

DIN EN ISO 15366-2

ICS 27.120.30

Einsprüche bis 2015-11-04

Entwurf

**Kernbrennstofftechnologie –
Chemische Trennung und Reinigung von Uran und Plutonium in
Salpetersäure-Lösungen für Isotopen- und
Isotopenverdünnungsanalysen mittels
Lösemittlextraktions-Chromatographie –
Teil 2: Proben mit Plutonium und Uranium im Nanogrammbereich und
weniger (ISO 15366-2:2014);
Deutsche und Englische Fassung FprEN ISO 15366-2:2015**

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 (ISO 15366-2:2014);

German and English version FprEN ISO 15366-2:2015

Technologie du combustible 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 isotopique –

Partie 2: Échantillons ayant des teneurs en plutonium et en uranium de l'ordre du nanogramme et inférieures (ISO 15366-2:2014),

Version allemande et anglaise FprEN ISO 15366-2:2015

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2015-09-04 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 30 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 15366-2:2014 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 85 „Nuclear energy, nuclear technologies, and radiological protection“ der International Organization for Standardization (ISO) erarbeitet und vom Technischen Komitee CEN/TC 430 „Kernenergie, Kerntechnik und Strahlenschutz“, dessen Sekretariat von AFNOR (Frankreich) gehalten wird, übernommen.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-07-40 AA „Obleuteausschuss des Fachbereichs Kerntechnik und Strahlenschutz“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der FprEN ISO 15366-2 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Kernbrennstofftechnologie — Chemische Trennung und Reinigung von Uran und Plutonium in Salpetersäure-Lösungen für Isotopen- und Isotopenverdünnungsanalysen mittels Lösemittlextraktions-Chromatographie — Teil 2: Proben mit Plutonium und Uranium im Nanogrammbereich und weniger (ISO 15366-2:2014)

Technologie du combustible 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 isotopique — Partie 2 : Échantillons ayant des teneurs en plutonium et en uranium de l'ordre du nanogramme et inférieures (ISO 15366-2:2014)

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 (ISO 15366-2:2014)

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: einstufiges Annahmeverfahren
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.5a

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort.....	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Kurzbeschreibung des Verfahrens	4
3 Geräte.....	4
4 Reagenzien	5
5 Durchführung (siehe Bild 1)	6
6 Merkmale der Trennung	8
7 Qualitätslenkung	9
8 Störeinflüsse	9
Anhang A (normativ) Packen und Konditionieren der für das Verfahren nach ISO 15366-2 verwendeten Minisäulen, die mit einem inerten und mit Tri- <i>n</i> -octylphosphinoxid (TOPO) beschichteten Polyethylen­träger beladen sind	11
A.1 Allgemeines	11
A.2 Geräte.....	11
A.3 Beschichtung des Polyethylen­trägers mit TOPO.....	11
A.4 Packen der Säulen	12
A.5 Konditionieren der Säulen	12
Literaturhinweise	14

Europäisches Vorwort

Der Text von ISO 15366-2:2014 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 85 „Nuclear energy, nuclear technologies, and radiological protection“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als FprEN ISO 15366-1:2015 durch das Technische Komitee CEN/TC 430 „Kernenergie, Kerntechnik und Strahlenschutz“ übernommen, dessen Sekretariat vom AFNOR gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zum einstufigen Annahmeverfahren vorgelegt.

ISO 15366 besteht unter dem allgemeinen Titel *Chemical separation and purification of uranium and plutonium in nitric acid solutions for isotopic and isotopic dilution analysis by solvent extraction chromatography* aus den folgenden Teilen:

- *Part 1: Samples containing plutonium in the microgram range and uranium in the milligram range*
- *Part 2: Samples containing plutonium and uranium in the nanogram range and below*

