

---

---

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

*Nuclear energy — Nuclear fuel technology — Determination of  
plutonium in nitric acid solutions by spectrophotometry*  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO 9463:2019](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/15957a54-a6b7-4662-9f3a-cd1e04e9be79/iso-9463-2019)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/15957a54-a6b7-4662-9f3a-cd1e04e9be79/iso-9463-2019>



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

ISO 9463:2019

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/15957a54-a6b7-4662-9f3a-cd1e04e9be79/iso-9463-2019>



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2019

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée 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 401 • Ch. de Blandonnet 8  
CH-1214 Vernier, Genève  
Tél.: +41 22 749 01 11  
Fax: +41 22 749 09 47  
E-mail: [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web: [www.iso.org](http://www.iso.org)

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

<b>Avant-propos</b> .....	<b>iv</b>
<b>1 Domaine d'application</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Références normatives</b> .....	<b>1</b>
<b>3 Termes et définitions</b> .....	<b>1</b>
<b>4 Principe</b> .....	<b>1</b>
<b>5 Conditions chimiques</b> .....	<b>1</b>
5.1 Stabilité du Pu(VI).....	1
5.2 Vitesse d'oxydation du Pu(IV) en Pu(VI).....	2
5.3 Destruction de l'excès d'oxydant.....	2
5.4 Comparaison du Ce(IV) et de l'Ag(II).....	2
5.5 Coefficient d'extinction molaire du Pu(VI).....	2
<b>6 Réactifs</b> .....	<b>3</b>
6.1 Généralités.....	3
6.2 Réactifs communs aux méthodes utilisant comme oxydant l'oxyde argentique ou le cérium.....	3
6.3 Réactifs pour la méthode utilisant l'oxyde argentique comme oxydant.....	3
6.4 Réactifs pour la méthode utilisant le Ce(IV) comme oxydant.....	4
<b>7 Appareillage</b> .....	<b>4</b>
<b>8 Mode opératoire d'analyse</b> .....	<b>4</b>
8.1 Préparation des différentes solutions.....	5
8.1.1 Solution étalon de plutonium.....	5
8.1.2 Solutions échantillons.....	6
8.2 Réglages du spectrophotomètre.....	7
8.3 Mesurages.....	7
8.3.1 Mesurage du fond.....	7
8.3.2 Mesurages sur la solution d'étalonnage.....	7
8.3.3 Mesurages sur la solution échantillon.....	8
<b>9 Expression du résultat</b> .....	<b>8</b>
9.1 Calcul de la concentration en plutonium dans l'échantillon.....	8
9.2 Reproductibilité.....	8
9.3 Limite de détection.....	9
<b>10 Interférences</b> .....	<b>9</b>
10.1 Anions.....	9
10.2 Cations.....	10
<b>Annexe A (informative) Préparation d'oxyde argentique (II) (AgO)</b> .....	<b>11</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>12</b>

## 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](http://www.iso.org/directives)).

L'attention est attirée 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](http://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.

(standards.iteh.ai)

Pour une explication de la nature volontaire des normes, 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'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir [www.iso.org/avant-propos](http://www.iso.org/avant-propos).

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 85, *Énergie nucléaire, technologies nucléaires, et radioprotection*, sous-comité SC 5, *Installations nucléaires, procédés et technologies*.

Cette troisième édition annule et remplace la deuxième édition (ISO 9463:2009), qui a fait l'objet d'une révision technique. Le changement principal par rapport à l'édition précédente consiste en l'utilisation de poudre d'oxyde argentique (II) pour l'ajustement de la valence du plutonium.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse [www.iso.org/fr/members.html](http://www.iso.org/fr/members.html).

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

## 1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode d'analyse par spectrophotométrie, destinée à déterminer la concentration en plutonium dans des solutions d'acide nitrique, le spectrophotomètre étant mis en œuvre dans des chaînes blindées et des boîtes à gants permettant l'analyse de solutions de hautes activités. La méthode est habituellement applicable, sans interférence, même en présence de nombreux cations, pour une concentration en plutonium supérieure à  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  dans l'échantillon d'origine avec une incertitude, avec un facteur d'élargissement  $k = 1$ , de moins de 5 %.

La méthode est destinée aux contrôles à différents stades du processus dans une usine de retraitement de combustible nucléaire ou dans d'autres installations nucléaires.

