
**Énergie nucléaire — Dosage de
 Gd_2O_3 dans des mélanges de poudres
et dans des pastilles combustibles
au gadolinium par spectrométrie
par émission atomique à plasma à
couplage inductif (ICP-AES)**

*Nuclear energy — Determination of Gd_2O_3 content in gadolinium fuel
blends and gadolinium fuel pellets by atomic emission spectrometry
using an inductively coupled plasma source (ICP-AES)*

[ISO 16796:2022](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9d8c5332-f9d2-4ee1-8420-52dbfd458fd4/iso-16796-2022)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9d8c5332-f9d2-4ee1-8420-52dbfd458fd4/iso-16796-2022>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 16796:2022

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9d8c5332-f9d2-4ee1-8420-52dbfd458fd4/iso-16796-2022>



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
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	1
5 Appareillage	2
6 Réactifs	2
7 Mélanges étalons	2
7.1 Séchage des matériaux de référence	2
7.2 Préparation des mélanges étalons	3
7.3 Mélange	3
7.4 Préparation des pastilles étalons	3
7.5 Identification	3
8 Préparation des étalons et des échantillons pour essai	3
8.1 Préparation de la solution étalon à partir des matériaux de référence en poudre	3
8.2 Préparation des échantillons de poudre de Gd_2O_3 plus UO_2	4
8.3 Préparation des pastilles étalons et des échantillons pour essai	4
9 Étalonnage et analyse des échantillons pour essai	4
9.1 Généralités	4
9.2 Étalonnage	4
9.3 Analyse des échantillons et des étalons de contrôle qualité	5
9.4 Programme de contrôle des mesures	6
10 Fidélité et exactitude	6
11 Rapport d'essai	6
Annexe A (informative) Courbe d'étalonnage	8
Annexe B (informative) Données des étalons	9
Bibliographie	10

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/patents).

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/foreword.html.

L'ISO 16796 a été élaborée 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 16796:2004), qui a fait l'objet d'une révision technique.

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 www.iso.org/members.html.

Énergie nucléaire — Dosage de Gd_2O_3 dans des mélanges de poudres et dans des pastilles combustibles au gadolinium par spectrométrie par émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES)

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode applicable pour le dosage de gadolinium sous forme de Gd_2O_3 dans des mélanges de poudres et dans des pastilles frittées de $Gd_2O_3 + UO_2$ et $((U, Gd) O_2)$ pour des fractions massiques allant de 10 g/kg à 100 g/kg (soit de 1 % à 10 %), en utilisant l'ICP-AES.

Cette méthodologie est en mesure de démontrer la conformité aux spécifications de combustibles convenues et aux objectifs de qualité des données associés, sous réserve que l'utilisateur effectue des mesurages de qualification dans le cadre du programme de contrôle des mesures qu'il aura établi pour démontrer que les exigences en matière d'incertitude de mesure seront satisfaites avec le niveau de confiance en conformité avec la spécification.

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*

3 Termes et définitions

Le présent document ne contient pas de termes et définitions.

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'échantillon pour essai est pesé et dissout dans de l'acide nitrique. Les solutions d'échantillon pour essai sont introduites dans une source de plasma à couplage inductif à l'aide d'un courant d'argon. La lumière émise dans le plasma par l'échantillon est dispersée et la raie du gadolinium à 335,0 nm est mesurée par un spectromètre.

L'intensité de la raie du gadolinium est proportionnelle à sa concentration dans l'échantillon.

Il n'a pas été observé d'interférences imputables à des impuretés dans les échantillons de matériau de qualité nucléaire utilisés.

5 Appareillage

5.1 Spectromètre d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES). Une valeur de résolution de 0,555 nm/mm minimum est conseillée.

5.2 Balance analytique, $\pm 0,1$ mg de sensibilité.

5.3 Agitateur tridimensionnel.

5.4 Plaque chauffante.

5.5 Micropipettes, $\pm 0,25$ % d'exactitude.

5.6 Fioles jaugées, $\pm 0,25$ % d'exactitude.

5.7 Bêchers en verre.

5.8 Broyeur de type mortier.

5.9 Presse à pastilles.

5.10 Four à moufle.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

6 Réactifs

6.1 Acide nitrique concentré, de «qualité analytique». <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9d8c5332-f9d2-4ee1-8420-52dbfd458fd4/iso-16796-2022>

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9d8c5332-f9d2-4ee1-8420-52dbfd458fd4/iso-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9d8c5332-f9d2-4ee1-8420-52dbfd458fd4/iso-16796-2022)

6.2 Eau déminéralisée, conforme aux exigences de pureté de la Qualité 2 de l'ISO 3696.

6.3 Acide nitrique, 1:1, préparé en diluant des volumes égaux d'acide nitrique concentré et d'eau déminéralisée.

6.4 Dioxyde d'uranium, matériau de référence de qualité nucléaire, obtenu auprès d'un fournisseur qualifié.

6.5 Oxyde de gadolinium, Gd_2O_3 , fraction massique minimale de 999,9 g/kg, matériau de référence, obtenu auprès d'un fournisseur qualifié.

