

**Polvos y pastillas sinterizadas (U, Pu)O<sub>2</sub>**  
**Determinación de cloro y flúor**  
**(ISO 21613:2015)**

Esta norma ha sido elaborada por el comité técnico CTN 73 *Energía nuclear, tecnologías nucleares y protección radiológica*, cuya secretaría desempeña UNE.

UNE-EN ISO 21613

Polvos y pastillas sinterizadas (U, Pu)O<sub>2</sub>  
Determinación de cloro y flúor  
(ISO 21613:2015)

*(U, Pu)O<sub>2</sub> Powders and sintered pellets. Determination of chlorine and fluorine (ISO 21613:2015).*

*Poudres et pastilles frittées (U,Pu)O<sub>2</sub>. Détermination du chlore et du fluor (ISO 21613:2015).*

Esta norma es la versión oficial, en español, de la Norma Europea EN ISO 21613:2017, que a su vez adopta la Norma Internacional ISO 21613:2015.

Las observaciones a este documento han de dirigirse a:

## Asociación Española de Normalización

Génova, 6  
28004 MADRID-España  
Tel.: 915 294 900  
info@une.org  
www.une.org  
Depósito legal: M 41143:2018

© UNE 2018

Publicado por AENOR INTERNACIONAL S.A.U. bajo licencia de la Asociación Española de Normalización.

Reproducción prohibida

ICS 27.120.20

Versión en español

**Polvos y pastillas sinterizadas (U, Pu)O<sub>2</sub>  
Determinación de cloro y flúor  
(ISO 21613:2015)**

**(U, Pu)O<sub>2</sub> Powders and sintered pellets.  
Determination of chlorine and fluorine  
(ISO 21613:2015).**

**Poudres et pastilles frittées (U,Pu)O<sub>2</sub>.  
Détermination du chlore et du fluor  
(ISO 21613:2015).**

**(U, Pu)O<sub>2</sub>-Pulver und gesinterte Pellets.  
Bestimmung von Chlor und Fluor  
(ISO 21613:2015).**

Esta norma europea ha sido aprobada por CEN el 2017-09-13.

Los miembros de CEN están sometidos al Reglamento Interior de CEN/CENELEC que define las condiciones dentro de las cuales debe adoptarse, sin modificación, la norma europea como norma nacional. Las correspondientes listas actualizadas y las referencias bibliográficas relativas a estas normas nacionales pueden obtenerse en el Centro de Gestión de CEN/CENELEC, o a través de sus miembros.

Esta norma europea existe en tres versiones oficiales (alemán, francés e inglés). Una versión en otra lengua realizada bajo la responsabilidad de un miembro de CEN en su idioma nacional, y notificada al Centro de Gestión de CEN/CENELEC, tiene el mismo rango que aquéllas.

Los miembros de CEN son los organismos nacionales de normalización de los países siguientes: Alemania, Antigua República Yugoslava de Macedonia, Austria, Bélgica, Bulgaria, Chipre, Croacia, Dinamarca, Eslovaquia, Eslovenia, España, Estonia, Finlandia, Francia, Grecia, Hungría, Irlanda, Islandia, Italia, Letonia, Lituania, Luxemburgo, Malta, Noruega, Países Bajos, Polonia, Portugal, Reino Unido, República Checa, Rumanía, Serbia, Suecia, Suiza y Turquía.



COMITÉ EUROPEO DE NORMALIZACIÓN  
European Committee for Standardization  
Comité Européen de Normalisation  
Europäisches Komitee für Normung  
**CENTRO DE GESTIÓN: Rue de la Science, 23, B-1040 Brussels, Belgium**

© 2017 CEN. Derechos de reproducción reservados a los Miembros de CEN.

## Índice

<b>Prólogo europeo .....</b>	<b>5</b>
<b>Declaración.....</b>	<b>5</b>
<b>Prólogo .....</b>	<b>6</b>
<b>1 Objeto y campo de aplicación.....</b>	<b>7</b>
<b>2 Normas para consulta.....</b>	<b>7</b>
<b>3 Principio .....</b>	<b>7</b>
<b>4 Reactivos.....</b>	<b>7</b>
<b>5 Equipo.....</b>	<b>11</b>
<b>6 Procedimiento operativo.....</b>	<b>12</b>
<b>6.1 Pirohidrólisis de las muestras .....</b>	<b>12</b>
<b>6.1.1 Ensayo en blanco .....</b>	<b>12</b>
<b>6.1.2 Muestra de polvo de (U,Pu) O<sub>2</sub>.....</b>	<b>13</b>
<b>6.1.3 Muestra de pastilla de (U,Pu) O<sub>2</sub> .....</b>	<b>13</b>
<b>6.1.4 Pirohidrólisis .....</b>	<b>13</b>
<b>6.2 Medición de soluciones de pirohidrólisis.....</b>	<b>15</b>
<b>6.2.1 Medición por electrodo selectivo .....</b>	<b>15</b>
<b>6.2.2 Medición por cromatografía iónica.....</b>	<b>16</b>
<b>6.3 Expresión de resultados .....</b>	<b>16</b>
<b>6.3.1 Cálculo .....</b>	<b>16</b>
<b>6.3.2 Límites de validación .....</b>	<b>18</b>
<b>6.3.3 Límites de determinación .....</b>	<b>18</b>
<b>6.3.4 Incertidumbre de determinación.....</b>	<b>19</b>
<b>7 Informe de ensayo.....</b>	<b>19</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>20</b>

## Prólogo europeo

El texto de la Norma ISO 21613:2015 del Comité Técnico ISO/TC 85 *Energía nuclear, tecnologías nucleares y protección radiológica*, de la Organización Internacional de Normalización (ISO), ha sido adoptado como Norma EN ISO 21613:2017 por el Comité Técnico CEN/TC 430 *Energía nuclear, tecnologías nucleares y protección radiológica*, cuya Secretaría desempeña AFNOR.