## 2 Références normatives

Les documents suivants cités dans le texte constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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 1042, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait*  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/15957a54-a6b7-4662-9f3a-cd1e04e9be79/iso-9463-2019>

## 3 Termes et définitions

Aucun terme n'est défini dans le présent document.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>

## 4 Principe

Le plutonium est oxydé quantitativement à l'état hexavalent soit par le cérium (IV), soit par l'oxyde argentique, dont l'excès est détruit par ajout d'acide sulfamique. La densité optique au sommet du pic d'absorption du plutonium (VI) ( $\text{PuO}_2^{2+}$ ) à une longueur d'onde de 831 nm est alors mesurée avec un spectrophotomètre. Le résultat est obtenu par comparaison avec un étalonnage effectué dans les mêmes conditions (surtout avec la même teneur en nitrate).

## 5 Conditions chimiques

### 5.1 Stabilité du Pu(VI)

Le Pu(VI) est très stable dans les conditions opératoires de la méthode, dans le domaine  $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} < c(\text{H}^+) < 5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

## 5.2 Vitesse d'oxydation du Pu(IV) en Pu(VI)

La vitesse d'oxydation par le Ce(IV) diminue quand l'acidité augmente. Avec la quantité de réactif préconisée dans la méthode, l'oxydation est complète en 2 min ou plus, dans le milieu acide nitrique à 2 mol·l<sup>-1</sup> ou 3 mol·l<sup>-1</sup>.

Par exemple, l'oxydation du Pu(IV) en milieu acide nitrique à 4 mol·l<sup>-1</sup> est terminée en 10 min à 15 min lorsque le rapport initial Ce/Pu est supérieur à 20[2].

Avec l'oxyde argentique, la vitesse d'oxydation est très grande et nettement supérieure à celle obtenue avec le Ce(IV).

En outre, le potentiel d'oxydo-réduction de l'Ag<sup>2+</sup>/Ag<sup>+</sup> est plus élevé que celui du Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> et est mieux adapté à la présence de traces organiques en solution.

En revanche, le cérium présente l'avantage d'être stable dans l'acide sulfurique, ce qui permet de l'ajouter en quantité quantitative dans la solution à analyser.

## 5.3 Destruction de l'excès d'oxydant

Avec le cérium, le réactif et sa forme réduite, Ce(III), en excès n'interfèrent pas (pas d'absorption au-dessus de 450 nm), et il n'est pas nécessaire de le détruire[2].

Avec l'oxyde argentique comme oxydant, le réactif en excès doit être détruit par réaction avec un léger excès d'acide sulfamique ou par augmentation de la température[2].

## 5.4 Comparaison du Ce(IV) et de l'Ag(II)

Pour ce qui est de l'oxydation du Pu(IV) en Pu(VI), la réactivité et l'utilisation du Ce(IV) et de l'Ag(II) sont comparées dans le [Tableau 1](#), afin d'aider l'analyste à choisir le réactif le plus approprié pour l'oxydation.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/15957a54-a6b7-4662-9f3a-cd1e04e9be79/iso-9463-2019>

**Tableau 1 — Comparaison du Ce(IV) et de l'Ag(II)**

Oxydant	Ag(II)	Ce(IV)
Introduction des réactifs	-	+
Interférences spectrales	-	+
Pouvoir oxydant	++	+
Cinétique d'oxydation	++	-
Destruction de l'excès d'oxydant <sup>a</sup>	Acide sulfamique ou augmentation de la température	Pas nécessaire
Température d'utilisation	Température ambiante	

## 5.5 Coefficient d'extinction molaire du Pu(VI)

Le coefficient nominal d'extinction molaire<sup>1)</sup>, c'est-à-dire le coefficient d'atténuation molaire du Pu(VI) dans une solution d'acide nitrique varie entre 400 l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> et 500 l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>[3], avec une largeur totale à mi-hauteur (FWHM) très étroite, d'environ 4 nm.

1) Le coefficient d'extinction molaire est l'absorbance de la lumière par une espèce chimique à une longueur d'onde donnée et pour un parcours optique de 1 cm. Il s'agit d'une propriété intrinsèque de l'espèce. L'unité SI du coefficient d'atténuation molaire est le mètre carré par mole (m<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>), mais dans la pratique, on utilise généralement le mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> ou le l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>.

