

NORME INTERNATIONALE

ISO
9463

Première édition
1990-12-15

Solutions nitriques d'entrée des usines de retraitement — Dosage spectrophotométrique du plutonium après oxydation en plutonium(VI)

iTeh STANDARD PREVIEW

*Nitric acid feed solutions from reprocessing plants —
Spectrophotometric determination of plutonium after oxidation to
plutonium(VI)*

ISO 9463:1990

<https://standards.itih.ai/catalog/standards/sist/5eacd297-bdac-4bf0-b803-6fb841fb6792/iso-9463-1990>



Numéro de référence
ISO 9463:1990(F)

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 (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 9463 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 85, *Énergie nucléaire*.

[ISO 9463:1990](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5eacd297-bdac-4bf0-b803-6fb841fb6792/iso-9463-1990)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5eacd297-bdac-4bf0-b803-6fb841fb6792/iso-9463-1990>

© ISO 1990

Droits de reproduction réservés. 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 et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Solutions nitriques d'entrée des usines de retraitement — Dosage spectrophotométrique du plutonium après oxydation en plutonium(VI)

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode d'analyse qui permet de déterminer la concentration du plutonium dans les solutions nitriques d'entrée des usines de retraitement.

La méthode est applicable sans interférence, en présence de nombreux cations. La prise d'essai doit contenir entre 0,5 mg et 2,5 mg de plutonium.

2 Principe

Ajustage de la concentration en nitrate à 3 mol/l à l'aide d'acide nitrique.¹⁾

Oxydation du plutonium à la valence (VI) soit par le cérium(IV), soit par l'oxyde argentique, dont l'excès est détruit par ajout d'acide sulfamique.

Ajustage du volume à l'aide d'acide nitrique à 3 mol/l.

Mesure avec un spectrophotomètre de la densité optique au sommet du pic d'absorption de PuO_2^{2+} à 831 nm. Le résultat est obtenu par comparaison à un étalonnage effectué dans les mêmes conditions.

La procédure utilise l'acide nitrique à 3 mol/l car ceci permet l'utilisation comme oxydants du cérium(IV) ou de l'oxyde argentique pour la majeure partie des applications. On peut utiliser comme oxydants le cérium(IV) à des acidités plus faibles et l'oxyde argentique à des acidités plus fortes à condition que la concentration en acide nitrique utilisé pour l'étalonnage soit ajustée à la même valeur.

1) Cette acidité a été choisie pour éviter une dilution par de l'eau du fait que les solutions sur lesquelles on veut effectuer la mesure sont des précipités humides avec une concentration en ions nitrate de 3 mol/l. La dilution par de l'eau risquerait de provoquer l'hydrolyse du plutonium.

3 Conditions chimiques

3.1 Stabilité du Pu(VI)

Le plutonium(VI) est très stable dans les conditions opératoires du dosage, dans le domaine 2 mol/l $< c(\text{H}^+) < 5$ mol/l.

3.2 Vitesse d'oxydation de Pu(IV) en Pu(VI)

La vitesse d'oxydation par le cérium(IV) diminue quand l'acidité augmente. Avec la quantité de réactif préconisée dans la méthode, l'oxydation est complète en 5 min, en milieu d'acide nitrique à 2 mol/l ou 3 mol/l.

Avec l'oxyde argentique, la vitesse d'oxydation est très grande et nettement supérieure à celle que l'on observe avec le cérium(IV).

3.3 Destruction de l'excès d'oxydant

Avec le cérium(IV), le réactif en excès n'interfère pas et il n'est pas nécessaire de détruire l'excédent.

Avec l'oxyde argentique comme oxydant, le réactif en excès doit être détruit par réaction avec un léger excès d'acide sulfamique ou par la chaleur (environ 80 °C).