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 15366-2:2014 wurde vom CEN als FprEN ISO 15366-2:2015 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil von ISO 15366 beschreibt Verfahren zur chemischen Trennung und Reinigung von Uran und Plutonium in Lösungen von bestrahlten Leichtwasserreaktorbrennstoffen und Proben von hochaktiven Flüssigabfällen aus Brennstoff-Wiederaufbereitungsanlagen, bevor die Isotopenanalyse z. B. durch Massenspektrometrie- (siehe ISO 8299^[1]) oder Alphaspektrometrieverfahren (siehe ISO 11483^[2]) durchgeführt wird. Dieser Teil von ISO 15366 beschreibt ein Trennverfahren, das sich leicht von dem nach ISO 15366-1 unterscheidet; es basiert auf den gleichen chemischen Grundlagen, aber es werden schmalere Säulen, unterschiedliches Trägermaterial und spezielle Reinigungsschritte verwendet; das Verfahren ist anwendbar auf Proben mit einem Gehalt an Plutonium und Uran im Nanogrammbereich und darunter. Die Nachweisgrenzen liegen bei 500 pg Plutonium und 500 pg Uran. In Anhang A ist die Vorbereitung der Säulen und des Säulenträgermaterials beschrieben.

Im Gegensatz zu ISO 15366-1 wird aufgrund der geringen Mengen an Uran und Plutonium eine zusätzliche Reinigung auf einem Anionenaustauschharz durchgeführt.

2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die chemische Trennung geringer Plutonium- und Uranmengen (> 500 pg) basiert ebenfalls auf einer Säulenextraktionschromatographie unter Anwendung von Tri-*n*-octylphosphinoxid (TOPO) als Extraktionsmittel.^[3]^[4] Die notwendige Wertigkeitseinstellung vor der Trennung erfolgt mit Eisen(II)-sulfat und Natriumnitrit. Der Extraktionsprozess findet in mit einem Polyethylen oder pulverförmigem Kieselgel beladenen, mit TOPO beschichteten Minisäulen statt. Plutonium(IV) und Uran(VI) in einem Medium aus Salpetersäure, $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, werden selektiv in das TOPO extrahiert, während Americium, die Spaltprodukte und sonstige Störelemente nicht zurückgehalten werden. Nach Reduktion auf den dreiwertigen Zustand wird Plutonium mit Ascorbinsäure eluiert^[5]; Uran wird durch eine Ammoniumcarbamatlösung eluiert und schließlich durch Ionenaustausch^[6] oder Abrauchen mit Salpetersäure, $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, von den Ammoniumsalzen gereinigt.

Um eine günstige Kinetik der chemischen Reaktionen sicherzustellen, sollten die (schwerkraftbedingten) Volumenströme in der Säule $0,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ nicht überschreiten.

Zur Verifizierung der Analyse wird die parallele Bestimmung von Blind- und/oder Kontrollproben empfohlen.

Blindproben werden parallel mit den Proben bestimmt, um eine signifikante äußere Kreuzkontamination und eine Kreuzkontamination zwischen Proben auszuschließen.

Aus zertifiziertem oder analysiertem Material hergestellte Kontrollproben werden ebenfalls zusammen mit der Probe vorbereitet und getrennt, um das Erreichen einer geeigneten Wertigkeitseinstellung, des Isotopengleichgewichts und der Trennungseffizienz zu bestätigen.

Der gesamte Prozess wird unter reinen Bedingungen, vorzugsweise unter einer Abzugshaube mit Laminarströmung, durchgeführt.

3 Geräte

3.1 Biologische Abschirmung, z. B. abgeschirmter Handschuhkasten oder Abzug, vorzugsweise mit Laminarströmung.

3.2 Polypropylen-Einmalsäulen und Fritten (siehe Bild A.1). Typ: Mikrosäule. Das Packen und Konditionieren der Säulen sind in Anhang A beschrieben. Die Chromatographiesäulen müssen nach Gebrauch im radioaktiven Abfall entsorgt werden.