Le coefficient d'extinction molaire et, par conséquent l'absorbance, dépendent de différents paramètres, par exemple:

- **La concentration en ions nitrate.** La diminution du coefficient d'extinction molaire est plus rapide lorsque la concentration en nitrate est plus grande. Au voisinage de  $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  de nitrate, une augmentation de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  de la teneur totale en nitrate provoque une diminution du coefficient d'extinction molaire d'environ 0,7 %.
- **L'acidité.** Cette variation est en moyenne inférieure à 0,1 % quand l'acidité libre varie de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . L'influence de l'acidité libre est donc d'un ordre de grandeur plus faible que celle de la teneur en nitrate.
- **La température.** La diminution du coefficient d'extinction molaire est d'environ 0,5 % par degré Celsius.

## 6 Réactifs

### 6.1 Généralités

Tous les réactifs doivent être de qualité analytique.

Cette procédure nécessite que les mesures soient faites dans un milieu d'acide nitrique, ce qui permet d'utiliser soit le Ce(IV) soit l'oxyde argentique comme oxydant, et convient à la plupart des applications. L'échantillon est communément dilué dans  $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  d'acide nitrique. Il est acceptable d'utiliser comme oxydants du Ce(IV) à une acidité basse et de l'oxyde argentique à une forte acidité, à condition que la concentration d'acide nitrique utilisée pour l'étalonnage soit ajustée de la même manière.

### 6.2 Réactifs communs aux méthodes utilisant comme oxydant l'oxyde argentique ou le cérium

ISO 9463:2019

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/15957a54-a6b7-4662-9f3a-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/15957a54-a6b7-4662-9f3a-cd1e04e9be79/iso-9463-2019)

**6.2.1 Acide nitrique,**  $c(\text{HNO}_3) = (3 \pm 0,05) \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Peut être préparé en diluant de l'acide nitrique concentré dans de l'eau (6.2.2).

**6.2.2 Eau,** correspondant à la qualité 3 de l'ISO 3696.

**6.2.3 Solution de référence, plutonium en solution dans l'acide nitrique avec une concentration en nitrate voisine de celle de l'échantillon à analyser.**

La concentration en plutonium minimale recommandée est de  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . La concentration en plutonium peut par exemple être d'environ  $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ .

La solution de référence de plutonium utilisée pour l'analyse peut être préparée en diluant une solution mère de référence de plutonium concentrée.

### 6.3 Réactifs pour la méthode utilisant l'oxyde argentique comme oxydant

**6.3.1 Acide sulfamique**  $c(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}) = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  en solution dans l'eau.

Il peut être préparé en diluant 48,5 g  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  dans 1 l d'eau:

- peser 48,5 g de  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  dans un bécher;
- ajouter 800 ml d'eau (6.2.2);
- homogénéiser;
- transférer la solution dans une fiole jaugée de 1 l;

— ajuster le volume avec de l'eau (6.2.2).

**6.3.2 Poudre d'oxyde argentique (II) (AgO)**, fine poudre noire disponible dans le commerce.

Si la poudre d'AgO n'est pas disponible, le protocole de préparation de l'AgO est donné dans l'[Annexe A](#).

## 6.4 Réactifs pour la méthode utilisant le Ce(IV) comme oxydant

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

**6.4.2 Nitrate de cérium et d'ammonium**,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , sel de cérium rouge-orangé soluble dans l'eau.

**6.4.3 Ce(IV)**,  $c(\text{Ce}^{4+}) = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Ce réactif peut être préparé de nombreuses façons différentes. Une de ces procédures peut être la suivante.

Dissoudre 219,3 g de nitrate de cérium et d'ammonium  $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  (6.4.2) dans 600 ml d'acide nitrique à  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (6.4.1) et compléter à 1 l avec de l'eau (6.2.2).

D'autres procédures de préparation peuvent être acceptables. Suivant le volume de solution nécessaire, le poids et le volume peuvent être augmentés ou diminués; les deux peuvent par exemple être divisés par 10 pour une préparation de volume 100 ml.