3.4 Coefficient d'extinction molaire du Pu(VI)

Le coefficient d'extinction molaire du Pu(VI) diminue:

- quand la concentration en ions nitrate augmente et ce, d'autant plus rapidement que celle-ci est plus grande. Au voisinage de 3 mol/l, une aug-

mentation de 0,1 mol/l de la teneur totale en ions nitrate provoque une diminution de ce coefficient d'environ 0,7 %;

- quand l'acidité croît; cette variation est en moyenne inférieure à 0,1 % quand l'acidité libre varie de 0,1 mol/l. L'influence de l'acidité libre est donc d'un ordre de grandeur plus faible que celle de la teneur en nitrate;
- quand la température augmente; cette diminution est de l'ordre de 0,5 % par °C.

4 Réactifs

Tous les réactifs doivent être de qualité analytique reconnue.

4.1 Méthode utilisant l'oxyde argentique comme oxydant

4.1.1 Acide nitrique, 3 mol/l, ajusté à $\pm 0,05$ mol/l.

4.1.2 Acide sulfamique ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$), solution à 0,5 mol/l dans l'eau (48,5 g/l).

4.1.3 Oxyde argentique (AgO).

Ce réactif peut être préparé de la manière suivante.

Dans une fiole conique ou un bécher en pyrex, très propre, dissoudre 72 g d'hydroxyde de sodium dans 1 litre d'eau et porter à 85 °C.

Ajouter, en agitant, 75 g de persulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) à la solution chaude.

AVERTISSEMENT — Ne jamais utiliser de persulfate d'ammonium à cause des risques d'explosion.

Ajouter ensuite, en agitant, 51 g de nitrate d'argent préalablement dissous dans le moins d'eau possible (environ 40 ml). Porter le mélange à 90 °C, puis agiter durant 15 min.

Laisser refroidir, puis filtrer sur verre fritté n° 4.

Laver avec de la solution d'hydroxyde de sodium à 0,25 mol/l (10 g/l) jusqu'à élimination complète des ions sulfate, vérifiée par un test de précipitation au baryum sur la solution effluente; le volume nécessaire est en général compris entre 0,5 litre et 1 litre.

Laver à l'eau jusqu'à neutralité.

Sécher ensuite à l'air comprimé à température ambiante, en triturant doucement de temps à autre pour réduire à l'état pulvérulent (si nécessaire, utiliser un tamis).

AVERTISSEMENT — Ne jamais sécher à température supérieure à 35 °C (danger d'explosion).

Sécher dans un dessiccateur durant un jour, puis stocker dans des flacons brunis bouchés hermétiquement.

4.1.4 Plutonium, solution de référence, contenant environ 0,5 g de plutonium par litre en milieu d'acide nitrique à 3 mol/l.

4.2 Méthode utilisant le cérium(IV) comme oxydant

4.2.1 Acide nitrique, 3 mol/l, ajusté à $\pm 0,05$ mol/l.

4.2.2 Cérium(IV), solution à 0,4 mol/l, en milieu nitrate à 3 mol/l.

Dissoudre 219,3 g d'hexanitrate de cérium et d'ammonium [$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$] dans 600 ml d'acide nitrique à 1 mol/l et compléter à 1 litre avec de l'eau.

4.2.3 Plutonium, solution de référence, contenant environ 0,5 g de plutonium par litre en milieu d'acide nitrique à 3 mol/l.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire et matériel habituellement présent dans un laboratoire de haute activité et effectuant des analyses sur solutions de plutonium, et

5.1 Spectrophotomètre double faisceau, équipé pour les mesures en enceinte blindée, ayant, autant que possible, les caractéristiques suivantes:

- bande passante voisine de 0,3 nm à 831 nm correspondant à un faible bruit de fond du détecteur (fluctuations de l'ordre de 0,001 en densité optique);
- vitesse de balayage du spectre au plus égale à la valeur obtenue en divisant la largeur de la bande passante par la période; cette période est le temps que met la plume, sollicitée par un signal, pour effectuer 98,6 % de son déplacement total;
- ligne de base stable.