3.3 Zwei Heizplatten.

3.4 Übliche Laborausrüstung (Kolben und Bechergläser, Pipetten, Glasgeräte, Ständer und Halter für Säulen, Probenflaschen, Fraktionsrohre usw.). Es wird empfohlen, alle Geräte, die in Kontakt mit den Proben, Eluaten oder Elutionsmitteln kommen, vor Gebrauch mit Salpetersäure (4.1) und destilliertem Wasser auszuwaschen. Nach dem Trocknen, sind die Geräte in Kunststoffbeuteln in einem sauberen Bereich aufzubewahren.

3.5 PTFE-Flaschen, Volumen: 15 ml, Durchmesser: 28 mm, Höhe: 37 mm. Mit Schraubverschlüssen und Metallummantelung.

Diese Flaschen dürfen mindestens 10 Mal verwendet werden, nachdem sie mit heißer Salpetersäure sorgfältig gereinigt und mit entmineralisiertem oder vollentsalztem Wasser gespült wurden.

4 Reagenzien

Es dürfen nur Reagenzien anerkannter Suprareinheit oder gleichwertiger Reinheit verwendet werden. Alle wässrigen Lösungen müssen mit destilliertem Wasser hergestellt werden (spezifischer Widerstand $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{m}$ bis $10 \text{ M}\Omega \cdot \text{m}$).

4.1 Konzentrierte Salpetersäure und Salpetersäurelösungen, $c(\text{HNO}_3) = 6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

4.2 Ameisensäurelösung, $c(\text{HCOOH}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

4.3 Ammoniumcarbamatlösung [CAS-Nr. von Ammoniumcarbamat: 1111-78-0], $c(\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2) = 0,7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

4.4 Polyethylenpulver¹⁾, GUR X 117/PE-UHMW mit ultrahoher Molekülmasse, Korngröße 25 μm bis 95 μm , Porengröße $\leq 5 \mu\text{m}$ (siehe A.2.5).

4.5 L(+)-Ascorbinsäurelösung, $c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ oder $c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in Ameisensäurelösung (4.2).

4.6 Tri-*n*-octylphosphinoxid, $c(\text{TOPO}) = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Lösung in Cyclohexan.

WARNUNG — Dieses Reagens ist entflammbar und sollte stets an einem gut belüfteten Ort und niemals in der Nähe einer offenen Flamme verwendet werden.

4.7 Eisen(II)-sulfatlösung, $c(\text{FeSO}_4) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ oder $c(\text{FeSO}_4) = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in Wasser. Für jeden Einsatz frisch herzustellen.

4.8 Natriumnitritlösung, $c(\text{NaNO}_2) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ oder $c(\text{NaNO}_2) = 5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in Wasser. Für jeden Einsatz frisch herzustellen.

4.9 Königswasser. Gemisch aus 3 Volumenanteilen konzentrierter Salzsäure und 1 Volumenanteil konzentrierter Salpetersäure.

4.10 Konzentrierte Salzsäure und Salzsäurelösung, $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

4.11 Anionenaustauschharz AG MP1, Aufschlammung in destilliertem Wasser. Die Minisäulen (3.2) werden mit etwa 0,5 ml der Aufschlammung gefüllt. Unmittelbar vor Verwendung werden die Säulen mit zweimal 1 ml destilliertem Wasser und dreimal 1 ml konzentrierter Salzsäure (4.10) konditioniert.

1) Kieselgel darf ebenfalls verwendet werden. Siehe ISO 15366-1.

5 Durchführung (siehe Bild 1)

ANMERKUNG Diese Vorgehensweise ist ein Beispiel. Wenn gleichwertige Ergebnisse zu erwarten sind, können zur Probenherstellung andere als die in Abschnitt 5 beschriebenen Bedingungen angewendet werden.

