

NORME
INTERNATIONALE

ISO
13465

Première édition
1997-06-01

Détermination du neptunium dans les
solutions d'acide nitrique par
spectrophotométrie d'absorption

iTeh **STANDARD PREVIEW**
(standards.iteh.ai)

*Determination of neptunium in nitric acid solutions by molecular absorption
spectrophotometry*
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c1c662a3-15ea-4256-9e67-8693c3be7147/iso-13465-1997>



Numéro de référence
ISO 13465:1997(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 13465 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 85, *Énergie nucléaire*, sous-comité SC 5, *Technologie du combustible nucléaire*.

L'annexe A de la présente Norme internationale est donnée uniquement à titre d'information.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c1c662a3-15ea-4256-9e67-8693c3be7147/iso-13465-1997>
ISO 13465:1997

© ISO 1997

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, 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
Internet central@iso.ch
X.400 c=ch; a=400net; p=iso; o=isocs; s=central

Imprimé en Suisse

Détermination du neptunium dans les solutions d'acide nitrique par spectrophotométrie d'absorption moléculaire

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode d'analyse qui permet de déterminer la concentration du neptunium dans les solutions d'acide nitrique de combustibles nucléaires irradiés, aux différents stades du procédé d'une usine de retraitement du combustible nucléaire. La méthode est applicable aux prises d'essai contenant une masse de neptunium au moins égale à 50 µg, dans le cas où le spectrophotomètre employé comporte une échelle de lecture dilatée (0,1 en densité optique pleine échelle) ou 500 µg de neptunium dans le cas contraire.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

2 Principe

Le neptunium est transformé quantitativement en neptunium(V) par l'utilisation d'un tampon d'oxydo-réduction vanadium(V)/vanadium(IV). La détermination du neptunium s'obtient en mesurant la hauteur du pic d'absorption optique à la longueur d'onde de 981 nm.

3 Interférences

3.1 L'uranium(VI) forme avec le neptunium(V) un complexe intercationique. Ce dernier présente un maximum d'absorption à 992 nm. La présence d'uranium(VI) diminue de ce fait la sensibilité du dosage. Toutefois, la constante de formation de ce complexe est faible et l'on peut tolérer des quantités d'uranium jusqu'à 1,5 g dans la prise d'essai, à condition soit d'effectuer l'étalonnage avec des quantités similaires d'uranium(VI), soit d'utiliser la technique des ajouts dosés.

Les ions nitrate influencent la formation du complexe uranium(VI)/neptunium(V). En présence d'uranium(VI), la concentration en ions nitrate doit être contrôlée de façon que la concentration en nitrate dans l'échantillon et dans la solution étalon ne diffère pas de plus de 0,2 mol/l durant les analyses.

3.2 L'acidité influence la formation de neptunium(V) et, doit être maintenue entre 2,5 mol/l et 4 mol/l dans un volume de 5 ml avant l'ajout du mélange tampon vanadium(V)/vanadium(IV) et à $(1 \pm 0,2)$ mol/l au moment de la mesure finale.

3.3 Le tampon rédox vanadium(V)/vanadium(IV) stabilise le plutonium à la valence (IV). La correction de la contribution du plutonium(VI) sous le pic du neptunium à 981 nm n'est donc pas nécessaire. La masse de plutonium doit être inférieure à 30 mg dans la prise d'essai. Généralement, le plutonium est majoritairement à la valence (IV) dans les solutions de dissolution.

3.4 Les **espèces oxydo-réductrices** contenues dans l'échantillon influencent le rapport vanadium(V)/vanadium(IV) du tampon rédox. La quantité des espèces oxydo-réductrices, y compris le plutonium(VI), susceptible d'être présente dans la prise d'échantillon doit être telle que le rapport final vanadium(V)/vanadium(IV) soit compris entre 0,25 et 1.

3.5 Les **ions nitrate** à une concentration inférieure à 0,1 mol/l dans l'échantillon, n'ont pas d'effet si le rapport vanadium(V)/vanadium(IV) initial est égal à 0,5.