Esta norma europea debe recibir el rango de norma nacional mediante la publicación de un texto idéntico a ella o mediante ratificación antes de finales de abril de 2018, y todas las normas nacionales técnicamente divergentes deben anularse antes de finales de abril de 2018.

Se llama la atención sobre la posibilidad de que algunos de los elementos de este documento estén sujetos a derechos de patente. CEN y/o CENELEC no es(son) responsable(s) de la identificación de dichos derechos de patente.

De acuerdo con el Reglamento Interior de CEN/CENELEC, están obligados a adoptar esta norma europea los organismos de normalización de los siguientes países: Alemania, Antigua República Yugoslava de Macedonia, Austria, Bélgica, Bulgaria, Chipre, Croacia, Dinamarca, Eslovaquia, Eslovenia, España, Estonia, Finlandia, Francia, Grecia, Hungría, Irlanda, Islandia, Italia, Letonia, Lituania, Luxemburgo, Malta, Noruega, Países Bajos, Polonia, Portugal, Reino Unido, República Checa, Rumanía, Serbia, Suecia, Suiza y Turquía.

## Declaración

El texto de la Norma ISO 21613:2015 ha sido aprobado por CEN como Norma EN ISO 21613:2017 sin ninguna modificación.

## Prólogo

ISO (Organización Internacional de Normalización) es una federación mundial de organismos nacionales de normalización (organismos miembros de ISO). El trabajo de elaboración de las Normas Internacionales se lleva a cabo normalmente a través de los comités técnicos de ISO. Cada organismo miembro interesado en una materia para la cual se haya establecido un comité técnico, tiene el derecho de estar representado en dicho comité. Las organizaciones internacionales, gubernamentales y no gubernamentales, vinculadas con ISO, también participan en el trabajo. ISO colabora estrechamente con la Comisión Electrotécnica Internacional (IEC) en todos los temas de normalización electrotécnica.

En la Parte 1 de las Directivas ISO/IEC se describen los procedimientos utilizados para desarrollar este documento y aquellos previstos para su mantenimiento posterior. En particular debería tomarse nota de los diferentes criterios de aprobación necesarios para los distintos tipos de documentos ISO. Este documento ha sido redactado de acuerdo con las reglas editoriales de la Parte 2 de las Directivas ISO/IEC (véase [www.iso.org/directives](http://www.iso.org/directives)).

Se llama la atención sobre la posibilidad de que algunos de los elementos de este documento puedan estar sujetos a derechos de patente. ISO no asume la responsabilidad por la identificación de alguno o todos los derechos de patente. Los detalles sobre cualquier derecho de patente identificado durante el desarrollo de este documento se indicarán en la Introducción y/o en la lista ISO de declaraciones de patente recibidas (véase [www.iso.org/patents](http://www.iso.org/patents)).

Cualquier nombre comercial utilizado en este documento es información que se proporciona para comodidad del usuario y no constituye una recomendación.

Para una explicación de la naturaleza voluntaria de las normas, el significado de los términos específicos de ISO y las expresiones relacionadas con la evaluación de la conformidad, así como la información acerca de la adhesión de ISO a los principios de la Organización Mundial del Comercio (OMC) respecto a los Obstáculos Técnicos al Comercio (OTC), véase [www.iso.org/iso/foreword.html](http://www.iso.org/iso/foreword.html).

Este documento ha sido elaborado por el Comité Técnico ISO/TC 85, *Energía nuclear, tecnologías nucleares y protección radiológica*, Subcomité SC 5, *Ciclo de combustible nuclear*.

## 1 Objeto y campo de aplicación

Esta norma internacional describe un método para determinar el cloro y flúor en polvos y pastillas sinterizadas de óxido mixto (U, Pu)O<sub>2</sub>. Es aplicable para el análisis de muestras que contienen de 5 µg.g<sup>-1</sup> a 50 µg.g<sup>-1</sup> de cloro y de 2 µg.g<sup>-1</sup> a 50 µg.g<sup>-1</sup> de flúor.

Para polvo y pastillas sinterizadas de UO<sub>2</sub>, véase la Norma ISO 22875.

## 2 Normas para consulta

En el texto se hace referencia a los siguientes documentos de manera que parte o la totalidad de su contenido constituyen requisitos de este documento. Para las referencias con fecha, solo se aplica la edición citada. Para las referencias sin fecha se aplica la última edición (incluida cualquier modificación de esta).

ISO 3696, *Agua para uso en análisis de laboratorio. Especificación y métodos de ensayo.*

ISO 22875, *Nuclear energy. Determination of chlorine and fluorine in uranium dioxide powder and sintered pellets.*

ISO 9892, *Uranium metal, uranium dioxide powder and pellets, and uranyl nitrate solutions. Determination of fluorine content. Fluoride ion selective electrode method.*

## 3 Principio

Las muestras son pirohidrolizadas a una temperatura comprendida entre 850 °C – 1 000 °C en un horno tubular alimentado con vapor de agua y oxígeno húmedo. El cloro y el flúor son atrapados en forma de ácidos halogenados y son arrastrados en una solución acuosa. El contenido en iones de cloruro y de fluoruro se mide utilizando electrodos selectivos o mediante otro método adaptado como, por ejemplo, la cromatografía de intercambio iónico.

## 4 Reactivos

Se utilizan sólo reactivos de grado analítico reconocido.