5.1 Die Probe sollte 500 pg bis 1 µg Plutonium und 500 pg bis 100 µg Uran in einem Volumen von 0,5 ml Salpetersäurelösung, 3 mol · l⁻¹, (4.1) enthalten. Dienen getrocknete Proben als Ausgang, wird zum Auflösen folgende Vorgehensweise angewendet:

- a) den getrockneten Proben werden 0,5 ml Salpetersäurelösung, 6 mol · l⁻¹, (4.1) zugesetzt; anschließend folgt langsames Eindampfen auf der Heizplatte bis zur Kristallisierung der Nitratsalze, wobei die Temperatur zur Vermeidung von Verspritzen und Blasenbildung leicht unterhalb des Siedepunkts gehalten wird;
- b) die Probenbehälter werden von der Heizplatte genommen und die Salze durch Zugabe von 0,5 ml Salpetersäurelösung, 3 mol · l⁻¹, (4.1) erneut gelöst, während sie noch warm sind (40 °C bis 60 °C). Die Behälter werden einige Sekunden geschüttelt.

5.2 Um sicherzustellen, dass vor Beginn der Trennung alle Plutoniumisotope im vierwertigen Zustand sind, wird wie folgt eine Redoxreaktion in Bezug auf die Wertigkeit durchgeführt:

- a) zu der Probe werden 50 µl Eisen(II)-sulfatlösung (4.7) gegeben;
- b) die Lösung wird gemischt und 5 min bis zur vollständigen Reduktion von Plutonium(VI) oder Plutonium(IV) zu Plutonium(III) ruhen gelassen;
- c) zur Reoxidation von Plutonium in den vierwertigen Zustand werden 50 µl Natriumnitritlösung (4.8) zugegeben und weitere 100 µl der Salpetersäurelösung, 6 mol · l⁻¹, (4.1), um eine Säurekonzentration von 3 mol · l⁻¹ zu erhalten. Es wird erneut gemischt und mindestens 5 min gewartet.

5.3 Die Hälfte der vorbehandelten Probe wird auf die Säule gegeben; es wird etwa 1 min gewartet und anschließend der Rest der Probe hinzugegeben und durch die Säule laufen gelassen. Dadurch wird das Zurückhalten von Plutonium und Uran in den oberen Schichten der Säule begünstigt.

5.4 Die Probenflasche wird mit 0,5 ml Salpetersäurelösung, 3 mol · l⁻¹, (4.1) gespült und die Lösung in die Säule überführt.

5.5 Die Spaltprodukte, einschließlich Americium, werden mit Salpetersäurelösung, 3 mol · l⁻¹, (4.1) in vier aufeinanderfolgenden Aliquoten von 1 ml aus der Säule ausgewaschen.

5.6 Die Säule wird durch Zugabe von zweimal 0,5 ml Ameisensäurelösung, 1 mol · l⁻¹, (4.2) für die Plutoniumelution konditioniert. Bis zu diesem Zeitpunkt entstandener Abfall wird entsorgt.

5.7 Das Plutonium wird mit der Ascorbinsäurelösung (4.5) mit fünf aufeinanderfolgenden Aliquoten von 1 ml aus der Säule eluiert. Die Flaschen mit den aufgefangenen Plutoniumfraktionen werden auf eine der Heizplatten gestellt.

5.8 Der „Schwanz“ des Plutoniums wird mit zweimal 1 ml Ascorbinsäurelösung (4.5) in Ameisensäurelösung in einem Aliquot ausgewaschen und die den „Plutoniumschwanz“ enthaltende Waschflüssigkeit im Abfall entsorgt.

5.9 Die Säule wird durch Zugabe von zwei Aliquoten mit jeweils 1 ml destilliertem oder vollentsalztem Wasser für die Elution der Uranfraktion konditioniert. Die aus dem Wasser bestehende Waschflüssigkeit wird im Abfall entsorgt.

5.10 Das Uran wird mit 4 ml Ammoniumcarbamatlösung (4.3) eluiert. Die Flaschen mit den aufgefangenen Uranfraktionen werden auf die andere Heizplatte gestellt.

