
**Technologie du combustible
nucléaire — Séparation et
purification chimiques 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 isotopique —**

Partie 1:

**Échantillons ayant des teneurs en
plutonium de l'ordre du microgramme
et en uranium de l'ordre du
milligramme**

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

*Part 1: Samples containing plutonium in the microgram range and
uranium in the milligram range*



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 15366-1:2014](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/cc2bc67f-8945-40ed-a9fe-f03bc4a77436/iso-15366-1-2014)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/cc2bc67f-8945-40ed-a9fe-f03bc4a77436/iso-15366-1-2014>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2014

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au 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

Sommaire

	Page
Avant-propos.....	iv
1 Domaine d'application	1
2 Principe de la méthode	1
3 Appareillage	2
4 Réactifs	2
5 Mode opératoire (voir Figure 1)	3
6 Caractéristiques de la séparation	6
7 Contrôle qualité	6
8 Interférences	6
Annexe A (normative) Remplissage et conditionnement des colonnes de chromatographie utilisées dans le mode opératoire de l'ISO 15366-1, avec un support de silice inerte enrobé d'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO)	8
Bibliographie	12

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 15366-1:2014](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/cc2bc67f-8945-40ed-a9fe-f03bc4a77436/iso-15366-1-2014)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/cc2bc67f-8945-40ed-a9fe-f03bc4a77436/iso-15366-1-2014>

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'OMC concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: [Avant-propos — Informations supplémentaires](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/cc2bc67f-8945-40cd-a91e-f03bc4a77436/iso-15366-1-2014).

Le comité chargé de l'élaboration du présent document est l'ISO/TC 85, *Énergie nucléaire, technologies nucléaires, et radioprotection*, sous-comité SC 5, *Cycle du combustible nucléaire*.

Cette première édition, conjointement avec la première édition de l'ISO 15366-2, annule et remplace la première édition de l'ISO 15366:1999, qui a fait l'objet d'une révision technique.

L'ISO 15366 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Séparation et purification chimiques 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 isotopique*:

- *Partie 1: Échantillons ayant des teneurs en plutonium de l'ordre du microgramme et en uranium de l'ordre du milligramme*
- *Partie 2: Échantillons ayant des teneurs en plutonium et en uranium de l'ordre du nanogramme et inférieures*

Technologie du combustible nucléaire — Séparation et purification chimiques 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 isotopique —

Partie 1: Échantillons ayant des teneurs en plutonium de l'ordre du microgramme et en uranium de l'ordre du milligramme

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 15366 spécifie des modes opératoires pour séparer et purifier chimiquement l'uranium et le plutonium contenus dans les solutions de dissolution de combustibles irradiés dans les réacteurs à eau légère ainsi que dans des échantillons d'effluents liquides hautement radioactifs provenant d'usines de retraitement des combustibles irradiés, en vue de leur analyse isotopique par la méthode de spectrométrie de masse (voir ISO 8299[1]) ou par la méthode de spectrométrie alpha (voir ISO 11483[2]).

La présente partie de l'ISO 15366 décrit une technique de séparation de l'uranium et du plutonium dans des échantillons de type combustibles irradiés reposant sur une méthode chromatographique. Le mode opératoire s'applique à des échantillons contenant de 1 µg à 150 µg de Pu(IV) et (VI) et de 0,1 mg à 2 mg d'U(IV) et (VI) dans 2 ml maximum de solution d'acide nitrique à 3 mol·l⁻¹. Il est applicable aux mélanges d'uranium et de plutonium dont le rapport U/Pu peut aller de 0 à 200.

2 Principe de la méthode

La séparation chimique repose sur une extraction sur colonne de chromatographie à l'aide d'oxyde de tri-*n*-octylphosphine (TOPO) utilisé en tant que solvant d'extraction[3][4]. L'ajustement nécessaire de la valence avant la séparation est réalisé au moyen de sulfate de fer(II) et de nitrite de sodium. Le processus d'extraction est réalisé dans des colonnes jetables chargées d'une poudre de gel de silice enrobée de TOPO[5]. Dans le milieu acide nitrique à 3 mol·l⁻¹, le plutonium(IV) et l'uranium(VI) sont extraits de manière sélective par le TOPO alors que l'américium, les produits de fission et d'autres éléments interférents ne sont pas retenus. Le plutonium est élué après réduction à la valence III par de l'acide ascorbique[6], et l'uranium avec une solution de carbamate d'ammonium. Outre les mesures par spectrométrie de masse, les fractions de plutonium sont mesurées par spectrométrie alpha pour la détermination de l'abondance isotopique de Pu²³⁸ (la spectrométrie de masse pouvant être biaisée par des quantités résiduelles d'uranium dans la fraction de plutonium) et pour la vérification de la récupération du plutonium.