4 Réactifs

Utiliser des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée ou déminéralisée avec une résistivité supérieure à 10 MΩ·cm.

4.1 Acide fluorhydrique, solution, $c(\text{HF}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

4.2 Acide nitrique, solution, $c(\text{HNO}_3) = 16 \text{ mol/l}$ ($d_4^{20} = 1,42$).

4.3 Acide nitrique, solution, $c(\text{HNO}_3) = 3 \text{ mol/l}$.

4.4 Acide nitrique, solution, $c(\text{HNO}_3) = 0,5 \text{ mol/l}$.

4.5 Acide nitrique, solution, $c(\text{HNO}_3) \approx 0,1 \text{ mol/l}$.

4.6 Sulfate de vanadyle, solution, $c(\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,75 \text{ mol/l}$.

Peser 18,98 g de sulfate de vanadyle ($\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et les dissoudre dans 80 ml de solution d'acide nitrique (4.5). Verser dans une fiole de 100 ml et amener au volume avec la solution d'acide nitrique (4.5). Homogénéiser. Cette solution ne doit pas être utilisée plus d'un mois après sa date de préparation.

4.7 Nitrate cérique, solution, $c[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4] = 0,25 \text{ mol/l}$

Peser 13,7 g d'ammonium hexanitrate de cérium $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ et les dissoudre dans 80 ml de solution d'acide nitrique (4.5). Verser dans une fiole de 100 ml et amener au volume avec la solution d'acide nitrique (4.5). Homogénéiser.

4.8 Mélange tampon rédox vanadium(V)/vanadium(IV)

Dans une fiole de 100 ml, verser 40 ml de solution de sulfate de vanadyle (4.6) et 40 ml de solution de nitrate cérique (4.7). Secouer et compléter à 100 ml avec de l'eau distillée. Homogénéiser. Cette solution ne doit pas être utilisée plus d'un mois après sa date de préparation.

4.9 Solution de nitrate d'uranyle

Préparer une solution de nitrate d'uranyle dans la solution d'acide nitrique (4.3), à une concentration égale à celle de l'échantillon devant être analysé.

4.10 Solution de référence de neptunium

Peser exactement environ 1,15 g d'oxyde de neptunium pur (NpO_2) et dissoudre dans 10 ml de solution d'acide nitrique (4.2) et 1 ml de solution d'acide fluorhydrique (4.1). Porter à ébullition sous reflux. Après refroidissement, verser dans une fiole de 500 ml, ajouter 400 ml de solution d'acide nitrique (4.4) et compléter au volume avec de l'eau distillée.

Étalonner la solution obtenue par l'une (ou mieux par les deux) méthodes suivantes:

- a) coulométrie à potentiel contrôlé: chaque prise d'essai sera de préférence évaporée presque à sec et reprise avec une solution d'acide sulfurique à 0,5 mol/l avant l'analyse;
- b) analyse volumétrique: oxydation par l'oxyde argentique (AgO), réduction par Fe(II) en excès en milieu sulfurique à 2,5 mol/l et titrage du Fe(II) en excès par le cérium(IV) ou le dichromate de potassium.

Un millilitre de la solution de référence de neptunium contient approximativement 2 mg de neptunium.

5 Appareillage

Matériel courant utilisé dans un laboratoire nucléaire, avec en particulier un spectrophotomètre de haute performance, à double faisceau, conçu pour effectuer des mesures sur des solutions hautement actives en émetteurs alpha confinées en enceinte étanche et présentant si possible les caractéristiques suivantes:

- a) bande passante inférieure à 0,7 nm à 981 nm, correspondant à un faible bruit de fond du détecteur (fluctuation de l'ordre d'environ 0,001 en densité optique);
- b) vitesse de balayage égale au plus au rapport de la bande passante à la période (la période est le temps que met la plume sollicitée par un signal pour effectuer 98,6 % de son déplacement total);
- c) ligne de base stable;
- d) expansion d'échelle permettant d'obtenir 0,1 de densité optique pleine échelle;
- e) cellules de 1 cm de trajet optique.

