
**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 2:
Échantillons ayant des teneurs en
plutonium et en uranium de l'ordre du
nanogramme et inférieures**

*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 2: Samples containing plutonium and uranium in the nanogram
range and below*



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 15366-2:2014](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c3402c97-4e12-4f06-bd3b-ef3da79d99b0/iso-15366-2-2014)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c3402c97-4e12-4f06-bd3b-ef3da79d99b0/iso-15366-2-2014>



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	7
7 Contrôle qualité	7
8 Interférences	7
Annexe A (normative) Remplissage et conditionnement des mini-colonnes de chromatographie utilisées dans le mode opératoire de l'ISO 15366-2, avec un support de polyéthylène inerte enrobé d'oxyde de tri-<i>n</i>-octylphosphine (TOPO)	9
Bibliographie	12

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 15366-2:2014](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c3402c97-4e12-4f06-bd3b-ef3da79d99b0/iso-15366-2-2014)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c3402c97-4e12-4f06-bd3b-ef3da79d99b0/iso-15366-2-2014>

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](http://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c3402c97-4e12-4f06-bd5b-ef3da79d99b0/iso-15366-2-2014).

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 15366-1, 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 2: Échantillons ayant des teneurs en plutonium et en uranium de l'ordre du nanogramme et inférieures

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 légèrement différente de celle de l'ISO 15366-1, reposant sur la même chimie mais utilisant des colonnes plus petites, un matériau support différent et des étapes de purification spécifiques, applicable aux échantillons contenant des quantités de plutonium et d'uranium de l'ordre du nanogramme et inférieures. Les limites de détection se sont révélées être de 500 pg pour le plutonium et de 500 pg pour l'uranium. L'Annexe A décrit la préparation des colonnes et les matériaux de support.

Par rapport à l'ISO 15366-1, les quantités d'uranium et de plutonium étant moindres, une purification supplémentaire sur une résine échangeuse d'anions est réalisée.

2 Principe de la méthode

La séparation chimique de petites quantités de plutonium et d'uranium (> 500 pg) repose elle aussi sur une extraction par chromatographie sur colonne 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 de mini-colonnes jetables chargées d'une poudre de polyéthylène ou de gel de silice enrobée de TOPO. 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[5]; l'uranium est élué avec une solution de carbamate d'ammonium avant d'être débarrassé des sels d'ammonium par le biais d'une séparation par échange d'ions[6] ou d'une réduction en fumée par de l'acide nitrique à 14 mol·l⁻¹.

Afin d'assurer une cinétique favorable aux réactions chimiques, il convient que les débits de l'écoulement dans la colonne (gravité) n'excèdent pas 0,4 ml·min⁻¹.

Il est recommandé de vérifier l'analyse en procédant à des mesurages parallèles de l'échantillon 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.

L'ensemble du processus est réalisé dans une atmosphère propre, de préférence sous une hotte à flux laminaire.

3 Appareillage

3.1 Protection biologique, par exemple boîte à gants blindée ou hotte ventilée, de préférence une hotte à flux laminaire.

3.2 Colonnes et frittés jetables en polypropylène (voir [Figure A.1](#)). Type: micro-colonne. 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.). Il est recommandé de rincer tout le matériel qui entrera en contact avec les échantillons, les éluats ou les éluents, avec de l'acide nitrique ([4.1](#)) et de l'eau distillée avant utilisation. Après séchage, conserver le matériel dans des sacs en plastique dans un environnement propre.

3.5 Flacons en PTFE présentant les dimensions suivantes: volume 15 ml, diamètre 28 mm, hauteur 37 mm, et munis de bouchons à vis et d'enveloppes métalliques.

Ces flacons peuvent être utilisés au moins 10 fois, après un nettoyage méticuleux avec de l'acide nitrique chaud suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée ou déionisée.

4 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité reconnue suprapure ou équivalente. Toutes les solutions aqueuses doivent être préparées avec de l'eau distillée (résistivité comprise entre 1 M Ω ·m et 10 M Ω ·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 Poudre de polyéthylène¹⁾ GUR X 117/PE-UHMW de granulométrie ultra-élevée comprise entre 25 μm et 95 μm , de taille de pores inférieure ou égale à 5 μm (voir [A.2.5](#)).

4.5 Solution d'acide L(+)-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.

1) Le gel de silice peut également être utilisé. Voir l'ISO 15366-1.

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.

4.9 Eau régale; mélange 3:1 (par volume) d'acide chlorhydrique concentré et d'acide nitrique concentré.

4.10 Acide chlorhydrique concentré et solution d'acide chlorhydrique, $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

4.11 Résine échangeuse d'anions AG MP1 en suspension épaisse dans de l'eau distillée. Remplir les mini-colonnes (3.2) avec environ 0,5 ml de suspension épaisse. Conditionner les colonnes avec deux fois 1 ml d'eau distillée et trois fois 1 ml d'acide chlorhydrique concentré (4.10) juste avant leur utilisation.