Afin d'assurer des cinétiques favorables aux réactions chimiques, il convient que les débits de l'écoulement dans la colonne (gravité) n'excèdent pas 0,1 ml·min⁻¹.

Il est recommandé de vérifier l'analyse en procédant à des mesurages parallèles d'échantillons de contrôle et/ou des blancs.

Des blancs sont mesurés en parallèle pour vérifier l'absence de contamination externe et de contamination croisée significatives entre les échantillons.

Des échantillons de contrôle préparés à partir de matériaux certifiés ou analysés sont également préparés et séparés de la même manière que l'échantillon en vue de vérifier que l'ajustement de valence, l'équilibre isotopique et l'efficacité de séparation attendus sont atteints.

3 Appareillage

3.1 Protection biologique, par exemple hotte ventilée ou boîte à gants blindée.

3.2 Colonnes jetables en polypropylène ou en verre d'une longueur de 90 mm, équipées d'un réservoir d'une contenance de 9,5 ml, d'un volume utile de 1,4 ml, d'une hauteur de 26 mm et d'un diamètre intérieur de 8,4 mm, munies de frittés de polyéthylène ou de verre d'une porosité de 20 µm et 70 µm respectivement (voir [Figure A.1](#)). Des colonnes appropriées 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 décrits en [Annexe A](#). Les colonnes de chromatographie doivent être transférées aux déchets radioactifs après utilisation.

3.3 Deux plaques chauffantes.

3.4 Matériel courant de laboratoire (fioles et béchers, pipettes, verrerie, supports de colonnes, flacons à échantillons, tubes, etc.).

3.5 Flacons en verre.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

4 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue. Toutes les solutions aqueuses doivent être préparées avec de l'eau distillée ou déionisée (résistivité comprise entre 1 MΩ·m et 10 MΩ·m).

4.1 Acide nitrique concentré et solutions d'acide nitrique, $c(\text{HNO}_3) = 6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ et $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

4.2 Solution d'acide formique, $c(\text{HCOOH}) = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

4.3 Solution de carbamate d'ammonium [CAS n° 1111-78-0], $c(\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2) = 0,7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

4.4 Gel de silice 100, 63 µm à 200 µm, prélevé avec une solution d'acide nitrique à $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ([4.1](#)) et avec de l'eau distillée ou déionisée (voir [A.3.1](#)).

4.5 L(+)-Solution d'acide ascorbique $c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ou $c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ dans une solution d'acide formique ([4.2](#)).

4.6 Oxyde de tri-*n*-octylphosphine, $c(\text{TOPO}) = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ en solution dans du cyclohexane.

AVERTISSEMENT — Ce réactif est inflammable, et il convient de le manipuler toujours dans un endroit bien ventilé et jamais à proximité d'une flamme nue.

4.7 Solution de sulfate de fer(II), $c(\text{FeSO}_4) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ou $c(\text{FeSO}_4) = 0,8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ dans l'eau. À préparer immédiatement avant chaque utilisation.

4.8 Solution de nitrite de sodium, $c(\text{NaNO}_2) = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ou $c(\text{NaNO}_2) = 5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ dans l'eau. À préparer juste avant chaque utilisation.

5 Mode opératoire (voir [Figure 1](#))

5.1 Il convient que l'échantillon contienne entre 1 µg et 150 µg de plutonium et entre 0,1 mg et 2 mg d'uranium dans un volume de 0,5 ml d'une solution d'acide nitrique à 3 mol·l⁻¹ ([4.1](#)). Pour les échantillons secs, appliquer le mode opératoire de dissolution suivant:

- a) Ajouter 0,5 ml de solution d'acide nitrique à 6 mol·l⁻¹ ([4.1](#)) aux échantillons secs et chauffer lentement sur la plaque chauffante à une température légèrement inférieure au point d'ébullition pour éviter les projections, jusqu'à obtention d'un sel de nitrate cristallisé.