ITEH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

6 Étalonnage

ISO 13465:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c1c662a3-15ea-4256-9e67-8693c3be7147/iso-13465-1997>

6.1 Préparation de l'échantillon

- a) Prendre six fioles jaugées de 25 ml de volume et additionner à chacune d'elles:
 - un volume de solution de nitrate d'uranyle (4.9) (inférieur à 5 ml) contenant une masse de nitrate d'uranyle équivalente à celle de la prise d'essai de la solution à analyser,
 - assez de solution d'acide nitrique (4.3), pour compléter à 5 ml.
- b) Verser respectivement 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml, 5 ml et 6 ml de la solution de référence (4.10).
- c) Verser dans chaque fiole 5 ml de la solution de mélange tampon (4.8).
- d) Rincer les parois des fioles jaugées avec 1 ml à 2 ml de solution d'acide nitrique (4.4), puis laisser réagir pendant 5 min.
- e) Ajuster les volumes des six fioles avec de la solution d'acide nitrique (4.4).

La concentration du neptunium dans les six fioles est respectivement égale à 40 a mg/l, 80 a mg/l, 120 a mg/l, 160 a mg/l, 200 a mg/l et 240 a mg/l, a étant la quantité, en milligrammes, de neptunium contenue dans 1 ml de solution de référence (4.10).

6.2 Mesure

- a) Régler la ligne de base du spectrophotomètre entre 1020 nm et 940 nm en remplissant les cellules de référence et de mesure avec de la solution d'acide nitrique (4.4) et en balayant le spectre.
- b) Rincer et remplir la cellule de mesure avec l'une des solutions de neptunium.

- c) Enregistrer le spectre entre 1020 nm et 940 nm.
- d) Opérer de la même manière successivement avec les six solutions.

Les réglages du spectrophotomètre (largeur et hauteur de fente, vitesse de balayage, amortissement de la plume) seront préalablement choisis de manière à obtenir le pic de neptunium(V) dans les meilleures conditions et devront être maintenus strictement identiques pour toutes les mesures.

6.3 Exploitation des spectres

- a) Tracer la tangente à la base du pic de neptunium(V) et, à partir du sommet, la perpendiculaire à l'axe des longueurs d'onde du spectrophotomètre.
- b) Mesurer la densité optique entre le sommet du pic et l'intersection de la perpendiculaire à l'axe des longueurs d'onde spectrophotomètre avec la tangente aux pieds du pic de neptunium(V). Un spectre typique de neptunium(V) en milieu acide nitrique à 1 mol/l est donné dans l'annexe A.
- c) Calculer la courbe de régression donnant la densité optique mesurée en fonction de la concentration du neptunium. Si les réglages du spectrophotomètre permettent d'obtenir la valeur réelle de l'absorbance, cette courbe est une droite qui passe par l'origine. Le coefficient d'extinction molaire en milieu d'acide nitrique à 1 mol/l est compris entre $350 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$ et $405 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$ selon la concentration d'uranium(VI) de l'échantillon.

Si le spectrophotomètre employé est équipé d'une échelle de lecture dilatée permettant d'obtenir une densité optique de 0,1 pour l'ensemble de l'échelle, compléter le tracé de la courbe d'étalonnage en recommençant les mêmes opérations (6.2 et 6.3) à partir de la solution de référence du neptunium (4.10) diluée 10 fois dans la solution d'acide nitrique (4.4). S'il y a lieu, les autres échelles de mesure doivent être étalonnées de façon similaire.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

7 Mode opératoire

7.1 Faire l'analyse en double sur deux prises d'essai dont les volumes peuvent être identiques ou non. Chaque prise d'essai doit contenir au moins:

- 50 µg de neptunium dans un volume inférieur à 5 ml, si le spectrophotomètre est équipé d'une échelle de lecture dilatée permettant d'obtenir une densité optique de 0,1 pour l'ensemble de l'échelle,
- 500 µg de neptunium dans un volume inférieur à 5 ml, si le spectrophotomètre n'est pas équipé d'un système d'expansion d'échelle.

Dans deux fioles jaugées de 25 ml numérotées (1) et (2), verser d'abord les deux prises d'essai, puis ajouter une quantité de solution d'acide nitrique (4.3) pour obtenir un volume de 5 ml et une acidité comprise entre 2,5 mol/l et 4 mol/l.

Dans la fiole (2), ajouter un volume exactement connu de la solution de référence (4.10) ou de la solution de référence diluée 10 fois, suivant que le spectrophotomètre utilisé est muni d'une expansion d'échelle ou non. Le volume ajouté doit contenir une masse de neptunium voisine de celle de la prise d'essai.

Dans les deux fioles:

- a) ajouter 5 ml de la solution du mélange tampon rédox vanadium(V)/vanadium(IV) (4.8);
- b) ajouter 1 ml à 2 ml de solution d'acide nitrique (4.4) afin de rincer les parois des fioles jaugées;
- c) agiter et laisser réagir pendant 5 min [10 min en cas de présence de plutonium(VI) dans la prise d'essai];
- d) ajuster les volumes avec la solution d'acide nitrique (4.4) et homogénéiser.

7.2 Tracer le spectre des solutions contenues dans les fioles (1) et (2) dans des conditions strictement identiques à celles décrites en 6.2.

7.3 Mesurer les densités optiques comme décrit en 6.3, puis calculer la concentration en neptunium à partir de l'équation de régression.

8 Expression des résultats

La concentration en neptunium c , exprimée en milligrammes par litre, est calculée à partir de:

- a) pour la solution sans ajout de neptunium:

$$c = c_1 V_3 / V_1$$

- b) pour la solution avec ajout de neptunium:

$$c = (c_2 V_4 - c_0 V_0) / V_2$$

où

c_0 est la concentration du neptunium dans la solution de référence ajoutée;

c_1 est la concentration obtenue pour la solution sans ajout de neptunium;

c_2 est la concentration obtenue pour la solution avec ajout du neptunium;

V_0 est le volume de l'ajout de la solution de référence de neptunium dans la fiole (2);

V_1 est le volume de la prise d'essai sans ajout dans la fiole (1);

V_2 est le volume de la prise d'essai avec ajout dans la fiole (2);

V_3 est le volume d'ajustage de la solution sans ajout dans la fiole (1), normalement 25 ml;

V_4 est le volume d'ajustage de la solution avec ajout dans la fiole (2), normalement 25 ml.

À la reproductibilité des résultats près, ces deux valeurs de c doivent être égales si les conditions sont satisfaisantes (milieu, réglage de l'appareil). Dans le cas contraire, il faut rechercher la raison de l'inégalité.

9 Reproductibilité

Pour des solutions pures de neptunium, et pour une seule détermination, les intervalles de confiance au niveau de probabilité de 95 % sont de l'ordre de:

- $\pm 3,5$ mg/l pour une concentration en neptunium de 50 mg/l à 600 mg/l dans la fiole d'ajustage. Cette valeur découle d'une droite de régression obtenue à partir de 54 mesures correspondant à neuf concentrations différentes.
- $\pm 2,6$ mg/l pour une concentration en neptunium de 15 mg/l à 55 mg/l dans la fiole d'ajustage. Cette valeur découle d'une droite de régression obtenue à partir de 15 mesures correspondant à cinq concentrations différentes.

10 Sensibilité

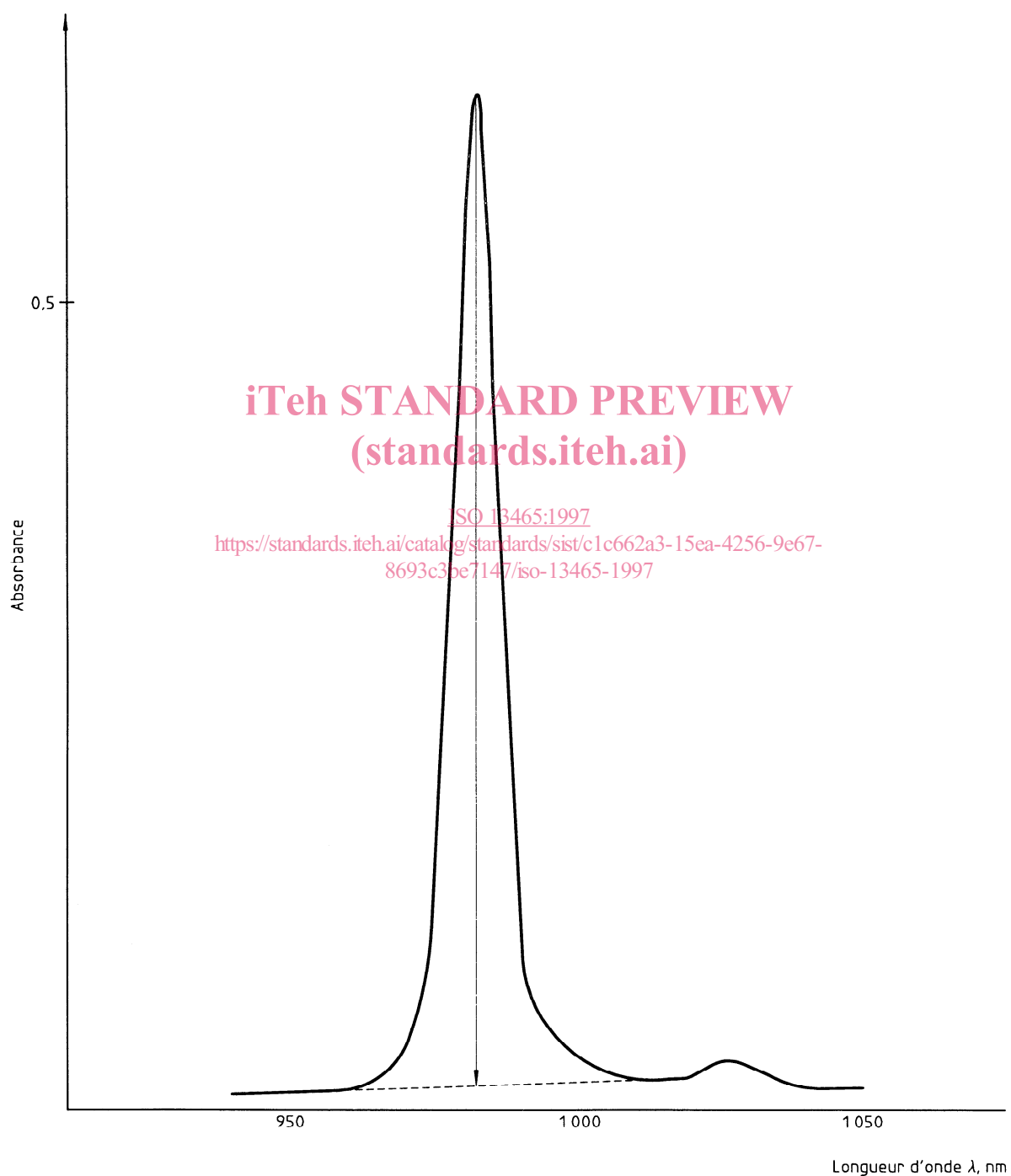
Dans les conditions opératoires normales, une variation de concentration en neptunium d'environ 0,6 mg/l au moment de la mesure, entraîne une variation de densité optique d'environ 0,001.

11 Limite de détection

La limite de détection est égale à 2 mg/l de neptunium dans la fiole d'ajustage, avec un trajet optique de 1 cm.

Annexe A (informative)

Spectre type du neptunium(V) en milieu acide nitrique à 1 mol/l



Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 13465:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c1c662a3-15ea-4256-9e67-8693c3be7147/iso-13465-1997>