l'hexafluorure d'uranium en phase liquide*

ISO 5725-1, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 1: Principes généraux et définitions*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'ISO 5725-1 s'appliquent.

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

— ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: disponible à l'adresse <https://www.electropedia.org/>

4 Principe

L'uranium(VI) est réduit en uranium(IV) dans l'acide phosphorique par réaction avec le sulfate de fer(II) en présence d'acide sulfamique. L'excès de sulfate de fer(II) est ensuite oxydé par l'acide nitrique en présence de molybdène, et l'uranium(IV) est déterminé par titrage massique avec un étalon de sulfate de cérium au point potentiométrique d'équilibre, voir les Références [2][3][4][5][6].

Une aliquote de l'échantillon contenant environ 15 mg à 25 mg d'uranium est prise pour le titrage. Une solution de sulfate de fer(II) est ensuite ajoutée en excès pour réduire tout l'uranium à l'état tétravalent. De l'acide sulfamique est ajouté pour éliminer les ions nitrites formés à cette étape. L'excès de fer(II) est oxydé par l'acide nitrique, catalysé par le molybdène. L'uranium est déterminé par titrage massique avec une solution étalon de sulfate de cérium au point potentiométrique d'équilibre. Pour améliorer la précision, le titrage est réalisé en présence de vanadium dans de l'acide phosphorique dilué, 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.

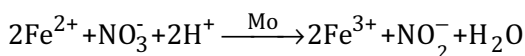
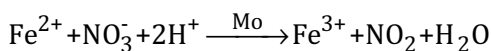
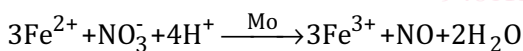
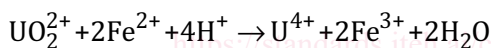
La solution de sulfate de cérium(IV) est étalonnée avec un matériau de référence à base d'uranium certifié comme décrit en 6.16; voir l'ISO 10980[1].

5 Réactions et interférences

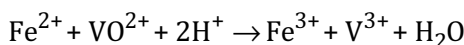
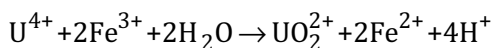
5.1 Réactions

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

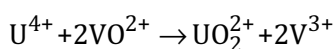
a) Dans la solution concentrée d'acide phosphorique:



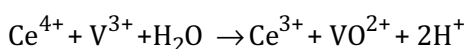
b) Dans la solution diluée d'acide phosphorique:



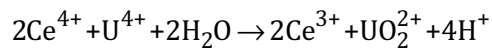
La réaction globale peut donc se représenter sous la forme:



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:



5.2 Interférences

Ce mode opératoire est moins sujet à l'interférence des ions étrangers que la plupart des autres méthodes de dosage de l'uranium^[2]. 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.

Pour les titrages impliquant des aliquotes d'uranium dans la gamme de 15 mg à 25 mg:

- a) Al, Zr et NO_2^- n'interfèrent pas, quand ils sont présents, dans la gamme de concentrations 0 mg à 4 mg dans l'aliquote;
- b) As(V) et Th n'interfèrent pas, lorsqu'ils sont présents, dans la gamme de concentrations 0 mg à 1 mg dans l'aliquote;
- c) Mo et Mn n'interfèrent pas, lorsqu'ils sont présents, dans la gamme de concentrations 0 mg à 0,5 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 à 0,1 % quand ils sont présents à un niveau de concentration de 2 mg dans l'aliquote;
- e) les interférences des iode, iodate, Ag, V(V) et Tc sont plus importantes. Chacun de ces niveaux d'impureté doit être maintenu à une concentration inférieure à 1 mg dans l'aliquote (0,1 % d'interférence au niveau de 1 mg);
- f) As(III) et Sb(III) induisent un biais qui est proportionnel à la quantité ajoutée. Lorsqu'il est présent à un niveau de concentration de 0,5 mg, l'As(III) peut causer un biais positif de 0,3 % et le Sb(III) peut causer un biais de ~4 %;
- g) les nitrates et peroxydes n'interfèrent pas, sauf s'ils sont présents à des concentrations excessivement fortes, comme décrits ici. Le niveau de concentration en nitrates doit être < 3 ml d'acide nitrique concentré. Des quantités excessives de peroxyde sont signalées par l'impossibilité d'observer une coloration foncée pendant l'étape d'oxydation. Il est donc probable que les résultats du titrage d'un échantillon contenant des quantités excessives de peroxyde soient biaisés;
- h) Une plage de température comprise entre 20 °C et 31 °C n'aura aucune influence sur les résultats du titrage. Les températures situées en dehors de cette plage peuvent avoir une incidence sur les vitesses et les temps de réaction.