NOTE Ce mode opératoire est cité à titre d'exemple. D'autres conditions que celles décrites à [l'Article 5](#) peuvent être appliquées pour la préparation de l'échantillon si celles-ci conduisent à des résultats équivalents.

- b) Retirer l'échantillon de la plaque chauffante et ajouter 0,5 ml de solution d'acide nitrique à 3 mol·l⁻¹ ([4.1](#)), pour redissoudre le sel encore chaud (entre 40 °C et 60 °C). Agiter pendant quelques secondes.

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

- a) Ajouter à l'échantillon 50 µl de solution de sulfate de fer(II) ([4.7](#)).
- b) Mélanger et attendre 5 minutes pour obtenir une réduction complète de plutonium(VI) ou plutonium(IV) en plutonium(III).
- c) Ajouter 50 µl de solution de nitrite de sodium ([4.8](#)) pour ré-oxxyder le plutonium(III) en plutonium(IV), puis ajouter 100 µl de solution d'acide nitrique à 6 mol·l⁻¹ ([4.1](#)) pour ajuster l'acidité à 3 mol·l⁻¹. Mélanger et attendre au moins 5 minutes.

5.3 Transférer la moitié de l'échantillon ainsi préparé dans la colonne. Attendre environ 1 minute, 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.

5.4 Éluer les produits de fission et l'américium de la colonne en ajoutant successivement 2 ml, 3 ml et 4 ml de solution d'acide nitrique à 3 mol·l⁻¹ ([4.1](#)).

5.5 Conditionner la colonne pour préparer l'élution du plutonium en ajoutant 2 ml de solution d'acide formique à 1 mol·l⁻¹ ([4.2](#)). Éliminer les déchets collectés jusqu'à ce stade.

5.6 Éluer le plutonium de la colonne en ajoutant successivement deux fois 3 ml de solution d'acide ascorbique ([4.5](#)). Placer les flacons contenant les fractions de plutonium collectées sur l'une des deux plaques chauffantes.

5.7 Laver le reliquat de plutonium dans la colonne en ajoutant 4 ml de solution d'acide ascorbique ([4.5](#)) en une seule fois. Mettre cette solution de lavage aux déchets.

5.8 Conditionner la colonne pour préparer l'élution de la fraction d'uranium en ajoutant deux fois 1 ml d'eau distillée. Mettre cette solution de lavage aux déchets.

5.9 Éluer l'uranium en ajoutant 4 ml de solution de carbamate d'ammonium ([4.3](#)). Placer les flacons contenant les fractions d'uranium collectées sur l'autre plaque chauffante.

5.10 Évaporer à sec, lentement les fractions de plutonium et d'uranium sur les plaques chauffantes à 90 °C.

5.11 Retirer les flacons des plaques chauffantes. Ajouter 0,25 ml d'acide nitrique concentré (4.1) et évaporer de nouveau à sec. Répéter cette étape une deuxième fois.

5.12 Redissoudre les fractions de plutonium encore chaudes (entre 40 °C et 60 °C) avec un volume $V(\text{Pu})$ de solution d'acide nitrique à $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (4.1), de façon à obtenir une concentration de Pu d'environ $50 \text{ ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$.

Agiter doucement le flacon pour faciliter la dissolution.

5.13 Redissoudre les fractions d'uranium encore chaudes (entre 40 °C et 60 °C) avec un volume $V(\text{U})$ de solution d'acide nitrique à $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (4.1), de façon à obtenir une concentration d'U d'environ $400 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$.

Agiter doucement le flacon pour faciliter la dissolution.