**4.1 Agua desmineralizada**, se recomienda que su grado sea conforme al menos al grado 1 de la Norma ISO 3696.

**4.2 Cloruro sódico anhidro** (NaCl), de grado analítico.

**4.3 Fluoruro sódico anhidro** (NaF), de grado analítico.

**4.4 Solución de hidróxido de sodio concentrado**, w(NaOH) = 32%, con una densidad relativa de aproximadamente 1,35 g.ml<sup>-1</sup>.

La solución de hidróxido de sodio concentrado (4.4) se usa para preparar las soluciones de hidróxido de sodio (4.4.1, 4.4.2 y 4.4.3). Las concentraciones de las soluciones (4.4.1, 4.4.2 y 4.4.3) son ejemplos de soluciones de referencia que son aceptables para uso.

**4.4.1 Solución de hidróxido de sodio,  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol.l}^{-1}$ .**

Este reactivo también se puede preparar utilizando hidróxido de sodio sólido de diferentes maneras.

Por ejemplo, el procedimiento puede ser el siguiente:

Se introducen 460 ml de solución de hidróxido de sodio concentrado (4.4) en un matraz aforado de 1 000 ml, se diluyen hasta la marca con agua desmineralizada (4.1), y se mezcla.

Este reactivo también se puede preparar disolviendo hidróxido de sodio sólido (4.5) en una solución utilizando agua desmineralizada (4.1).

**4.4.2 Solución de hidróxido de sodio,  $c(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ .**

Se introducen 46 ml de solución de hidróxido de sodio concentrado (4.4) en un matraz aforado de 1 000 ml, se diluyen hasta la marca con agua desmineralizada (4.1) y se mezcla.

**4.4.3 Solución de hidróxido de sodio,  $c(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ .**

Se introducen 100 ml de hidróxido de sodio a 0,5 mol/l (4.4.2) en un matraz aforado de 1 000 ml, se diluyen hasta la marca con agua desmineralizada (4.1) y se mezcla.

**4.4.4 Solución de hidróxido de sodio,  $c(\text{NaOH}) = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  (o pH 10).**

La concentración de la solución (4.4.4) es un ejemplo de solución receptora que puede ser utilizada para una medición por cromatografía.

**4.5 Hidróxido de sodio anhidro (NaOH), gránulos.****4.6 Ácido acético glacial, ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), densidad relativa aproximada de 1,06 g.ml<sup>-1</sup>.****4.7 Acetato de sodio, ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), de grado analítico.****4.8 Solución tampón**

Se recomienda la utilización de la siguiente solución tampón para asegurarse de que la solución absorbente se mantenga alcalina. A continuación, se presenta un ejemplo de procedimiento de preparación de solución tampón.

Se introducen 15 ml de ácido acético (4.6) en un matraz aforado de polietileno de 1 000 ml y se disuelven 50 g de acetato de sodio (4.7). Se ajusta el volumen de la solución hasta unos 900 ml con agua desmineralizada (4.1). Se ajusta el pH a 5,3 con 5 mol.l<sup>-1</sup> de solución de hidróxido de sodio (4.4.1), por ejemplo, luego se diluye hasta la marca con agua desmineralizada (4.1) y se mezcla.

El ajuste de pH también se puede realizar con diferentes concentraciones de solución de hidróxido de sodio.

Una solución de NaOH con fenolftaleína también se puede utilizar como reactivo.



## 4.9 Solución de referencia de cloruro

### 4.9.1 Solución patrón de referencia de cloruro, $c(\text{Cl}^-) = 0,5 \text{ g.l}^{-1}$ .

Se disuelven 166 mg de cloruro de sodio seco anhidro (4.2) en agua desmineralizada (4.1). Se introduce la solución obtenida en un matraz aforado de 200 ml, después se diluye hasta la marca con agua desmineralizada (4.1) y se mezcla.

La solución patrón de referencia de cloruro (4.9.1) se utiliza para preparar soluciones de referencia de cloruro (4.9.2, 4.9.3, 4.9.4, 4.9.5 y 4.9.6). Las concentraciones de dichas soluciones (4.9.2, 4.9.3, 4.9.4, 4.9.5 y 4.9.6) son ejemplos de soluciones de referencia que se pueden utilizar para la calibración de los electrodos selectivos. Las concentraciones exactas de calibración de las soluciones deberían ser determinadas por el usuario basándose en la concentración prevista de analito en la solución tampón de NaOH.

### 4.9.2 Solución de referencia de cloruro, $c(\text{Cl}^-) = 35 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Se pipetea 70 ml de solución patrón de referencia (4.9.1) en un matraz de 1 000 ml. Se diluyen hasta la marca con la solución de hidróxido de sodio a  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  (4.4.3) y se mezcla.

### 4.9.3 Solución de referencia de cloruro, $c(\text{Cl}^-) = 8 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Se pipetea 16 ml de solución patrón de referencia (4.9.1) en un matraz de 1 000 ml. Se diluyen hasta la marca con la solución de hidróxido de sodio a  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  (4.4.3) y se mezcla.

### 4.9.4 Solución de referencia de cloruro, $c(\text{Cl}^-) = 2,5 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Se pipetea 5 ml de solución patrón de referencia (4.9.1) en un matraz de 1 000 ml. Se diluyen hasta la marca con la solución de hidróxido de sodio a  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  (4.4.3) y se mezcla.

### 4.9.5 Solución de referencia de cloruro, $c(\text{Cl}^-) = 2 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Se pipetea 25 ml de solución de referencia (4.9.3) en un matraz de 100 ml. Se diluyen hasta la marca con la solución de hidróxido de sodio a  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  (4.4.3) y se mezcla.