ITEH STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

## 7 Appareillage

Matériel courant utilisé dans un laboratoire nucléaire.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/15957a54-a6b7-4662-9f3a->

**7.1 Spectrophotomètre**, à largeur de fente spectrale de 2 nm ou mieux, à double faisceau, à réseau, ou équivalent, conçu pour effectuer des mesurages sur des solutions hautement actives en émetteurs bêta-gamma confinées en enceinte étanche, et présentant, dans la mesure du possible, les caractéristiques suivantes:

- domaine de mesures d'absorbance de 0,001 à 1,5;
- ligne de base stable;
- une plage de mesure spectrale de 800 nm à 860 nm doit être incluse. En général, les spectromètres avec une limite basse de 190 nm et une limite haute de 1 100 nm ou plus, qui permettent l'analyse d'autres éléments ou l'étude d'interférences de méthode potentielles, sont pratiques.

**7.2 Cuve de mesure**, statique ou à circulation. La caractéristique principale est le parcours optique dans la cuve. Les cuves communes ont un parcours optique de 1 cm, qui peut être plus grand pour améliorer la sensibilité (par exemple 3 cm ou 4 cm).

**7.3 Fioles jaugées**, d'un volume de 50 ml, conformes aux exigences de l'ISO 1042.

**7.4 Pipette**, d'un volume de 5 ml ou moins, avec une incertitude d'échantillonnage de  $\pm 1 \%$  ou moins.

## 8 Mode opératoire d'analyse

Le mode opératoire d'analyse ci-après est donné à titre d'exemple. Les différentes concentrations ou/et différents volumes, et en particulier les concentrations et/ou volumes de la solution de référence, le volume de la fiole et autres équipements ou conditions, peuvent être modifiés si nécessaire.

Le spectrophotomètre doit être étalonné avec une solution étalon de plutonium, pour déterminer la relation entre la concentration en plutonium et l'absorbance.

La fréquence de l'étalonnage est à déterminer en fonction de la précision ciblée de l'analyse.

## 8.1 Préparation des différentes solutions

### 8.1.1 Solution étalon de plutonium

#### 8.1.1.1 Oxydation par l'oxyde argentique

La solution étalon de plutonium peut être préparée comme suit.

Dans une fiole jaugée de 50 ml (7.3):

- introduire avec une pipette (7.4) le volume désiré,  $V_{10}$ , de la solution de référence de plutonium (6.2.3),  $V_{10}$  est généralement de 5 ml;
  - ajouter quelques ml de la solution d'acide nitrique à  $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (6.2.1) pour nettoyer la paroi interne de la fiole;
  - ajouter la quantité minimale (quelques grains) de poudre d'oxyde argentique AgO (6.3.2) pour obtenir une couleur foncée persistante;
  - agiter;
  - laisser réagir pendant 5 min en agitant;
  - vérifier que la coloration foncée de la solution n'a pas disparue;
  - ajouter, à l'aide d'une burette, 2 gouttes d'acide sulfamique (6.3.1);
- NOTE L'ajout d'une quantité supérieure d'acide sulfamique abaisse de façon significative le coefficient d'extinction molaire et, par conséquent, l'absorbance (par exemple, l'ajout de 12 gouttes d'acide sulfamique entraîne une diminution de l'absorbance d'environ 0,8 %).
- homogénéiser jusqu'à obtention de la décoloration qui correspond à la destruction de l'excès d'AgO; si l'excès d'AgO est trop important, la décoloration de la couleur foncée à l'incolore passe par une teinte marron. Dans ce cas, attendre 2 min ou 3 min de plus;
  - ajuster le volume de la fiole avec de l'acide nitrique à  $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (6.2.1).

Pour conserver le plutonium à l'état hexavalent, l'analyse doit obligatoirement être effectuée quelques heures au maximum après l'ajout de la poudre d'oxyde argentique. Sinon, répéter l'ajustement de la valence en ajoutant quelques grains de poudre d'oxyde argentique (6.3.2).

#### 8.1.1.2 Oxydation par Ce(IV)

La solution étalon de plutonium peut être préparée comme suit.

Dans une fiole jaugée de 50 ml (7.3);

- introduire avec une pipette (7.4) le volume désiré,  $V_{10}$ , de la solution de référence de plutonium (6.2.3),  $V_{10}$  est généralement de 5 ml;
- ajouter quelques ml de la solution d'acide nitrique à  $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (6.2.1) pour nettoyer la paroi interne de la fiole;
- ajouter 5 ml de la solution de cérium (IV) (6.4.3);
- agiter;