L'effet possible de radiations β et γ intenses et de quelques espèces radioactives (par exemple le ruthénium) sur le système d'électrodes reste à établir. Les effets sur l'électrode d'une radiation intense ont été observés lors d'un seul cycle. Bien que les types de matériaux à analyser couvrent une large gamme, il convient que l'utilisateur de la méthode prenne en considération la possibilité d'interférences pour chaque cas spécifique, prenant en compte les informations publiées et les résultats des essais complémentaires qui pourraient être nécessaires.

6 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue spécifiée en 6.1 pour l'eau.

6.1 Eau, répondant aux exigences de l'eau de qualité 2 de l'ISO 3696 (conductivité électrique inférieure à 0,1 mS/m et résistivité supérieure à 0,01 MΩ·m à 25 °C).

Il est recommandé que l'eau utilisée provienne d'un système de purification qui produit de l'eau ultra-pure dont la résistivité est supérieure à 0,18 MΩ·m (généralement exprimée par les fabricants de systèmes de purification de l'eau comme 18 MΩ·cm).

6.2 Acide fluorhydrique (HF), $c \approx 29 \text{ mol/l} \approx$ fraction massique de 48 % ($d_4^{20} = 1,18$).

AVERTISSEMENT — L'acide fluorhydrique est un acide hautement corrosif et toxique qui peut gravement brûler la peau, les yeux et les muqueuses. La sensation de brûlure n'est pas immédiatement perceptible et peut ne pas être ressentie avant plusieurs heures. L'ion fluorure pénètre facilement la peau, même en cas de concentration diluée, et provoque la destruction des couches profondes des tissus. Contrairement aux autres acides qui sont rapidement neutralisés, les réactions de l'acide fluorhydrique avec les tissus peuvent se poursuivre pendant plusieurs jours si elles ne sont pas traitées. Il est essentiel de prendre connaissance de la fiche de données de sécurité et de s'y conformer.

6.3 Acide nitrique (HNO₃), $c \approx 16 \text{ mol/l} \approx$ fraction massique de 69 % ($d_4^{20} = 1,42$).

6.4 Acide nitrique (HNO₃), $c \approx 8 \text{ mol/l}$.

Préparer par dilution d'un volume d'acide nitrique 16 mol/l (6.3) avec un volume d'eau (6.1).

6.5 Acide nitrique (HNO₃), $c \approx 4 \text{ mol/l}$.

Préparer par dilution d'un volume l'acide nitrique 16 mol/l (6.3) avec trois volumes d'eau (6.1).

6.6 Acide orthophosphorique (H₃PO₄), $c \approx 15 \text{ mol/l} \approx$ fraction massique de 85 % ($d_4^{20} = 1,71$).

Historiquement, des problèmes liés à la présence excessive d'agents réducteurs tels que Sb(III) ont été signalés pour ce réactif. L'utilisation de réactifs de qualité analytique est, en général, une mesure de précaution suffisante pour éviter ces problèmes.

6.7 Acide phosphorique réactif.

Ajouter 1 ml de solution de sulfate cérique 0,4 mol/l (6.14) à une bouteille de 2,5 l d'acide orthophosphorique (6.6) et agiter.

Une couleur paille pâle est attendue. Si la solution devient verte, elle a été contaminée par des agents réducteurs et il convient de ne pas l'utiliser.

6.8 Acide sulfurique (H₂SO₄), $c \approx 18 \text{ mol/l} \approx$ fraction massique de 96 % ($d_4^{20} = 1,84$).

6.9 Acide sulfurique (H₂SO₄), $c \approx 1,0 \text{ mol/l}$.

Ajouter doucement et avec précaution 56 ml d'acide sulfurique (6.8) à 900 ml d'eau sans cesser d'agiter. Laisser refroidir et ajuster la solution à 1 000 ml avec de l'eau (6.1).