### 4.9.6 Solución de referencia de cloruro, $c(\text{Cl}^-) = X \text{ mg.l}^{-1}$ .

Se pueden utilizar otras concentraciones de soluciones de referencia de cloruro. Por ejemplo, una solución de referencia se puede preparar diluyendo la solución de referencia del apartado 4.9.1 con la solución de hidróxido de sodio a  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  (4.4.3) para obtener la solución de referencia (4.9.6).

## 4.10 Solución de referencia de fluoruro

### 4.10.1 Solución patrón de referencia de fluoruro, $c(\text{F}^-) = 0,5 \text{ g.l}^{-1}$ .

Se disuelven 221 mg de fluoruro de sodio seco anhidro (4.3) en agua desmineralizada (4.1). Se introduce la solución obtenida en un matraz aforado de 200 ml, se diluye hasta la marca con agua desmineralizada (4.1) y se mezcla.

La solución patrón de referencia de fluoruro (4.10.1) se utiliza para preparar soluciones de referencia de cloruro (4.10.2, 4.10.3, 4.10.4, 4.10.5 y 4.10.6). Las concentraciones de dichas soluciones (4.10.2, 4.10.3, 4.10.4, 4.10.5 y 4.10.6) son ejemplos de soluciones de referencia que se pueden utilizar para la calibración de los electrodos selectivos. Las concentraciones exactas de calibración de las soluciones deberían ser determinadas por el usuario basándose en la concentración prevista de analito en la solución tampón de NaOH.

#### **4.10.2 Solución de referencia de fluoruro, $c(\text{F}^-) = 5 \text{ mg.l}^{-1}$ .**

Se pipetea 10 ml de solución de referencia (4.10.1) en un matraz de 1 000 ml. Se diluyen hasta la marca con la solución de hidróxido de sodio a  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  (4.4.3) y se mezcla.

#### **4.10.3 Solución de referencia de fluoruro, $c(\text{F}^-) = 2,5 \text{ mg.l}^{-1}$ .**

Se pipetea 25 ml de solución de referencia (4.10.2) en un matraz de 50 ml. Se diluyen hasta la marca con la solución de hidróxido de sodio a  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  (4.4.3) y se mezcla.

#### **4.10.4 Solución de referencia de fluoruro, $c(\text{F}^-) = 1 \text{ mg.l}^{-1}$ .**

Se pipetea 10 ml de solución de referencia (4.10.2) en un matraz de 50 ml. Se diluyen hasta la marca con la solución de hidróxido de sodio a  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  (4.4.3) y se mezcla.

#### **4.10.5 Solución de referencia de fluoruro, $c(\text{F}^-) = 0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ .**

Se pipetea 10 ml de solución de referencia (4.10.2) en un matraz de 100 ml. Se diluyen hasta la marca con la solución de hidróxido de sodio a  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  (4.4.3) y se mezcla.

#### **4.10.6 Solución de referencia de fluoruro, $c(\text{F}^-) = X \text{ mg.l}^{-1}$ .**

Otras concentraciones de soluciones de referencia de fluoruro pueden ser utilizadas. Por ejemplo, una solución de referencia se puede preparar diluyendo la solución de referencia del apartado 4.10.1 con la solución de hidróxido de sodio a  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  (4.4.3) para obtener la solución de referencia (4.10.6).

### **4.11 $\text{U}_3\text{O}_8$ , o ácido de tungsteno anhidro**

Se puede utilizar una aplicación de polvo  $\text{U}_3\text{O}_8$  o ácido de tungsteno anhidro libre de halógeno para acelerar la reacción de pirohidrólisis.

### **4.12 Solución concentrada de eluyente para cromatografía, constituida de ácido 4-hidrobencóico, $c(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}) = 10 \text{ mmol.l}^{-1}$ y de N, N-dietiletanolamina, $c((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 1 \text{ mmol.l}^{-1}$ .**

Por ejemplo, el procedimiento para preparar una solución concentrada de eluyente puede ser el siguiente.

Se disuelven 1,38 g de ácido 4-hidroxibenzoico con 700 ml de agua desmineralizada (4.1).

Se transfieren 1,48 ml alícuota de N, N-dietiletanolamina en un matraz volumétrico de 1 000 ml. Se añade la totalidad del ácido 4-hidroxibenzoico disuelto y se completa hasta los 1 000 ml con agua desmineralizada (4.1). Se homogeneiza.

Se debería conservar solución preparada en una botella de polietileno y mantenerla en un refrigerador.

También es posible utilizar otra solución concentrada de eluyente como KOH, NaOH, o  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

#### 4.13 Soluciones de eluyente estándar para cromatografía

Un ejemplo de procedimiento para preparar soluciones estándar de eluyente puede ser el siguiente.

Se transfiere una alícuota de 50 ml de solución concentrada de eluyente (4.12) en un matraz volumétrico de 500 ml de y se diluye hasta los 500 ml con agua desmineralizada (4.1) (calentado a temperatura ambiente antes de su uso). Se homogeneiza.

La solución eluyente estándar está constituida de ácido 4-hidroxibenzoico,  $c(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}) = 1,0 \text{ mmol.l}^{-1}$  y de N, N-dietiletanolamina,  $c((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 1,1 \text{ mmol.l}^{-1}$  (pH aproximado de 7,9).

Se recomienda filtrar la solución para eliminar las partículas finas antes de utilizarla.

También se pueden utilizar otras soluciones de eluyente estándar, como KOH, NaOH, o  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  con diferentes concentraciones.