5.11 Die Plutonium- und Uranfraktionen werden auf den Heizplatten bei 90 °C vorsichtig bis zur Trockne eingedampft.

5.12 Die Fraktionen werden von den Heizplatten genommen, 0,25 ml konzentrierte Salpetersäure (4.1) werden zugegeben, und es erfolgt ein erneutes Eindampfen zur Trockne. Dieser Schritt wird einmal wiederholt. Gegebenenfalls wird mit den Uranfraktionen ab 5.17 fortgefahren.

5.13 Die Plutoniumfraktionen werden in 0,5 ml Salpetersäurelösung, 3 mol · l⁻¹, (4.1) erneut gelöst und in die PTFE-Flaschen (3.5) überführt.

5.14 Die Flaschen mit der Plutoniumfraktion werden mit 0,5 ml Salpetersäurelösung, 3 mol · l⁻¹, (4.1) gespült und die Lösungen in die entsprechenden PTFE-Flaschen überführt.

5.15 Alle PTFE-Flaschen mit den Plutoniumfraktionen werden auf die Heizplatte gestellt, vorzugsweise in Metallummantelungen zur gleichmäßigen Erwärmung. Unter Vermeidung von Blasenbildung und Verspritzen werden die Lösungen vorsichtig bei 90 °C bis zur Trockne eingedampft.

5.16 Nach dem Herunterkühlen auf Raumtemperatur werden die PTFE-Flaschen mit den Plutoniumfraktionen verschlossen und der Massenspektrometrie unterzogen. Unmittelbar vor Aufbringen der Lösungen auf die Filamente des Massenspektrometers löst der Bediener des Massenspektrometers die Rückstände erneut in einer geringen Menge (2 µl und weniger) Salpetersäurelösung, 3 mol · l⁻¹. Für das erneute Lösen wird die Anwendung eines Mikroskops empfohlen.

5.17 Alle Uranfraktionen werden mit 250 µl Königswasser (4.9) erneut gelöst und bis zur Trockne eingedampft.

5.18 Alle Uranfraktionen werden mit 250 µl konzentrierter Salzsäure (4.10) erneut gelöst und bis zur Trockne eingedampft.

5.19 Alle Uranfraktionen werden mit 1 ml konzentrierter Salzsäure (4.10) erneut gelöst; alle Lösungen werden langsam in die konditionierten Säulen mit dem Anionenaustauschharz (4.11) überführt.

5.20 Alle Flaschen mit den Uranfraktionen werden mit 1 ml konzentrierter Salzsäure (4.10) gespült und die Lösungen langsam in die entsprechenden Säulen überführt.

5.21 Nachdem die Lösungen (5.20) die Säulen vollständig durchlaufen haben, wird jede Säule mit 0,5 ml Salzsäurelösung, 6 mol · l⁻¹, (4.1) gewaschen.

5.22 Das Uran wird mit vier aufeinanderfolgenden Aliquoten von 1 ml destilliertem Wasser in PTFE-Flaschen (3.5) eluiert.

5.23 Alle PTFE-Flaschen mit den Uranfraktionen werden auf die andere Heizplatte gestellt, vorzugsweise in Metallummantelungen zur gleichmäßigen Erwärmung. Unter Vermeidung von Blasenbildung und Verspritzen werden die Lösungen vorsichtig bei 90 °C bis zur Trockne eingedampft.

5.24 Die Uranfraktionen werden von den Heizplatten genommen; es werden 0,25 ml konzentrierte Salpetersäure (4.1) zugegeben und die Lösungen erneut entsprechend 5.23 bis zur Trockne eingedampft. Dieser Schritt wird einmal wiederholt.

5.25 Nach dem Herunterkühlen auf Raumtemperatur werden die PTFE-Flaschen mit den Uranfraktionen verschlossen und der Massenspektrometrie unterzogen. Unmittelbar vor Aufbringen der Lösungen auf die Filamente des Massenspektrometers löst der Bediener des Massenspektrometers die Rückstände erneut in einer geringen Menge (2 µl und weniger) Salpetersäurelösung, 3 mol · l⁻¹. Für das erneute Lösen wird die Anwendung eines Mikroskops empfohlen.