7 Mélanges étalons

Les mélanges de poudres étalons sont préparés dans les conditions de laboratoire, à partir des matériaux de référence UO_2 et Gd_2O_3 de haute pureté énumérés à l'[Article 6](#). Leur fraction massique de Gd_2O_3 varie de 10 g/kg à 100 g/kg, en fonction de la concentration prévue en Gd_2O_3 dans les échantillons.

Des recommandations relatives à la préparation des matériaux de référence de travail sont disponibles dans l'ASTM C1128^[3].

7.1 Séchage des matériaux de référence

Les poudres d' UO_2 et de Gd_2O_3 sont séchées à 110 °C pendant 2 h et mises à refroidir dans un dessiccateur (ou séchées et refroidies selon les instructions du fournisseur du matériau de référence) avant la préparation des mélanges étalons.

7.2 Préparation des mélanges étalons

Des quantités appropriées de Gd_2O_3 et d' UO_2 sont pesées sur une balance analytique dans différents flacons en plastique afin d'obtenir des mélanges étalons dans la plage de fraction massique de Gd_2O_3 entre 10 g/kg et 100 g/kg.

Lors de la préparation des mélanges de poudres étalons qui seront mis en pastilles et cuits, la masse souhaitée du matériau de référence UO_2 doit être calculée sur la base de la stœchiométrie du matériau de référence, à l'aide de la [Formule \(1\)](#):

$$m_{UO_{(2+x)}} = m_{UO_2} \left(1 + \frac{x A_O}{A_U + 2 A_O} \right) \quad (1)$$

où

$m_{UO_{(2+x)}}$ est la masse souhaitée du matériau de référence en poudre, en grammes;

m_{UO_2} est la masse de la proportion stœchiométrique de la poudre d' UO_2 nécessaire dans le mélange, en grammes;

A_U est la masse atomique de l'uranium;

A_O est la masse atomique de l'oxygène;

x est la fraction excédentaire des atomes d'oxygène, calculée à partir des valeurs données sur le certificat du matériau de référence.

7.3 Mélange

Chaque mélange de poudre est homogénéisé à l'aide d'un agitateur tridimensionnel pendant 4 h (ou le temps nécessaire pour garantir l'homogénéité).

7.4 Préparation des pastilles étalons

Après le mélange, les poudres sont pressées en pastilles. Des précautions doivent être prises pour le nettoyage de la presse avant de presser les pastilles étalons. Le premier ensemble de pastilles pressées pour chaque fraction massique de Gd_2O_3 ne doit pas être utilisé. Les conditions de frittage pouvant fortement influencer les résultats d'analyse, le frittage des pastilles étalons doit être effectué dans les mêmes conditions qu'en production. La teneur en Gd_2O_3 des pastilles étalons doit être validée en appliquant le mode opératoire décrit dans le présent document, avant qu'elles ne soient utilisées pour l'étalonnage ou le contrôle de la qualité.

7.5 Identification

Chaque mélange de poudre doit être identifié et conservé comme un étalon approprié.

8 Préparation des étalons et des échantillons pour essai

8.1 Préparation de la solution étalon à partir des matériaux de référence en poudre

8.1.1 Peser 5,0 g de chaque étalon dans un bécher, à 0,001 g près.

8.1.2 Ajouter 25 ml d'acide nitrique (1:1) à chaque étalon.

8.1.3 Sur la plaque chauffante, chauffer jusqu'à dissolution complète du mélange et évaporer l'excès d'acide nitrique par ébullition pendant quelques minutes.

8.1.4 Refroidir la solution et la transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 100 ml.

8.1.5 Ajuster à 100 ml avec de l'eau déminéralisée et mélanger la solution.

8.1.6 Pipeter 1 ml de cette solution dans une fiole jaugée de 100 ml.

8.1.7 Ajuster à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

8.2 Préparation des échantillons de poudre de Gd_2O_3 plus UO_2

8.2.1 Peser 5,0 g d'échantillon pour essai dans un bécher, à 0,001 g près.

8.2.2 Préparer l'échantillon comme décrit en 8.1, étapes 8.1.2 à 8.1.7.

8.3 Préparation des pastilles étalons et des échantillons pour essai

8.3.1 Broyer la pastille à l'aide d'un broyeur de type mortier (5.8).

8.3.2 Peser 5,0 g de la poudre ainsi obtenue dans un creuset, à 0,001 g près.

8.3.3 Dans un four à moufle, chauffer le creuset contenant l'échantillon pour essai à (420 ± 25) °C, au minimum pendant 2 h à 3 h.