#### 4.14 Gas portador, aire puro u oxígeno.

## 5 Equipo

### 5.1 Equipo de laboratorio estándar

### 5.2 Equipo de pirohidrólisis, véase la figura 1.

#### 5.2.1 Horno tubular, equipado de un regulador de temperatura calibrado.

#### 5.2.2 Tubo con condensador, Inconel®<sup>1)</sup>, platino o cuarzo.

#### 5.2.3 Generador de vapor, que consta de un depósito para agua (4.1) con funciones de calefacción y regulación de temperatura para ajustar el caudal del vapor de agua.

#### 5.2.4 Barcos de combustión, de Inconel®<sup>1)</sup>, platino, cerámica o cuarzo.

### 5.3 Matraces volumétricos o tubo de ensayo, 10, 50, 100 y 1 000 ml. Se pueden utilizar matraces de cualquier material después de verificar que los niveles en blanco de fluoruro y cloruro son aceptables.

### 5.4 Balanza, capaz de leer 1 mg o menos dependiendo de la masa de la muestra. Se comprueba la validez de la calibración antes de su uso.

### 5.5 Mediciones de análisis de iones con equipos de electrodo selectivo

#### 5.5.1 Milivoltímetro, la sensibilidad requerida es de aproximadamente 0,1 mV.

---

1) El Inconel es un ejemplo de producto adecuado disponible comercialmente. Esta información se proporciona para la convivencia de los usuarios de la Norma ISO 21613 y no constituye una recomendación de este producto por parte de la ISO.

### 5.5.2 Electrodo ión-selectivo de cloro, compatible con el milivoltímetro.

Se prueba el electrodo para un funcionamiento satisfactorio de la curva de respuesta de acuerdo con el procedimiento descrito en el anexo A de la Norma ISO 9892 y de acuerdo con el manual del fabricante.

### 5.5.3 Electrodo ión-selectivo de flúor, compatible con el milivoltímetro.

Se prueba el electrodo para un funcionamiento satisfactorio de la curva de respuesta de acuerdo con el procedimiento descrito en el anexo A de la Norma ISO 9892 y de acuerdo con el manual del fabricante.

### 5.5.4 Electrodo de referencia de doble unión, compatible con el milivoltímetro.

## 5.6 Sistema de cromatografía de intercambio de iones

Cromatografía de alta resolución en fase líquida (HPLC) o cualquier otro instrumento de cromatografía iónica.

**5.6.1 Inyector**, se compone de una bujía de inyección, un circuito de inyección y una jeringa o un inyector automático.

### 5.6.2 Bomba

**5.6.3 Columna de separación**, con una potencia de separación suficiente para garantizar la separación efectiva de los picos de aniones fluoruro y cloruro hasta la línea de base en las condiciones de funcionamiento especificadas.

### 5.6.4 Supresor

### 5.6.5 Sensor de medición de conductividad

## 5.7 Mortero

# 6 Procedimiento operativo

## 6.1 Pirohidrólisis de las muestras

### 6.1.1 Ensayo en blanco

Se pueden realizar ensayos en blanco antes y después de cada serie de análisis según el procedimiento descrito en el apartado 6.1.4 (para ensayos en blanco, se introduce el barco de combustión vacío en el horno).

Antes de la serie de análisis, se lleva a cabo un ensayo en blanco para determinar el ruido de fondo inicial (blanco  $B_0$ ) para la serie de determinaciones.

Después de completar la serie de determinaciones, se realiza otro ensayo en blanco (ensayo en blanco final  $B_F$ ) para confirmar que el ruido de fondo no ha cambiado significativamente durante el análisis.

Si se encuentran cantidades insignificantes de F o Cl en las mediciones en blanco, sólo se utiliza el resultado inicial en blanco para el cálculo del valor en blanco (6.3.1).

### **6.1.2 Muestra de polvo de (U,Pu) O<sub>2</sub>**

Se pesa el polvo para obtener una muestra con una masa, *M*. Frecuentemente, la masa de la muestra, *M*, es de 10 g ( $\pm 0,001$  g), pero podría ser menor, sin ser inferior a 1 g, en función de la concentración de cloruro o fluoruro de la muestra o de acuerdo con el rendimiento analítico requerido.

Se vierte la muestra en el barco de combustión a temperatura ambiente.

Se procede a la pirohidrólisis de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 6.1.4 (mismo procedimiento que para el ensayo en blanco del apartado 6.1.1, pero con la muestra en el barco de combustión).

### **6.1.3 Muestra de pastilla de (U,Pu) O<sub>2</sub>**

Se toma una o dos pastillas del lote de análisis y se anota la masa total, *M*.

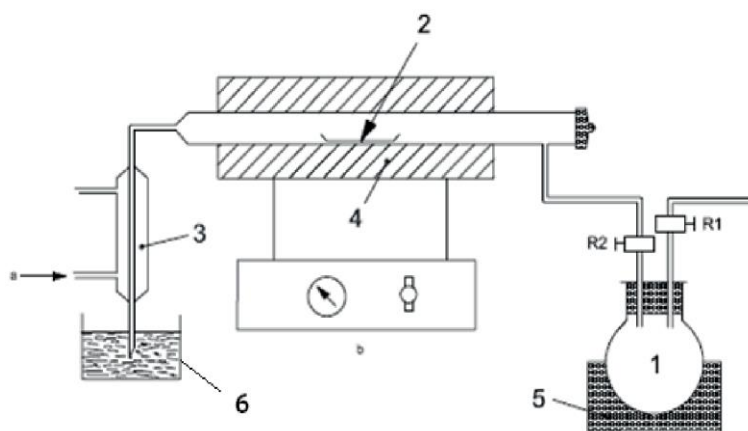
Se colocan las pastillas en el recipiente de la muestra a temperatura ambiente.