Ces caractéristiques sont nécessaires pour obtenir une relation linéaire entre la densité optique et la concentration en plutonium, le coefficient d'extinction molaire étant alors voisin de 490 en milieu nitrique à 3 mol/l. La largeur du pic à mi-hauteur est de 2,8 nm.

5.2 Matériel, comprenant par exemple:

- une enceinte blindée ou une boîte à gants servant à la préparation des échantillons;

- un ensemble de transfert de l'échantillon préparé vers la cuve du spectrophotomètre;
- un ensemble de deux cuves à circulation, montées de façon étanche dans une petite enceinte ventilée; ce montage doit être optiquement compatible avec les caractéristiques du spectrophotomètre, sans introduction de lumière parasite, et doit maintenir à une température stable à $\pm 0,5$ °C près.

6 Mode opératoire

Le mode opératoire prescrit dans le présent article est destiné à être utilisé avec des cuves de 4 cm de trajet optique et pour un volume final de solution de 25 ml.

NOTE 1 Les meilleures exactitudes relatives sont théoriquement obtenues pour des densités optiques voisines de 0,8 lorsque le détecteur est un photomultiplicateur (0,4 avec une cellule de sulfure de plomb). Il convient, si possible, de modifier le mode opératoire (concentration de la solution de référence, volume des portions aliquotes, etc.) en conséquence, si les paramètres ci-dessus sont changés.

6.1 Étalonnage

6.1.1 Oxydation

6.1.1.1 Par l'oxyde argentique

Dans cinq fioles graduées de 25 ml réservées à l'étalonnage, verser à l'aide de pipettes étalonnées respectivement 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml et 5 ml de la solution de référence de plutonium (4.1.4).

Ajouter environ 10 ml d'acide nitrique à 3 mol/l (4.1.1), puis un léger excès d'oxyde argentique (4.1.3) pour obtenir une couleur noire persistante. Laisser réagir 5 min en agitant de temps en temps, puis détruire l'excès d'oxyde argentique en ajoutant goutte à goutte la solution d'acide sulfamique (4.1.2) jusqu'à disparition de la couleur brune (éviter d'ajouter un excès trop important d'acide sulfamique). Ajuster à 25 ml avec l'acide nitrique à 3 mol/l (4.1.1), puis effectuer la mesure d'absorption au spectrophotomètre.

6.1.1.2 Par le cérium(IV)

Dans cinq fioles graduées de 25 ml réservées à l'étalonnage, verser à l'aide de pipettes étalonnées respectivement 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml et 5 ml de la solution de référence de plutonium (4.2.3).

Ajouter 5 ml de la solution de cérium(IV) (4.2.2), agiter et laisser reposer 5 min. Ajuster à 25 ml avec l'acide nitrique à 3 mol/l (4.2.1), puis effectuer la mesure d'absorption au spectrophotomètre.

6.1.2 Spectrophotométrie

En dehors de toute mesure, les cuves doivent être maintenues pleines d'acide nitrique à 3 mol/l. Vérifier les réglages du spectrophotomètre (largeur de fente, vitesse de balayage du spectre, amortissement de la plume, etc.) choisis préalablement pour obtenir le pic du plutonium(VI) dans les meilleures conditions. Ces réglages doivent être maintenus strictement identiques pour toutes les mesures.

Choisir et, si l'appareil utilisé l'exige, régler les échelles de mesure du spectrophotomètre et de l'enregistreur.

Les cuves étant pleines d'acide nitrique à 3 mol/l, régler la ligne de base (ou zéro) du spectrophotomètre et de l'enregistreur.

Rincer et remplir la cuve d'échantillons avec la solution à mesurer. Tracer au moins deux spectres entre 860 nm et 800 nm, la cuve de référence étant remplie d'acide nitrique à 3 mol/l.

Rincer abondamment la cuve d'échantillons avec de l'acide nitrique à 3 mol/l.