6.10 Sulfate de fer(II) (FeSO₄·7H₂O), $c \approx 1 \text{ mol/l}$.

Ajouter avec soin 10 ml d'acide sulfurique (6.8) à 75 ml d'eau (6.1) dans un bécher de 500 ml sans cesser d'agiter. Ajouter 28 g ± 1 g de sulfate de fer(II) (FeSO₄·7H₂O) et agiter jusqu'à dissolution. Compléter à 100 ml avec de l'eau (6.1) 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 ou être fraîchement préparée une fois par semaine.

6.11 Acide sulfamique (NH₂SO₃H), $c \approx 1,55$ mol/l.

Dissoudre 150 g d'acide sulfamique dans moins de 1 l d'eau (6.1) à la température ambiante et diluer la solution finale à 1 l. Filtrer l'acide sulfamique fraîchement préparé à travers un papier filtre approprié avant de le conserver dans une bouteille en verre ou en polyéthylène basse densité (PE-LD). La solution étant presque saturée, un chauffage tendrait à décomposer l'acide sulfamique. Cette solution n'est pas stable et son utilisation doit être vérifiée, le cas échéant, avec une périodicité définie par un test de contrôle qualité approprié ou être fraîchement préparée une fois par semaine.

6.12 Réactif oxydant.

Dissoudre 10,0 g \pm 0,1 g d'heptamolybdate d'ammonium [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] dans 250 ml d'eau (6.1).

Ajouter 10 ml d'acide sulfamique (6.10) à 50 ml d'acide nitrique (6.3), bien mélanger, ajouter 10 ml de solution d'heptamolybdate d'ammonium et ajouter 30 ml d'eau (6.1). 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, ou être fraîchement préparée une fois par semaine.

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

Peser approximativement 2 g d'oxysulfate de vanadium(IV) (VOSO₄·2H₂O) et les dissoudre dans 200 ml de la solution d'acide sulfurique 1 mol/l (6.9). Compléter à 2 000 ml avec de l'eau (6.1) et homogénéiser. Cette solution n'est pas stable et son utilisation doit être vérifiée avec une périodicité définie par un test de contrôle qualité approprié, ou être fraîchement préparée une fois par semaine.

6.14 Sulfate de cérium, Ce(SO₄)₂, $c = 0,4$ mol/l.

Dissoudre 13,5 g de Ce(SO₄)₂ anhydre ou 16,5 g de Ce(SO₄)₂·4H₂O ou 21,9 g de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ dans environ 70 ml de H₂SO₄ 1,0 mol/l (6.9), et diluer à 100 ml avec H₂SO₄ (6.9). (La solution peut être portée à ébullition pour améliorer sa stabilité, si désiré.) Entreposer dans l'obscurité. Il est également possible de recourir à des solutions prêtes à l'emploi dans le commerce.

6.15 Solution titrante de cérium(IV), 0,027 mol/l.

6.15.1 Ce mode opératoire permet la préparation de 5 l de solution titrante à 0,027 mol/l de cérium(IV). D'autres volumes peuvent être préparés, en fonction du besoin. La solution doit être préparée moins d'un mois avant l'utilisation envisagée.

6.15.2 Peser 74 g de nitrate cérium et d'ammonium ou 54,6 g de Ce(SO₄)₂·4H₂O ou 45 g de Ce(SO₄)₂ dans une nacelle, une pelle à poudre ou sur un papier. Toute autre source équivalente de cérium(IV) est acceptable. Transférer dans une fiole volumétrique de 5 l, et dissoudre dans environ 4 l de H₂SO₄ 1,0 mol/l (6.9). Ajuster le volume avec H₂SO₄ 1,0 mol/l (6.9) et homogénéiser.

6.15.3 Fermer le flacon, l'entreposer dans le noir, et le laisser reposer au moins un mois. Filtrer précautionneusement 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. Éliminer le résidu restant selon les modes opératoires de laboratoire appropriés.

NOTE 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.

6.16 Étalonnage de la solution titrante de cérium.

6.16.1 Le facteur d'équivalence du titrant de la solution titrante de sulfate de cérium doit être défini expérimentalement. Cela peut être effectué une fois par préparation si la solution est destinée à être