Se procede a la pirohidrólisis de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 6.1.4 (mismo procedimiento que para el ensayo en blanco del apartado 6.1.1, pero con la muestra en el barco de combustión).

Otra forma de proceder es colocando las pastillas en un mortero (5.7) y aplastarlas hasta conseguir un polvo fino homogéneo. Para las pastillas reducidas a polvo, se refiere a 6.1.2.

### **6.1.4 Pirohidrólisis**

Para el ejemplo de montaje del dispositivo de pirohidrólisis, véase la figura 1.



## Leyenda

- 1 Agua
- 2 Barco de combustión
- 3 Condensador
- 4 Horno
- 5 Generador de vapor de agua regulada
- 6 Solución de receptor (NaOH)
- a Agua
- b Calefacción

**Figura 1 – Diagrama esquemático de un dispositivo de pirohidrólisis que utiliza vapor sobrecalentado**

- a) Se ajusta la temperatura del horno a 850 °C – 1 000 °C.

NOTA La pirohidrólisis consiste en la descomposición por calentamiento de especies que contienen fluoruro y cloruro. Después, los cloruros y fluoruros se liberan. En presencia de vapor de agua, estos elementos se recombinan en forma de ácido clorhídrico o ácido fluorhídrico, los cuales son atrapados en una solución de hidróxido de sodio.

Las especies que contienen cloruro pueden ser componentes de cloruro orgánicos (descomposición entre 450 °C y 550 °C) o sales minerales (comienzo de la descomposición a 850 °C).

Las especies que contienen flúor pueden ser sales principalmente minerales, por ejemplo, esmectita (descomposición entre 550 °C y 700 °C), illita (comienzo de la descomposición a 750 °C), apatita (descomposición entre 600 °C y 700 °C), y flúor, CaF<sub>2</sub> (descomposición a 900 °C).

Para todas las especies enumeradas anteriormente que contienen cloruros o fluoruros, la descomposición cinética aumenta con la temperatura de modo que el rendimiento de la pirohidrólisis tiende a aumentar con el aumento de la temperatura.

Para asegurar el mayor rendimiento de descomposición de sales de fluoruro, se recomienda el uso de una temperatura superior a 900 °C. Sin embargo, dependiendo de la aplicación, una temperatura superior a 850 °C puede ser suficiente (por ejemplo, si no hay fluorita en la muestra).

- b) Se comprueba la calibración del sistema de regulación de temperatura del horno.

- c) Se ajusta la velocidad de flujo de destilado a unos 80 ml por 15 min. Se purga el dispositivo con vapor de agua durante 30 min.
- d) Se corta el flujo de vapor de horno mediante la apertura de la llave de paso, R1, que conduce a la atmósfera y el cierre de la llave de paso, R2, que conduce al horno.
- e) Se abre el horno.
- f) Se coloca el bote de combustión (5.2.4) en el horno, vacío (ensayo en blanco, 6.1.1) o conteniendo una muestra de polvo (U, Pu)O<sub>2</sub> (6.1.2) o una muestra de pastilla (U, Pu)O<sub>2</sub> (6.1.3), y se cierra el horno.
- g) Para la medición de cloruro y de fluoruro, se lleva a cabo de una de las siguientes operaciones:
  - 1) para las mediciones con un electrodo selectivo, se coloca un matraz de 100 ml que contiene al menos un volumen de unos 5 ml de solución de hidróxido sódico de 0,5 mol.l<sup>-1</sup> (4.4.2) bajo el condensador, de forma que el extremo de salida del condensador se sumerja en la solución;
  - 2) para las mediciones por cromatografía, se añaden al menos 4 ml de una solución de hidróxido de sodio (4.4.4) en un matraz volumétrico o en un tubo de ensayo y se coloca el matraz/tubo de ensayo bajo el condensador, de forma que el extremo de salida del condensador se sumerja en la solución.
- h) Se restaura el flujo de vapor mediante el cierre de llave de paso, R1, que conduce a la atmósfera y la apertura de la llave de paso, R2, que conduce al horno.
- i) Se extraen unos 45 ml de destilado o durante un período de aproximadamente 10 min (a una velocidad de flujo de gas de 0,4 l.min<sup>-1</sup>), a continuación, se apaga el flujo de vapor del horno abriendo de la llave de paso, R1, que conduce a la atmósfera y el cierre llave de paso, R2, que conduce al horno.
- j) Se enjuaga el tubo de salida con agua desmineralizada (4.1) permitiendo que el agua se drene en el matraz. Se ajusta la solución en el matraz/tubo de ensayo hasta volumen requerido con agua desmineralizada (4.1) y se mezcla.

## 6.2 Medición de soluciones de pirohidrólisis

A continuación, se muestran ejemplos de procedimiento de medición por electrodo selectivo y por cromatografía iónica.

### 6.2.1 Medición por electrodo selectivo

#### 6.2.1.1 Curva de calibración

- a) Se conecta el electrodo ión-selectivo de cloro (5.5.2) al milivoltímetro (5.5.1).
- b) Se vierten 10 ml de cada solución de referencia de cloruro (4.9.1, 4.9.2, 4.9.3, 4.9.4, 4.9.5 y 4.9.6) en un vaso de precipitados de polietileno separado.