6.1.3 Exploitation graphique

Tracer la tangente aux deux vallées du pic et, à partir du sommet, la droite perpendiculaire à la ligne de base théorique du spectrophotomètre. Mesurer la densité optique entre le sommet du pic et l'intersection de la perpendiculaire à la ligne de base du spectrophotomètre avec la tangente aux pieds du pic du Pu(VI).

Reporter sur un graphique les densités optiques ainsi mesurées en fonction de la concentration du plutonium dans la cuve ou calculer les coefficients de la courbe de régression.

NOTE 2 D'autres méthodes d'exploitation sont possibles, par exemple la mesure pic-vallée.

La valeur «vallée» peut être mesurée à 805 nm ou 860 nm où la densité optique de Pu(VI) est nulle. Il convient de choisir cette méthode, qui sera impérativement la même pour l'étalonnage et le dosage, en fonction de l'appareil utilisé (forme de la ligne de base réelle, ordinateur associé, etc.) et des tiers éléments présents. La méthode proposée minimise l'interférence de Am(III) (pic à 812 nm) et de Nd(III) (pics à 795 nm et 865 nm), mais n'est strictement correcte que si la ligne «vallée» est tangente au spectre à des longueurs d'onde invariables.

6.2 Dosage des échantillons

Effectuer une double détermination.

Dans une fiole étalonnée de 25 ml, introduire la portion aliquote de l'échantillon contenant une quantité de plutonium comprise dans la gamme d'étalonnage (entre 0,5 mg et 2,5 mg). Ajuster

éventuellement la concentration en nitrate à 3 mol/l par ajout d'acide nitrique dilué ou concentré.

Procéder ensuite comme pour l'étalonnage (voir 6.1).

NOTE 3 Il n'y a pas lieu de tenir compte d'un blanc supplémentaire. Les réactifs ne contiennent pas de plutonium et le blanc est pris en compte par la mesure (double faisceau) et l'ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage.

7 Expression des résultats

7.1 Mode de calcul

À partir de la mesure d'absorbance de l'échantillon, déduire la concentration en plutonium dans la cuve, C , en milligrammes par litre, à l'aide de la courbe d'étalonnage ou, mieux, de l'équation de la courbe de régression. Calculer le résultat final à l'aide de la formule:

$$C_s = C \frac{V_1}{V}$$

où

C_s est la concentration dans l'échantillon en milligrammes par litre;

V est le volume de la portion aliquote de l'échantillon, en millilitres;

V_1 est le volume de la fiole utilisée, en millilitres (= 25 ml).

7.2 Répétabilité, r

Le coefficient de variation de répétabilité est de l'ordre de 0,4 % (au niveau de 2 mg dans la prise d'essai) si l'on contrôle bien les paramètres chimiques de la méthode, en particulier la concentration en nitrate et la température des solutions au moment de la mesure.

7.3 Erreur systématique

La moyenne des résultats obtenus au cours d'une campagne de retraitement diffère de moins de 0,2 % de la moyenne de ceux obtenus par spectrométrie de masse avec dilution isotopique. La comparaison a porté sur 350 résultats environ.

8 Interférences

8.1 Anions

Tous les anions susceptibles de former des complexes avec l'ion PuO_2^{2+} peuvent interférer du fait qu'ils modifient le coefficient d'extinction molaire.

Les anions formant des complexes avec Pu(IV) ou Ce(IV) peuvent gêner l'oxydation par le cérium.

Les essais effectués conduisent aux conclusions suivantes:

ClO_4^- Les ions perchlorate ne gênent pas, même à la concentration de 0,1 mol/l.

NO_3^- La concentration en ions nitrate a une grande influence sur le coefficient d'extinction molaire (voir 3.4).

F^- Les ions fluorure ont une très grande influence en l'absence de cations complexants avec la méthode d'oxydation par AgO: il convient de les complexer en remplaçant l'acide nitrique à 3 mol/l dans le mode opératoire par le mélange $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à 0,1 mol/l et HNO_3 à 2,7 mol/l de façon à obtenir un rapport Al/F au moins égal à 3. Dans ces conditions, il n'y a pas d'interférence.