5 Mode opératoire (voir Figure 1)

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.

5.1 Il convient que l'échantillon contienne entre 500 pg et 1 µg de plutonium et entre 500 pg et 100 µg d'uranium dans un volume de 0,5 ml d'une solution d'acide nitrique à $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (4.1). Pour les échantillons secs, appliquer le mode opératoire de dissolution suivant:

- a) Ajouter 0,5 ml de solution d'acide nitrique à $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (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 l'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 $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (4.1), pour redissoudre le sel (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 $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (4.1) pour ajuster l'acidité à $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. 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 Rincer le flacon à échantillons avec 0,5 ml de solution d'acide nitrique à $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (4.1) et transférer la solution dans la colonne.

5.5 Éluer les produits de fission, dont l'américium, de la colonne en ajoutant successivement quatre fois 1 ml de solution d'acide nitrique à $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (4.1).

5.6 Conditionner la colonne pour préparer l'élution du plutonium en ajoutant deux fois 0,5 ml de solution d'acide formique à $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (4.2). Éliminer les déchets collectés jusqu'à ce stade.

5.7 Éluer le plutonium de la colonne en ajoutant successivement cinq fois 1 ml de solution d'acide ascorbique (4.5). Placer les flacons contenant les fractions de plutonium collectées sur l'une des deux plaques chauffantes.

5.8 Laver le plutonium restant dans la colonne en ajoutant deux fois 1 ml de solution d'acide ascorbique (4.5) dans la solution d'acide formique en une seule fois. Mettre cette solution de lavage aux déchets.

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

5.10 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.

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

5.12 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. Traiter les fractions d'uranium conformément au paragraphe 5.17 si nécessaire.

5.13 Redissoudre les fractions de plutonium avec 0,5 ml de solution d'acide nitrique à 3 mol·l⁻¹ (4.1) et transférer les solutions dans les flacons en PTFE (3.5).

5.14 Rincer les flacons de plutonium avec 0,5 ml de solution d'acide nitrique à 3 mol·l⁻¹ (4.1) et transférer les solutions dans les flacons en PTFE appropriés.

5.15 Placer les flacons en PTFE contenant les fractions de plutonium sur la plaque chauffante, de préférence dans des enveloppes métalliques pour un chauffage régulier. Évaporer lentement les solutions à sec à 90 °C en évitant la formation de bulles et les projections.

5.16 Après refroidissement à la température ambiante, boucher le bouchon des flacons en PTFE contenant les fractions de plutonium et les transférer en vue de la mesure par spectrométrie de masse. L'opérateur du spectromètre de masse redissoudra les résidus dans un volume minimal (2 µl et moins) de solution d'acide nitrique à 3 mol·l⁻¹ juste avant de charger les solutions sur les filaments du spectromètre de masse. Il est recommandé d'effectuer cette redissolution avec un microscope.

5.17 Redissoudre toutes les fractions d'uranium avec 250 µl d'eau régale (4.9) et évaporer à sec.

5.18 Redissoudre toutes les fractions d'uranium avec 250 µl d'acide chlorhydrique concentré (4.10) et évaporer à sec.

5.19 Redissoudre toutes les fractions d'uranium avec 1 ml d'acide chlorhydrique concentré (4.10) et transférer lentement toutes les solutions dans les colonnes de résine échangeuse d'anions (4.11) conditionnées.

5.20 Rincer tous les flacons contenant les fractions d'uranium avec 1 ml d'acide chlorhydrique concentré (4.10) et transférer lentement toutes les solutions dans les colonnes correspondantes.

5.21 Une fois les solutions (5.20) entièrement passées dans les colonnes, laver chacune des colonnes avec 0,5 ml de solution d'acide chlorhydrique à 6 mol·l⁻¹ (4.1).

5.22 Éluer l'uranium dans les flacons en PTFE (3.5) en ajoutant successivement quatre fois 1 ml d'eau distillée.

5.23 Placer les flacons en PTFE contenant les fractions d'uranium sur l'autre plaque chauffante, de préférence dans des enveloppes métalliques pour un chauffage régulier. Évaporer lentement les solutions à sec à 90 °C en évitant la formation de bulles et les projections.

5.24 Retirer les fractions d'uranium des plaques chauffantes. Ajouter 0,25 ml d'acide nitrique concentré (4.1) et évaporer de nouveau à sec de la même manière qu'en 5.23. Répéter cette étape une deuxième fois.

5.25 Après refroidissement à la température ambiante, boucher le bouchon des flacons en PTFE contenant les fractions d'uranium et les transférer en vue de la mesure par spectrométrie de masse. L'opérateur du spectromètre de masse redissoudra les résidus dans un volume minimal (2 µl et moins) de solution d'acide nitrique à 3 mol·l⁻¹ juste avant de charger les solutions sur les filaments du spectromètre de masse. Il est recommandé d'effectuer cette redissolution avec un microscope.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 15366-2:2014

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c3402c97-4e12-4f06-bd3b-ef3da79d99b0/iso-15366-2-2014>