- c) Se añaden 10 ml de solución tampón (4.8) en cada vaso. Se agita cada vaso lenta y regularmente. Se inserta el electrodo. Se registra el valor del potencial una vez alcanzado el equilibrio. Se traza la curva de calibración de los potenciales frente logaritmo decimal de las concentraciones de cloruro ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) de las soluciones patrón.
- d) Se repite el mismo procedimiento con el electrodo ión-selectivo de flúor (5.5.3) y las soluciones de referencia de fluoruro (4.10.1, 4.10.2, 4.10.3, 4.10.4, 4.10.5 y 4.10.6).

La temperatura de las soluciones patrón de referencia debería ser constante durante las mediciones con electrodo selectivo para evitar tener que aplicar factores de corrección.

### 6.2.1.2 Medición

Las soluciones de hidrólisis para las pruebas en blanco inicial y final así como las soluciones de hidrólisis de muestra se miden de la misma manera.

- a) Se toma una muestra de 10 ml de la solución de pirohidrólisis en un vaso de precipitados de polietileno. Se añaden 10 ml de solución tampón (4.8). Se agita lentamente y con regularidad. Se inserta el electrodo. Se registra el valor del potencial después de que se alcance el equilibrio.
- b) A partir de las curvas de calibración (se refiere a 6.2.1.1), se calcula la concentración de cloro,  $[\text{Cl}^-]$  ( $\text{mg.l}^{-1}$ ), y la concentración de flúor,  $[\text{F}^-]$  ( $\text{mg.l}^{-1}$ ), de la solución medida.

### 6.2.2 Medición por cromatografía iónica

- a) Se colocan las soluciones del inyector (5.6.1) en el orden siguiente: blanco inicial, muestras y blanco final. Es aconsejable insertar patrones de calibración a intervalos regulares para comprobar la calibración del equipo.
- b) Se procede con el análisis cromatográfico de las soluciones utilizando la solución de eluyente estándar (4.13).
- c) A partir las regresiones lineales registradas anteriormente, se calcula de la concentración de cloro,  $[\text{Cl}^-]$ , en miligramos por litro y la concentración de flúor,  $[\text{F}^-]$ , en miligramos por litro.

NOTA El bromuro, yoduro, sulfuro y cianuro, si están presentes en el condensado, interfieren en la medición de cloruro, pero tienen muy poco efecto en la medición de fluoruro.

## 6.3 Expresión de resultados

### 6.3.1 Cálculo

Se calcula el contenido de cloro y flúor de la muestra ( $\text{mg.kg}^{-1}$  o  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) a partir de las siguientes fórmulas:



$$W_{Cl} = \frac{\left[ [Cl^-] - \left( \frac{B_O^{Cl} + B_F^{Cl}}{2} \right) \right] \times V_p}{M} \quad (1)$$

$$W_F = \frac{\left[ [F^-] - \left( \frac{B_O^F + B_F^F}{2} \right) \right] \times V_p}{M}$$

donde

$W_F$  es el contenido de flúor, en mg por kg o  $\mu\text{g}$  por g de muestra;

$W_{Cl}$  es el contenido de cloro, en mg por kg o  $\mu\text{g}$  por g de muestra;

$[Cl^-]$  es la concentración de iones de cloruro medidos ( $\text{mg.l}^{-1}$ ), de la muestra de pirohidrólisis;

$[F^-]$  es la concentración de iones de fluoruro medidos ( $\text{mg.l}^{-1}$ ), de la muestra de pirohidrólisis;

$B_O^{Cl \text{ o } F}$  es la concentración de iones de cloruro o fluoruro medidos en el ensayo en blanco inicial;

$B_F^{Cl \text{ o } F}$  es la concentración de iones de cloruro o fluoruro medidos en el ensayo en blanco final;

$M$  es la masa de la muestra de ensayo (g);

$V_p$  es el volumen de la solución de pirohidrólisis (ml), por ejemplo, 100 ml (detección de electrodos selectiva) o 100 ml (detección por HPLC).

NOTA En la fórmula, se supone que el rendimiento de la pirohidrólisis es del 100%. Se logra un rendimiento de pirohidrólisis del 100% si el tamaño del horno es conforme con la referencia [3].

Si el tamaño del horno no es conforme a la referencia [3]:

- en el caso de que el análisis sea para verificar la ausencia de cloruro o fluoruro en la muestra, no hay necesidad de determinar el rendimiento de pirohidrólisis;
- en el caso en el que se detecten cloruros o fluoruros, dependiendo de los requisitos del análisis, los rendimientos de pirohidrólisis se pueden tener en cuenta. Los rendimientos de pirohidrólisis son diferentes para el cloruro y el fluoruro, y dependen de la temperatura de pirohidrólisis y de la concentración de cloruro y fluoruro en la muestra.

Los rendimientos se pueden determinar durante la prueba de validación de configuración, por ejemplo, por una pirohidrólisis de una muestra con la adición de cantidades conocidas de cloruro y fluoruro (se refiere a la referencia [1]).