Cl^- Les ions chlorure peuvent former des complexes avec le plutonium(VI) et précipiter l'argent mais ils ne sont pas présents dans les solutions du procédé.

SO_4^{2-} La concentration en ions sulfate doit être connue et il faut effectuer un étalonnage dans le même milieu. L'influence du sulfate sur le coefficient d'extinction molaire est importante. Par exemple, celui-ci est d'environ 298 en milieu H_2SO_4 à 0,5 mol/l et HNO_3 à 4 mol/l au lieu de 455 en milieu HNO_3 à 4 mol/l (le pic présente alors un épaulement à 834 nm). De plus, la présence de sulfates peut empêcher l'oxydation quantitative du plutonium par le cérium(IV).

PO_4^{3-} Des essais ont montré que la présence de 0,2 mmol de phosphate dans la portion aliquote de l'échantillon n'empêche pas l'oxydation quantitative de 4 mg de plutonium par le cérium(IV) et n'affecte pas le coefficient d'extinction molaire de Pu(VI). On constate seulement une très lente précipitation du cérium. Aux teneurs habituelles dans les solutions d'usine (environ 10^{-5} mol/l), il n'y a pas d'influence.

8.2 Cations

Le pic du plutonium(VI) est très spécifique. La présence d'un cation qui absorbe à 831 nm est généralement décelée par une absorption entre 800 nm et 810 nm ou entre 850 nm et 860 nm; dans ce cas, une étude permet de déterminer la contribution parasite au pic de 831 nm à partir de l'absorption mesurée à 800 nm ou 860 nm.

Si la concentration en cations étrangers est grande, il faut tenir compte des ions nitrate associés aux cations pour l'ajustage final de la concentration en ions nitrate. Par exemple:



Les essais effectués conduisent aux conclusions suivantes:

H ⁺	Les protons ont une influence très faible sur le coefficient d'extinction molaire. Il est cependant déconseillé d'opérer avec une concentration en protons libres inférieure à 1 mol/l, car les espèces du plutonium deviennent moins stables.
Fe	Le coefficient d'extinction molaire de Fe^{3+} est constant entre 800 nm et 860 nm.
Cr	Les ions chrome n'interfèrent pas, même pour un rapport Cr/Pu égal à 10.
Mn, Ni, Cu	Les niveaux de concentration de ces ions sont normalement suffisamment bas pour ne pas poser de problème dans le cas des solutions de retraitement.
Mo	Les ions molybdène n'interfèrent pas, même pour un rapport Mo/Pu égal à 5.

Na	Les ions sodium n'interfèrent pas, même pour un rapport Na/Pu égal à 2×10^4 .
U	Il est possible de doser 25 ppm de plutonium dans l'uranium, en tenant compte des ions nitrate associés.
Al	Les ions aluminium n'interfèrent pas, même pour un rapport Al/Pu supérieur à 100.
Np	Les ions neptunium n'interfèrent pas, même pour un rapport Np/Pu égal à 1000.
Am	Pour un rapport Am/Pu d'environ 10, l'interférence est de 5 % (sans précaution de dépouillement). La teneur en Am est suffisamment faible dans les solutions de retraitement pour ne pas provoquer d'interférence.
Nd	Le néodyme de fission n'entraîne aucune interférence dans les solutions d'entrée d'une usine de retraitement, à condition que cet élément ne soit pas utilisé comme étalon interne.
	Des réducteurs en quantité très importante peuvent consommer du cérium(IV); il convient alors d'augmenter le volume de la solution de nitrate cérique au moment de l'oxydation.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 9463:1990](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5eacd297-bdac-4bf0-b803-6fb841fb6792/iso-9463-1990)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5eacd297-bdac-4bf0-b803-6fb841fb6792/iso-9463-1990>

CDU 621.039.59:543.42:546.799.4

Descripteurs: énergie nucléaire, combustible nucléaire, nitrate, analyse chimique, dosage, plutonium, méthode spectrométrique.

Prix basé sur 5 pages
