
**Énergie nucléaire — Séparation
et purification chimique de l'uranium
et du plutonium dans les solutions d'acide
nitrique par extraction chromatographique
par solvant pour les mesures isotopiques
et les analyses par dilution isotopiques**

iTeh STANDARD PREVIEW

*Nuclear energy — Chemical separation and purification of uranium
and plutonium in nitric acid solutions for isotopic and dilution analysis
by solvent chromatography*

[ISO 15366:1999](https://standards.iteh.ai/standards/sist/8b4038d0-4d0e-4134-96ee-9ca03b2b0022/iso-15366-1999)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8b4038d0-4d0e-4134-96ee-9ca03b2b0022/iso-15366-1999>



Sommaire

1	Domaine d'application	1
2	Références normatives	1
3	Principe.....	1
4	Appareillage	2
5	Reactifs	2
6	Mode opératoire (voir Figure 1)	2
7	Caractéristiques de la séparation	4
8	Répétabilité et reproductibilité des résultats.....	5
9	Interférences	5
10	Contrôle qualité.....	6
	Annexe A (normative) Remplissage et conditionnement des colonnes de chromatographie avec un support de silice inerte enrobé de tri-<i>n</i>-octyl-phosphine-oxide (TOPO)	7
	Annexe B (informative) Gestion des déchets	10
	Bibliographie.....	11

ITeH STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8b4038d0-4d0e-4134-96ee-9ca05b2b0022/iso-15366-1999>

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8b4038d0-4d0e-4134-96ee-9ca05b2b0022/iso-15366-1999>

© ISO 1999

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 iso@iso.ch

Imprimé en Suisse

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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 3.

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 15366 a été élaborée par le comité technique ISO /TC 85, *Énergie nucléaire*, sous comité SC 5, *Technologie du combustible nucléaire*.

L'annexe A constitue un élément normatif de la présente Norme internationale. L'annexe B est donnée uniquement à titre d'information.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 15366:1999](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8b4038d0-4d0e-4134-96ee-9ca03b2b0022/iso-15366-1999)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8b4038d0-4d0e-4134-96ee-9ca03b2b0022/iso-15366-1999>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 15366:1999

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8b4038d0-4d0e-4134-96ee-9ca03b2b0022/iso-15366-1999>

Énergie nucléaire — Séparation et purification chimique de l'uranium et du plutonium dans les solutions d'acide nitrique par extraction chromatographique par solvant pour les mesures isotopiques et les analyses par dilution isotopiques

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une procédure pour séparer et purifier l'uranium et le plutonium contenus dans les solutions nitriques d'entrée des usines de retraitement des combustibles irradiés ainsi que dans solutions des produits finis élaborés dans ces usines en vue de leur analyse isotopique ou élémentaire par la méthode de spectrométrie de masse décrite dans l'ISO 8299 ou par la méthode de spectrométrie alpha décrite dans l'ISO 11483. La procédure s'applique à des échantillons contenant de 2 µg à 150 µg de plutonium et de 0,1 mg à 2 mg d'uranium contenus dans un volume de 2 ml d'une solution d'acide nitrique 3 mol/l. Le rapport U/Pu peut varier de 0 à 200.

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

2 Références normatives

ISO 15366:1999

Les documents normatifs suivants contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui y est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Pour les références datées, les amendements ultérieurs ou les révisions de ces publications ne s'appliquent pas. Toutefois, les parties prenantes aux accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des documents normatifs indiqués ci-après. Pour les références non datées, la dernière édition du document normatif en référence s'applique. Les membres de l'ISO et de la CEI possèdent le registre des Normes internationales en vigueur.

ISO 5725-2:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 2: Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée.*

ISO 8299:1993, *Détermination de la teneur isotopique et chimique en uranium et plutonium d'une solution d'acide nitrique — Méthode par spectrométrie de masse.*

ISO 11483:1994, *Préparation des sources de plutonium et détermination du rapport isotopique $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ par spectrométrie alpha.*

3 Principe

La séparation chimique est réalisée sur une colonne chromatographique de silicagel imprégnée de tri-*n*-octyl-phosphine-oxyde. Le plutonium(IV) et l'uranium(VI) en milieu nitrique 3 mol/l sont fixés sélectivement sur la colonne. L'américium, les produits de fission et les autres éléments interférents ne sont pas retenus. Le plutonium est élué après réduction à la valence III par un mélange d'acides iodhydrique et nitrique, et l'uranium avec une solution de carbamate d'ammonium.

Des blancs de réactifs sont traités et mesurés en parallèle pour vérifier l'absence de contamination significative entre les échantillons à analyser.

Des échantillons de contrôle préparés à partir de matériaux de référence sont traités selon la même procédure, avec les mêmes réactifs, des colonnes du même lot et mesurés en même temps que les échantillons à analyser pour vérifier l'ensemble de la procédure de séparation et purification.

4 Appareillage

4.1 Boîte à gants blindée ou hotte ventilée.

4.2 Colonnes jetables en polypropylène ou en verre, de longueur 90 mm, équipées d'un réservoir d'une contenance de 9,5 ml, d'un volume utile de 1,4 ml (hauteur 26 mm et diamètre intérieur 8,4 mm), munies de frittés de polyéthylène ou de verre d'une porosité respectivement 20 μm et 70 μm (voir Figure A.1). Des colonnes convenables en polypropylène avec des frittés en polyéthylène sont disponibles dans le commerce et sont bien adaptées à l'utilisation dans un système robotisé. Le remplissage et le conditionnement des colonnes sont décrit en annexe A. Les colonnes sont mises aux déchets après utilisation (usage unique).

4.3 Trois plaques chauffantes, réservées respectivement au traitement des échantillons avant leur séparation, et au traitement des fractions séparées de plutonium et d'uranium.

4.4 Matériel courant de laboratoire, fioles et béchers, pipettes, support de colonnes, flacons échantillons, tubes, etc.

5 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de pureté analytique reconnue. Toutes les solutions aqueuses doivent être préparées avec de l'eau distillée ou déionisée (conductivité $< 70 \text{ nS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou résistivité $> 15 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

5.1 Acide nitrique concentré et solution d'acide nitrique, $c[\text{HNO}_3] = 6 \text{ mol/l}$, 3 mol/l et $1,7 \text{ mol/l}$.

5.2 Solution d'acide iodhydrique, $c[\text{HI}] = 0,1 \text{ mol/l}$ dans une solution d'acide nitrique à $1,7 \text{ mol/l}$ (5.1). Le mélange acide doit être préparé immédiatement avant chaque utilisation. La stabilité du mélange est d'environ 8 h. L'acide iodhydrique concentré (suprapur, 56 % en fraction massique) est disponible dans le commerce en ampoules de verre scellées. Il se conserve au réfrigérateur à environ $6 \text{ }^\circ\text{C}$. Il est déconseillé de réutiliser une ampoule qui a été ouverte depuis plus de 7 jours.

5.3 Solution de carbamate d'ammonium [CAS n° 1111-78-0], $c[\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2] = 0,7 \text{ mol/l}$.

5.4 Silicagel 100, $63 \text{ }\mu\text{m}$ à $200 \text{ }\mu\text{m}$ (voir A.3.1).

5.5 Tri-*n*-octylphosphine-oxyde, $c[\text{TOPO}] = 0,2 \text{ mol/l}$ en solution dans le cyclohexane.

ATTENTION — Ce réactif est inflammable et doit toujours être manipulé dans un endroit bien ventilé et jamais à proximité d'une flamme.

5.6 Solution de sulfate ferreux, $c[\text{FeSO}_4] = 0,1 \text{ mol/l}$. Elle doit être préparée pour chaque utilisation.

5.7 Solution de nitrite de sodium, $c[\text{NaNO}_2] = 1 \text{ mol/l}$. Elle doit être préparée pour chaque utilisation.