Teniendo en cuenta los rendimientos pirohidrólisis, el contenido de cloro y de flúor ( $\text{mg.kg}^{-1}$  o  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de la muestra puede ser calculado con las siguientes fórmulas:

$$W_{\text{Cl}} = \frac{\left[ [\text{Cl}^-] - \left( \frac{B_{\text{O}}^{\text{Cl}} + B_{\text{F}}^{\text{Cl}}}{2} \right) \right] \times V_{\text{p}}}{R_{\text{Cl}} \times M}$$

$$W_{\text{F}} = \frac{\left[ [\text{F}^-] - \left( \frac{B_{\text{O}}^{\text{F}} + B_{\text{F}}^{\text{F}}}{2} \right) \right] \times V_{\text{p}}}{R_{\text{F}} \times M} \quad (2)$$

donde

$W_{\text{F}}$  es el contenido de flúor, en mg por kg o  $\mu\text{g}$  por g de muestra;

$W_{\text{Cl}}$  es el contenido de cloro, en mg por kg o  $\mu\text{g}$  por g de muestra;

$[\text{Cl}^-]$  es la concentración de iones de cloruro medidos ( $\text{mg.l}^{-1}$ ), de la muestra de pirohidrólisis;

$[\text{F}^-]$  es la concentración de iones de fluoruro medidos ( $\text{mg.l}^{-1}$ ), de la muestra de pirohidrólisis;

$B_{\text{O}}^{\text{Cl o F}}$  es la concentración de iones de cloruro o fluoruro medidos en el ensayo en blanco inicial;

$B_{\text{F}}^{\text{Cl o F}}$  es la concentración de iones de cloruro o fluoruro medidos en el ensayo en blanco final;

$M$  es la masa de la muestra de ensayo (g);

$V_{\text{p}}$  es el volumen de la solución de pirohidrólisis (ml), por ejemplo, 100 ml (detección de electrodos selectiva) o 100 ml (detección por HPLC);

$R_{\text{F}}$  es el rendimiento de pirohidrólisis de fluoruros por vapor de agua;

$R_{\text{Cl}}$  es el rendimiento de pirohidrólisis de cloruros por vapor de agua.

### 6.3.2 Límites de validación

Durante los ensayos de validación, por ejemplo, los rendimientos de pirohidrólisis se han determinado dentro de los límites de fracción de masa superior e inferior de cloruros y fluoruros.

En el caso de medición por electrodo selectivo de fluoruros y cloruros, bajo las condiciones de operación definidas en esta norma internacional, el límite de validación para el cloro puede ser una fracción de masa de  $5 \text{ mg.kg}^{-1}$  a  $50 \text{ mg.kg}^{-1}$  y para el flúor, una fracción de masa de  $2 \text{ mg.kg}^{-1}$  a  $50 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Para mantenerse dentro de los límites de validación, la masa de la muestra tiene que ser ajustada.

### 6.3.3 Límites de determinación

El límite de determinación es la concentración más baja de analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de repetibilidad, precisión y veracidad. Por ejemplo, los límites de determinación pueden corresponder a la más baja concentración de solución de referencia que ha sido determinada correctamente durante la prueba de calibración.

El límite de determinación es un valor indicativo y no debería ser utilizado normalmente en la toma de decisiones.

Bajo las condiciones de funcionamiento definidas en esta norma internacional ( $V_p = 100$  ml), el límite de determinación para la fracción de masa de cloro puede ser de  $20 \text{ mg.kg}^{-1}$  para una muestra de 10 g cuando se miden los cloruros por el método de electrodo selectivo.

Bajo las condiciones de funcionamiento definidas en esta norma internacional ( $V_p = 100$  ml), el límite de determinación para la fracción de masa de flúor puede ser de  $5 \text{ mg.kg}^{-1}$  para una muestra de 10 g cuando se miden los fluoruros por el método de electrodo selectivo.

Bajo las condiciones de funcionamiento definidas en esta norma internacional ( $V_p = 100$  ml), el límite de determinación para la fracción másica de cloro o de flúor es  $50 \text{ mg.kg}^{-1}$  para una muestra de 1 g cuando se miden los cloruros o fluoruros por cromatografía iónica.

#### **6.3.4 Incertidumbre de determinación**

Bajo las condiciones de operación definidas en esta norma internacional, la incertidumbre de determinación del contenido de cloro y flúor es

- del orden de 20% en el caso en el que fluoruros y cloruros se miden por electrodo selectivo, y
- del orden de 5% en el caso en el que fluoruros y cloruros se miden por cromatografía iónica, para valores de contenido de cloro comprendidos entre  $1 \mu\text{g Cl}$  por gramo de muestra y  $20 \mu\text{g Cl}$  por gramo de muestra y para valores de contenido de flúor comprendidos entre  $1 \mu\text{g F}$  por gramo de muestra y  $20 \mu\text{g F}$  por gramo de muestra.

## **7 Informe de ensayo**

El informe del ensayo debe incluir la siguiente información:

- a) identificación de la muestra;
- b) método utilizado por referencia a esta norma internacional, es decir la Norma ISO 21613;
- c) resultados y la forma en que se expresan;
- d) cualquier característica inusual constatada durante la prueba;
- e) las operaciones no recogidas en esta norma internacional o consideradas como opcionales.

## Bibliografía

- [1] ANALYTICAL C.H.E.M.I.S.T.R.Y. Separation of fluoride from inorganic compounds by pyrolysis. R.H. POWELL and OSCAR MENIS. Analytical Chemistry Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn, 2002.
- [2] ANALYTICAL C.H.E.M.I.S.T.R.Y. 2002, Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides. JAMES C. WARF, W.D. CLINE and RUTH D. TEVEBAUGH. Institute for Atomic Research and Department of chemistry, Iowa State College, Ames, Iowa
- [3] ASTM C698, *Standard Test Methods for Chemical, Mass Spectrometric and Spectrochemical Analysis of Nuclear-Grade Mixed Oxide (U, Pu)O<sub>2</sub>*.

Para información relacionada con el desarrollo de las normas contacte con:

Asociación Española de Normalización  
Génova, 6  
28004 MADRID-España  
Tel.: 915 294 900  
info@une.org  
www.une.org

Para información relacionada con la venta y distribución de las normas contacte con:

AENOR INTERNACIONAL S.A.U.  
Tel.: 914 326 000  
normas@aenor.com  
www.aenor.com



organismo de normalización español en:

