
**Énergie nucléaire — Technologie du
combustible nucléaire — Détermination
du neptunium dans les solutions d'acide
nitrique par spectrophotométrie**

*Nuclear energy — Nuclear fuel technology — Determination of
neptunium in nitric acid solutions by spectrophotometry*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 13465:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fa8f1953-b4cc-4dd8-ac62-cad3d1d94042/iso-13465-2009)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fa8f1953-b4cc-4dd8-ac62-
cad3d1d94042/iso-13465-2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fa8f1953-b4cc-4dd8-ac62-cad3d1d94042/iso-13465-2009)



PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 13465:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fa8f1953-b4cc-4dd8-ac62-cad3d1d94042/iso-13465-2009)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fa8f1953-b4cc-4dd8-ac62-cad3d1d94042/iso-13465-2009>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2009

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'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié 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 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. 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.

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.

L'ISO 13465 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 85, *Énergie nucléaire*, sous-comité SC 5, *Technologie du combustible nucléaire*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 13465:1997), qui a fait l'objet d'une révision technique.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fa8f1953-b4cc-4dd8-ac62-cad3d1d94042/iso-13465-2009>

Introduction

La présente Norme internationale spécifie une méthode d'analyse pour déterminer la concentration en neptunium dans les solutions d'acide nitrique après dissolution des combustibles issus des centrales nucléaires. Cette méthode convient aux analyses de contrôle de marche aux différents stades du procédé d'une usine de retraitement des combustibles nucléaires.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 13465:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fa8f1953-b4cc-4dd8-ac62-cad3d1d94042/iso-13465-2009)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fa8f1953-b4cc-4dd8-ac62-cad3d1d94042/iso-13465-2009>

Énergie nucléaire — Technologie du combustible nucléaire — Détermination du neptunium dans les solutions d'acide nitrique par spectrophotométrie

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode d'analyse qui permet de déterminer la concentration de neptunium par spectrophotométrie, avec un écart-type global de l'ordre de 5 %, dans les solutions d'acide nitrique après dissolution de combustibles nucléaires irradiés, aux différents stades du procédé d'une usine de retraitement. La méthode est applicable aux prises d'essai contenant une concentration en neptunium comprise entre $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ et $200 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application 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*

[ISO 13465:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fa8f1953-b4cc-4dd8-ac62-cad3d1d94042/iso-13465-2009)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fa8f1953-b4cc-4dd8-ac62-cad3d1d94042/iso-13465-2009>

3 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 par spectrophotométrie s'obtient en mesurant la hauteur du pic d'absorption optique à une longueur d'onde de 981 nm.

4 Interférences

4.1 L'uranium(VI) forme avec le neptunium(V) un complexe intercationique. Ce complexe 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 $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ durant les analyses.

4.2 L'acidité contribue à la formation de neptunium(V) et doit être maintenue entre $2,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ et $4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ dans un volume de 5 ml avant l'ajout du mélange tampon vanadium(V)/vanadium(IV) et à $(1 \pm 0,2) \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ au moment du mesurage final. Le coefficient d'extinction molaire apparent diminue avec l'augmentation de l'acidité.

4.3 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 de 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.

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

4.5 Les ions nitrite, à une concentration inférieure à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ dans l'échantillon, n'ont pas d'effet si le rapport vanadium(V)/vanadium(IV) initial est égal à 0,5.

5 Réactifs

N'utiliser que des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée ou déminéralisée avec une résistivité supérieure à $10 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$.

5.1 Acide nitrique, solution, $c(\text{HNO}_3) = 3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

5.2 Acide nitrique, solution, $c(\text{HNO}_3) = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

5.3 Acide nitrique, solution, $c(\text{HNO}_3) \approx 0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

5.4 Sulfate de vanadyle, solution, $c(\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ de l'ordre de $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Cette solution peut être préparée de différentes façons.

Pour une solution à $0,75 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, par exemple, le mode opératoire peut être le suivant:

- Peser 18,98 g de sulfate de vanadyle (5.10) et le dissoudre dans 80 ml de solution d'acide nitrique (5.3).
- Verser dans une fiole de 100 ml et amener au volume avec la solution d'acide nitrique (5.3).
- Homogénéiser.

Cette solution ne doit pas être utilisée plus d'un mois après sa date de préparation.

5.5 Nitrate cérique, solution, $c[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4]$ de l'ordre de $0,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Cette solution peut être préparée de différentes façons.

Pour une solution à $0,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, par exemple, le mode opératoire peut être le suivant:

- Peser 13,7 g de nitrate d'ammonium cérique (5.11) et le dissoudre dans 80 ml de solution d'acide nitrique (5.3).
- Verser dans une fiole de 100 ml et amener au volume avec la solution d'acide nitrique (5.3).
- Homogénéiser.

5.6 Mélange tampon rédox vanadium(V)/vanadium(IV).

La concentration en vanadium dans la solution est de l'ordre de $0,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Le rapport entre le vanadium(V) et le vanadium(IV) est de l'ordre de 0,5.

Cette solution peut être préparée de différentes façons.

Pour une solution à $0,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ en vanadium, par exemple, le mode opératoire peut être le suivant:

- Dans une fiole de 100 ml, verser 40 ml de solution de sulfate de vanadyle (5.4) et 40 ml de solution de nitrate cérique (5.5).
- Secouer et compléter à 100 ml avec de l'eau distillée (5.9).
- Homogénéiser.

Cette solution ne doit pas être utilisée plus d'un mois après sa date de préparation

5.7 Solution de nitrate d'uranyle.

Préparer une solution de nitrate d'uranyle, de teneurs en uranium et en nitrate voisines de celles de l'échantillon analysé. Par exemple, pour une solution de dissolution de combustible, $[\text{U}] = 300 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ et $[\text{NO}_3] = 3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

5.8 Solution de référence de neptunium.

Solution de référence de neptunium en milieu acide nitrique $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ avec une concentration en neptunium de l'ordre de $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. La concentration en neptunium doit être connue de manière exacte, avec un biais négligeable, car elle impacte l'exactitude de la méthode.

5.9 Eau, de qualité 3, telle que définie dans l'ISO 3696.

5.10 Sulfate de vanadyle en poudre, $(\text{VO}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.

5.11 Nitrate d'ammonium cérique(IV) en poudre, $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$.

[ISO 13465:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fa8f1953-b4cc-4dd8-ac62-cad3d1d94042/iso-13465-2009)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fa8f1953-b4cc-4dd8-ac62-cad3d1d94042/iso-13465-2009>

6 Appareillage

Matériel courant utilisé dans un laboratoire nucléaire, plus le suivant.

6.1 Spectrophotomètre de haute performance à double faisceau, ou équivalent, conçu pour effectuer des mesurages sur des solutions hautement actives en émetteurs bêta-gamma, confinées en enceinte étanche et présentant si possible les caractéristiques suivantes:

- a) fluctuations inférieures à 0,001 en absorbance;
- b) ligne de base stable;
- c) domaine spectral utile au moins jusqu'à 1 100 nm.

7 Mesurages

7.1 Étalonnage

Il est nécessaire de réaliser un étalonnage du spectrophotomètre. La fréquence d'étalonnage est déterminée selon l'exactitude demandée aux résultats.

7.2 Préparation des solutions

7.2.1 Solution étalon de neptunium

La solution étalon de neptunium peut être préparée de différentes façons.

Par exemple, dans une fiole de 25 ml, introduire

- un volume de solution de référence de neptunium (5.8) correspondant à une quantité légèrement supérieure à celle du neptunium de l'échantillon à analyser,
- un volume de la solution de nitrate d'uranyle (5.7) correspondant à une quantité d'uranium voisine de celle de la prise d'essai à analyser,
- un volume d'acide nitrique $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (5.1) pour compléter à 5 ml,
- 5 ml de tampon oxydo-réducteur vanadium(V)/vanadium(IV) (5.6),
- un volume d'acide nitrique $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (5.2) pour compléter la fiole à 25 ml.

Réaliser l'étalonnage en restant dans la gamme de dynamique linéaire du spectrophotomètre, qui dépend de la largeur spectrale de la bande passante.

NOTE Plus la bande passante est étroite, plus la dynamique linéaire est large.

7.2.2 Solution échantillon

La solution à analyser peut être préparée de différentes façons.

Par exemple, dans une fiole de 25 ml, introduire

- un volume V_1 d'échantillon à analyser correspondant à une masse de neptunium approchant la masse de neptunium dans la solution étalon préparée en 7.2.1,
- un volume d'acide nitrique $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (5.1) pour compléter à 5 ml,
- 5 ml de tampon oxydo-réducteur vanadium(V)/vanadium(IV) (5.6),
- un volume d'acide nitrique $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (5.2) pour compléter la fiole à 25 ml.

Le volume V_1 d'échantillon doit être inférieur au volume de tampon oxydo-réducteur.

Le volume V_1 est également choisi de manière que la concentration en neptunium dans la solution à la fin de la préparation soit inférieure à celle de la solution d'étalonnage.

7.3 Réglages du spectrophotomètre

Régler la ligne de base du spectrophotomètre entre 940 nm et 1 020 nm après avoir rempli la cellule de référence et la cellule de mesure avec de l'acide $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (5.2).

Les autres réglages du spectrophotomètre (largeur et hauteur de fente) seront préalablement choisis de manière à obtenir le pic de neptunium(V) dans les meilleures conditions et devront être maintenus strictement identiques pour tous les mesurages.

7.4 Mesurages

7.4.1 Mesurage sur la solution de référence

Attendre au moins 20 min après la préparation de la solution d'étalon (préparée selon 7.2.1) puis procéder de la façon suivante:

- Remplir la cuve de mesure du spectrophotomètre avec la solution d'étalon neptunium;

- Remplir la cuve de référence avec de l'acide nitrique 0,5 mol·l⁻¹ (5.2);
- Enregistrer le spectre entre 940 nm et 1 020 nm;
- Déterminer l'absorbance du pic du neptunium(V) à 981 nm.

Le mesurage de l'absorbance peut être fait par la méthode des trapèzes à trois longueurs d'onde. Il convient que les points choisis de part et d'autre du pic du neptunium soient représentatifs du fond.

NOTE Le coefficient d'extinction molaire apparent, ε , dépend des concentrations en uranium et en nitrate et de la bande passante. À titre d'exemple, pour une cuve de 3 cm, une concentration en uranium de 300 g·l⁻¹, en nitrate de 3 mol·l⁻¹ et une bande passante de 1,5 nm, ε est de l'ordre de 300.

7.4.2 Mesurage sur la solution échantillon

Attendre au moins 20 min après la préparation de la solution échantillon (préparée selon le mode opératoire de 7.2.2) puis procéder de la façon suivante:

- Remplir la cuve de mesure du spectrophotomètre avec la solution échantillon;
- Remplir la cuve de référence avec de l'acide nitrique 0,5 mol·l⁻¹ (5.2);
- Enregistrer le spectre entre 940 nm et 1 020 nm;
- Déterminer l'absorbance du pic du neptunium(V) à 981 nm.

L'exploitation des spectres doit être faite de la même manière que lors de l'étalonnage.

8 Expression des résultats

ISO 13465:2009

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fa8f1953-b4cc-4dd8-ac62-cad3d1d94042/iso-13465-2009>

8.1 Calcul de la concentration en neptunium dans l'échantillon

La concentration en neptunium, $[\text{Np}]_x$, dans l'échantillon à analyser est obtenue par l'Équation (1):

$$[\text{Np}]_x = [\text{Np}]_e \times \frac{\alpha_x}{\alpha_e} \times \frac{V_{10}}{V_1} \times \frac{V_2}{V_{20}} \quad (1)$$

où

$[\text{Np}]_e$ est la concentration en neptunium dans la solution de référence (5.8);

V_{10} est le volume de la solution de référence de neptunium (5.8);

V_1 est le volume de la solution de l'échantillon;

V_{20} est le volume de la fiole de dilution de la solution de référence (25 ml dans l'exemple cité en 7.2.1);

V_2 est le volume de la fiole de dilution de l'échantillon (25 ml dans l'exemple cité en 7.2.2);

α_e est l'absorbance du pic du neptunium dans la solution de référence;

α_x est l'absorbance du pic du neptunium dans l'échantillon.