6 Mode opératoire (voir Figure 1)

6.1 L'échantillon doit contenir de $2 \text{ }\mu\text{g}$ à $150 \text{ }\mu\text{g}$ de plutonium et de $0,1 \text{ mg}$ à 2 mg d'uranium dans un volume de $0,5 \text{ ml}$ d'une solution d'acide nitrique à 3 mol/l (5.1). Pour les échantillons solides sous forme de nitrate sec, appliquer la procédure de dissolution suivante.

- a) Ajouter $0,5 \text{ ml}$ de solution d'acide nitrique 6 mol/l (5.1) à l'échantillon sec et chauffer lentement sur la première plaque chauffante à une température légèrement inférieure au point d'ébullition pour éviter les projections, jusqu'à obtention d'un sel de nitrate cristallisé.

b) Retirer l'échantillon de la plaque chauffante et ajouter aussitôt 0,5 ml de solution d'acide nitrique à 3 mol/l (5.1) pour redissoudre le sel (40 °C à 60 °C). Agiter pendant quelques secondes.

6.2 Effectuer un cycle d'oxydo-réduction afin d'amener le plutonium quantitativement à la valence(IV), avant de commencer la séparation, comme suit.

a) Ajouter à l'échantillon 50 ml de solution de sulfate ferreux (5.6).

b) Agiter et attendre 5 min pour obtenir une réduction complète de plutonium(VI) et plutonium(IV) en plutonium(III).

c) Ajouter 50 µl de solution de nitrite de sodium (5.7) pour ré-oxyder le plutonium(III) en plutonium(IV), puis ajouter 100 µl d'une solution d'acide nitrique à 6 mol/l (5.1) pour ajuster l'acidité à 3 mol/l. Agiter et attendre au moins 5 min.

6.3 Transférer environ la moitié de l'échantillon ainsi préparé sur la colonne. Attendre 1 min, puis ajouter le reste de l'échantillon et laisser s'écouler la solution. Cette procédure favorise la fixation du plutonium et de l'uranium dans la partie supérieure de la colonne.

6.4 Eluer les produits de fission et l'américium en ajoutant successivement 2 ml, 3 ml et 4 ml de la solution d'acide nitrique à 3 mol/l (5.1).

6.5 Conditionner la colonne pour préparer l'élution du plutonium en ajoutant 2 ml de la solution d'acide nitrique à 1,7 mol/l (5.1). Evacuer toutes les solutions de lavage collectées jusqu'à présent aux effluents liquides.

6.6 Eluer le plutonium par trois ajouts successifs de 2 ml d'acide iodhydrique en solution nitrique (5.2). Placer la fiole contenant la fraction de plutonium sur la deuxième plaque chauffante.

6.7 Laver le plutonium restant dans la colonne avec 5 ml d'acide iodhydrique en solution nitrique (5.2) en un seul ajout. Transférer cette solution de lavage aux effluents liquides.

6.8 Conditionner la colonne pour préparer l'élution de l'uranium en ajoutant successivement deux fois 1 ml d'eau distillée. Transférer cette solution de lavage aux effluents liquides.

6.9 Eluer l'uranium avec un ajout de 4 ml de carbamate d'ammonium (5.3). Placer la fiole contenant la fraction d'uranium sur la troisième plaque chauffante.

6.10 Evaporer lentement les fractions d'uranium et de plutonium sans dépasser une température de 90 °C, jusqu'à l'obtention d'un résidu sec.

6.11 Enlever les flacons des plaques chauffantes. Ajouter 0,25 ml d'acide nitrique concentré (5.1) et évaporer à sec. Répéter cette étape une deuxième fois.

6.12 Redissoudre les fractions de plutonium encore chaudes (40 °C à 60 °C) avec un volume $V(\text{Pu})$ de solution d'acide nitrique à 3 mol/l (5.1), de façon à obtenir une concentration de plutonium d'environ 50 ng/µl. $V(\text{Pu}) = 0,018 m(\text{Pu})$ en millilitres, où $m(\text{Pu})$ est la masse de plutonium présente dans l'échantillon de départ, exprimée en microgrammes. Agiter doucement le flacon pour faciliter la dissolution.