8.3.4 Transférer quantitativement le contenu du creuset dans un bécher en verre. Procéder ensuite comme décrit en 8.1, étapes 8.1.2 à 8.1.7.

9 Étalonnage et analyse des échantillons pour essai

9.1 Généralités

Les étalons préparés tels que décrits à l'Article 7 et en 8.1 sont utilisés pour étalonner l'appareil de mesure.

Les solutions d'étalonnage doivent être traçables par rapport au système SI et doivent couvrir la plage de concentration prévue pour les échantillons dissous soumis aux mesurages.

- a) Si le résultat d'un échantillon pour essai se situe en dehors de la plage d'étalonnage: l'instrument doit être étalonné de nouveau et les mesurages répétés; ou le schéma de dilution de l'échantillon pour essai doit être ajusté de sorte que la concentration de l'échantillon dissous se situe dans la plage d'étalonnage lorsque le mesurage est répété.
- b) L'indépendance est requise entre les matériaux de référence utilisés pour préparer les solutions d'étalonnage et les étalons de contrôle qualité. Au minimum, différents lots de matériau de référence gadolinium provenant du même fournisseur peuvent être utilisés pour préparer les solutions d'étalonnage et les étalons de contrôle qualité, mais il est recommandé de faire appel à différents fournisseurs.

9.2 Étalonnage

Le système de mesure doit être étalonné en utilisant des matériaux de référence traçables achetés auprès de fournisseurs compétents et qualifiés.

Les conditions d'analyse par ICP-AES sont mises au point par chaque laboratoire.

- L'étalonnage de la longueur d'onde, l'alignement de la caméra et le réglage de l'instrument doivent être effectués conformément au manuel d'utilisation du fabricant.
- Il convient de vérifier l'intensité optique et la position du plasma dans le cadre du processus d'étalonnage, conformément au manuel d'utilisation du fabricant.
- Aucune intensité spécifique n'est requise; il convient juste qu'elle ne diffère pas trop de celle de la dernière série d'analyses.
- Le mesurage de l'intensité optique est généralement effectué chaque jour à une seule longueur d'onde en utilisant la même concentration d'analyte (par exemple, 10 µg/g de solution étalon de manganèse à 257,610 nm).
- L'intensité est généralement mesurée radialement par rapport au plasma. Les fortes concentrations de gadolinium sont généralement mesurées radialement, tandis que les faibles concentrations de gadolinium sont généralement mesurées axialement.

Pour étalonner le système de mesure approprié aux échantillons en poudre, les solutions étalons préparées conformément à 8.1 sont mesurées au moins en double et la courbe d'étalonnage est générée à partir de la courbe des intensités en fonction des concentrations.

Pour étalonner le système de mesure approprié aux échantillons en pastilles, les solutions étalons préparées conformément à 8.3 sont mesurées au moins en double et la courbe d'étalonnage est générée à partir de la courbe des intensités en fonction des concentrations.

Les courbes d'étalonnage sont évaluées à l'aide de critères d'acceptation établis par chaque laboratoire en fonction de ses performances antérieures; par exemple, l'ajustement de régression linéaire (R^2), la pente et le coefficient d'erreur.

Voir l'exemple donné à l'Annexe A.

[ISO 16796:2022](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9d8c5332-f9d2-4ee1-8420-52dbfd458fd4/iso-16796-2022)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9d8c5332-f9d2-4ee1-8420-52dbfd458fd4/iso-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9d8c5332-f9d2-4ee1-8420-52dbfd458fd4/iso-16796-2022)

9.3 Analyse des échantillons et des étalons de contrôle qualité

Les échantillons pour essai préparés en 8.2 et 8.3 doivent être analysés après avoir tracé la courbe d'étalonnage. Les échantillons doivent être mesurés au moins en double et il convient de mesurer les échantillons dopés à une fréquence définie, à savoir par exemple un échantillon par lot de dix échantillons similaires ou moins. Pour éviter les corrections dues aux dérives journalières et obtenir la fidélité requise, une nouvelle courbe d'étalonnage est préparée pour chaque lot d'analyse des échantillons pour essai.