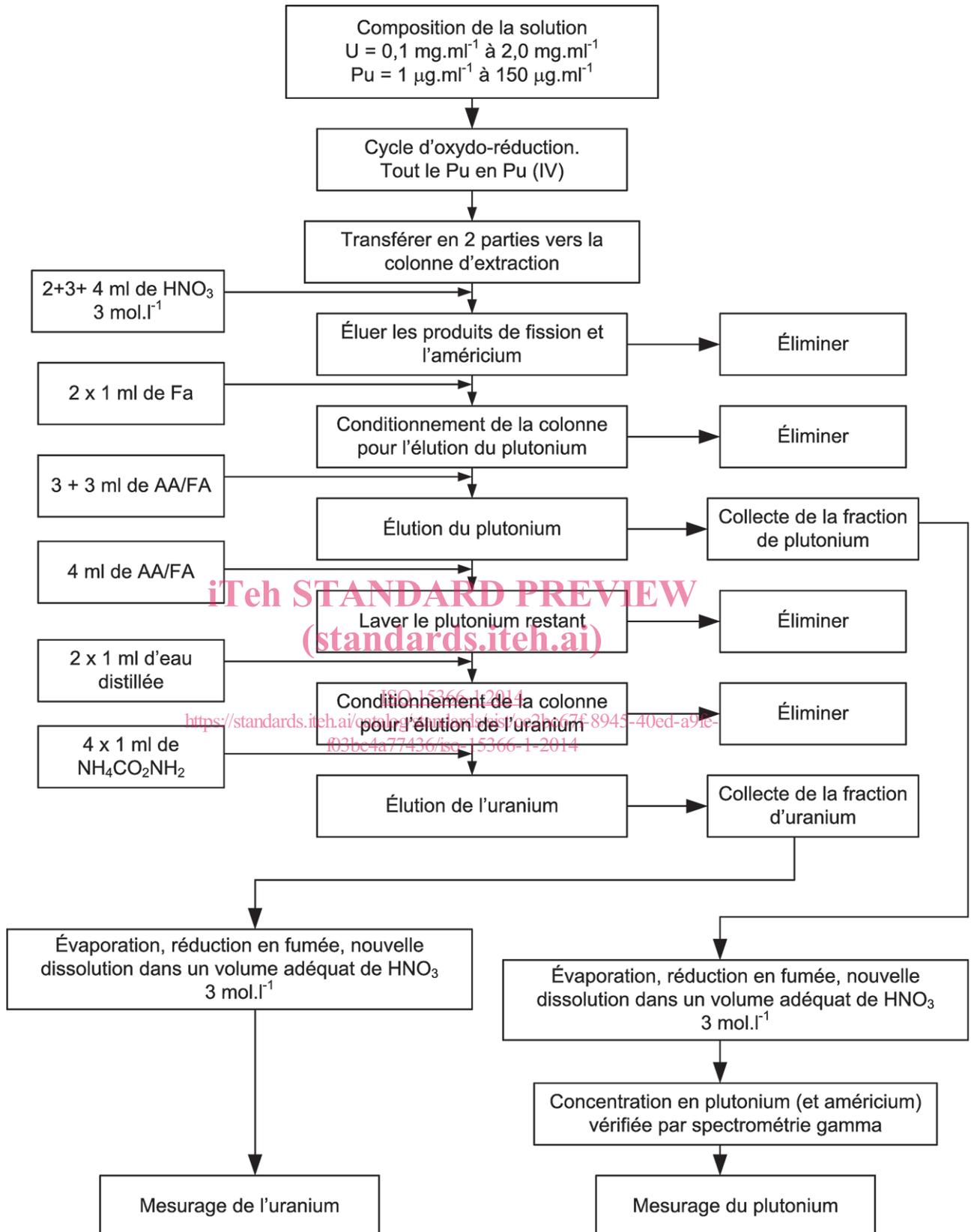
5.14 Boucher les flacons contenant les fractions de plutonium et d'uranium. Avant de soumettre les fractions de plutonium à une mesure par spectrométrie de masse, s'assurer que la concentration de plutonium est correcte et que l'américium a bien été séparé en procédant à un contrôle grossier par spectrométrie gamma.

5.15 Transférer toutes les fractions en vue des mesures par spectrométrie de masse et par spectrométrie alpha.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 15366-1:2014](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/cc2bc67f-8945-40ed-a9fe-f03bc4a77436/iso-15366-1-2014)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/cc2bc67f-8945-40ed-a9fe-f03bc4a77436/iso-15366-1-2014>

**Légende**

AA acide ascorbique

FA acide formique

Figure 1 — Schéma de séparation de l'uranium et du plutonium