6.13 Redissoudre les fractions d'uranium encore chaudes (40 °C à 60 °C) avec un volume $V(\text{U})$ de solution d'acide nitrique 1,7 mol/l (5.1), de façon à obtenir une concentration d'uranium d'environ 1 mg/ml. $V(\text{U}) = 0,9 m(\text{U})$ en millilitres, où $m(\text{U})$ est la masse d'uranium présente dans l'échantillon de départ, exprimée en microgrammes. Agiter doucement le flacon pour faciliter la dissolution.

6.14 Boucher les fioles contenant les fractions de plutonium et d'uranium et les transférer pour les mesures par spectrométrie de masse et par spectrométrie alpha.

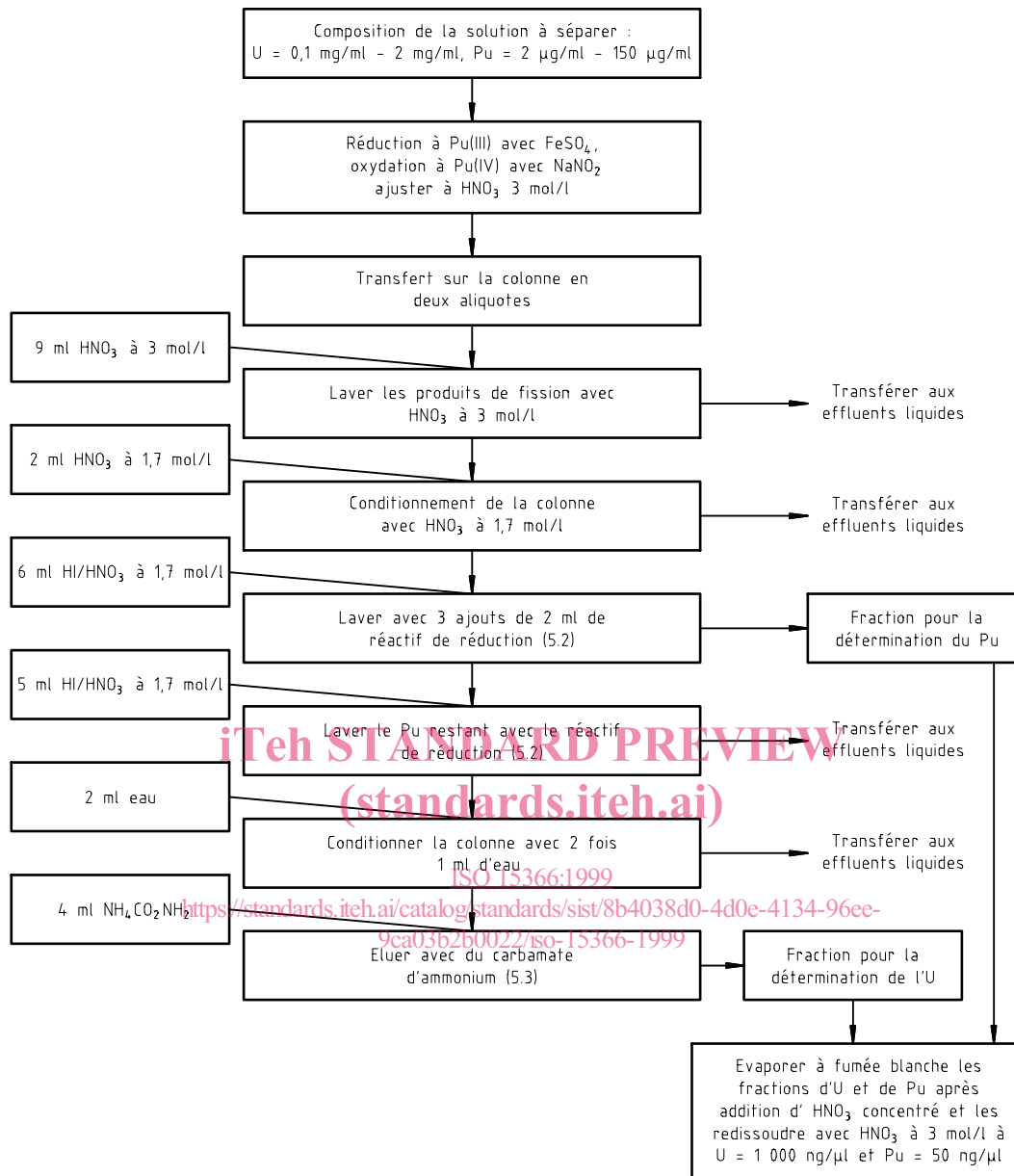


Figure 1 — Schéma de séparation U et Pu

7 Caractéristiques de la séparation

Le rendement de la séparation varie de 80 % à 90 % pour chacun des éléments uranium et plutonium.

La colonne a une capacité d'environ 15 mg d'uranium.

Les fractions de plutonium contiennent moins de 0,001 % d'américium, en fraction massique, par rapport au plutonium après la séparation (initialement l'échantillon contient en général 0,3 µg à 0,4 µg d' Am^{241} et 6 µg à 8 µg de plutonium total).

La fraction de plutonium peut être séparée de l'uranium avec un facteur de décontamination au moins égal à 10^5 .

La fraction d'uranium peut être séparée du plutonium avec un facteur de décontamination au moins égal à 10^3 .

8 Répétabilité et reproductibilité des résultats

Le Tableau 1 donne les coefficients de variation de la répétabilité et de la reproductibilité des mesures des rapports isotopiques d'uranium et de plutonium après séparation selon la méthode décrite, pour la mesure de la composition isotopique et de l'analyse par dilution isotopique.

Tableau 1

Méthode de mesure	Rapport isotopique ou concentration	Valeur type	Coefficients de variation	
			répétabilité ^a %	reproductibilité ^a %