Il convient de procéder régulièrement à des mesurages de blancs de traitement pour s'assurer que les niveaux de bruit de fond se situent dans la plage prévue; néanmoins, des corrections du bruit de fond ne sont en principe pas nécessaires.

Les étalons de contrôle qualité doivent être préparés et mesurés de la même manière que les échantillons pour essai.

Les intensités d'émission des échantillons et des étalons de contrôle qualité sont comparées à la courbe d'étalonnage pour calculer les concentrations de Gd_2O_3 pour chacun des échantillons pour essai et des étalons de contrôle qualité.

Les étalons de contrôle qualité doivent être utilisés à la fois comme contrôles de début et de fin de l'analyse et il convient de les reporter sur un graphique afin de contrôler le mesurage et les performances des analystes.

Si l'un des échantillons pour essai contient des produits autres que l' UO_2 et le Gd_2O_3 , l'étalonnage et les mesurages de contrôle de l'instrument doivent être effectués en utilisant des mélanges de matériaux de référence ayant la même matrice que les échantillons.

9.4 Programme de contrôle des mesures

Le programme de contrôle analytique, les modes opératoires, la traçabilité de la conservation des enregistrements, la qualification de la méthode et la formation du personnel au mesurage du gadolinium par la méthode par l'ICP-AES doivent être conformes aux pratiques acceptées du laboratoire utilisateur. Des recommandations relatives à la conservation des enregistrements, la qualification de la méthode et la formation du personnel sont disponibles dans l'ISO/IEC 17025^[2]. Des recommandations relatives à un programme de contrôle des mesurages sont disponibles dans l'ANSI N15.51^[4].

La traçabilité des étalons de contrôle qualité doit être réalisée avec une qualité suffisante pour démontrer la mise sous contrôle des paramètres de mesure et les performances/la compétence des analystes.

Il est recommandé de doper régulièrement un pourcentage prédéterminé d'échantillons pour essai avec des quantités connues de gadolinium. Il convient que les résultats d'analyse des échantillons dopés soient en cohérence avec l'incertitude de mesure déterminée à partir des étalons de contrôle qualité et qu'elles permettent de conclure que la méthode de mesure peut être appliquée pour démontrer que les matériaux satisfont aux spécifications du produit.

Il est recommandé de mesurer les blancs de traitement pour détecter les niveaux inhabituels de bruit de fond du signal gadolinium.

Si des mesurages, tels que ceux des blancs de traitement, sont en limite de détection de la méthode ou au voisinage de celle-ci, il convient de déterminer la limite de détection de la méthode et la limite d'intégration dans le rapport de la méthode selon les pratiques acceptées dans le laboratoire utilisateur.

Les raies d'absorption secondaires du gadolinium, telles que 342,247 nm et 376,839 nm, peuvent être utilisées à des fins de comparaisons de routine ou périodiques, ou pour venir à l'appui des activités de qualification de la méthode ou de démonstration de la conformité; cependant, dans le cas du présent document, la validation et la démonstration de la conformité n'ont pas été effectuées en utilisant ces raies d'absorption secondaires.

ISO 16796:2022

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9d8c5332-f9d2-4ee1-8420-52dbfd458fd4/iso-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/9d8c5332-f9d2-4ee1-8420-52dbfd458fd4/iso-16796-2022)

16796-2022

10 Fidélité et exactitude

L'incertitude de mesure et les incertitudes liées à l'échantillonnage doivent être prises en compte de manière adéquate pour démontrer que les spécifications sont satisfaites avec un niveau de confiance approprié. Le calcul de l'incertitude de la méthode de mesure doit être effectué en appliquant des pratiques statistiques reconnues. Il est recommandé d'appliquer les dispositions de l'ISO/IEC Guide 98-3^[1].

Les résultats types obtenus par un laboratoire sont:

- pour 20 analyses de chacun des six étalons contenant des fractions massiques de Gd_2O_3 allant de 20 g/kg à 100 g/kg, le coefficient de variation maximal était de 0,99 % pour Gd_2O_3 à 70 g/kg, et le minimum était de 0,32 % pour Gd_2O_3 à 40 g/kg;
- l'erreur relative maximale était de 0,98 %;
- voir l'[Annexe B](#).

Les exigences de fidélité et d'exactitude (c'est-à-dire les critères d'acceptation) doivent faire l'objet d'un accord avec les différents clients demandeurs de services d'analyses. La qualification préalable de la méthode doit avoir démontré que le laboratoire peut satisfaire aux exigences du client avant que toute demande de services d'analyse ne soit acceptée.

11 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit inclure les informations suivantes:

- a) l'identification de l'échantillon pour objet de l'essai;