Spectrométrie de masse	$^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$	1	0,25	0,25
	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	1×10^{-4}	1,0	1,5
	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	2×10^{-2}	0,10	0,15
		2×10^{-1}	0,05	0,10
	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	1×10^{-4}	2,0	4,0
	U concentration	150 g/kg	0,15	0,20
Spectrométrie Alpha	$^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	3×10^{-3}	0,20	0,30
	$^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	3×10^{-3}	0,50	0,50
Spectrométrie de masse	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	0,24	0,02	0,05
	$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	0,020	0,10	0,15
	$^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	0,015	0,10	0,10
	Pu concentration	2 g/kg	0,10	0,15

^a Suivant l'ISO 5725.

9 Interférences

9.1 Éléments extractibles

D'après la référence [1] de la Bibliographie seuls les éléments Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Ge(IV), Sn(IV), Tc(VIII), Eu(III), Ce(IV), Th(IV), Np(IV) et Np(V) peuvent être extraits avec une solution d'acide nitrique à 3 mol/l, simultanément avec l'uranium et le plutonium.

9.2 Interférences dans les mesures de spectrométrie de masse d'après l'ISO 8299

Les éléments donnant lieu à l'émission d'ions de masse 233, 234, 235, 236 et 238 interfèrent dans l'analyse de l'uranium par spectrométrie de masse s'ils n'ont pas été complètement séparés, ou s'ils ont été ajoutés comme impureté pendant le traitement chimique, le potassium par exemple va donner lieu à l'émission d'ions de masses 234 et 236.

Les éléments donnant lieu à l'émission d'ions de masse 238 (particulièrement l'uranium 238), 239, 240, 241 et 242 interfèrent dans l'analyse du plutonium par spectrométrie de masse s'ils n'ont pas été complètement séparés, ou s'ils ont été ajoutés comme impureté pendant le traitement chimique.