

---

---

**Dosage de l'uranium dans les solutions de  
dissolution des usines de retraitement —  
Méthode par chromatographie en phase  
liquide**

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

*Determination of uranium in reprocessing plant dissolver solution — Liquid chromatography method*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/65efec30-07cc-472d-a378-0a87ae6be488/iso-10981-1993>



## 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 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.

La Norme internationale ISO 10981 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 85, *Énergie nucléaire*, sous-comité SC 5, *Technologie du combustible nucléaire*.

Les annexes A et B de la présente Norme internationale sont données uniquement à titre d'information.

© ISO 1993

Droits de reproduction réservés. 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'éditeur.

Organisation internationale de normalisation  
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

# Dosage de l'uranium dans les solutions de dissolution des usines de retraitement — Méthode par chromatographie en phase liquide

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode d'analyse qui permet de déterminer la concentration de l'uranium entre 0,1 g/l et 500 g/l dans les solutions nitriques d'entrée des usines de retraitement des combustibles irradiés provenant des réacteurs à eau légère, des réacteurs de type graphite-gaz et des réacteurs rapides. Elle décrit comment l'interférence éventuelle due aux ions nitrite et au plutonium est contournée. Les autres constituants présents normalement dans les solutions de combustibles n'interfèrent pas.

La méthode est applicable au contrôle de marche des usines, non à des fins de bilan.

## 2 Principe

**2.1** L'échantillon est dilué dans une solution aqueuse d'acide ascorbique, de manière à amener l'acidité libre de la solution nitrique injectée dans le chromatographe, en dessous de 0,1 mol/l en  $\text{HNO}_3$ .

**NOTE 1** La colonne est détruite si le pH de la solution en contact avec la phase stationnaire est soit inférieur à 1, soit supérieur à 9. Afin d'éviter une hydrolyse du plutonium, le pH de la solution doit être inférieur à 3. La procédure décrite impose une dilution de l'échantillon toujours suffisante pour maintenir le pH entre 1 et 3.

Une dilution à 1:50 est normalement appropriée pour des échantillons de solutions de dissolution de combustibles irradiés provenant des réacteurs à eau légère. La masse d'uranium injectée dans la colonne chromatographique est alors comprise entre  $2 \times 10^{-3}$  µg et 10 µg.

**2.2** Une chromatographie de partage de paires d'ions est réalisée sur une colonne de silice greffée remplie de phase stationnaire de type C1 et dont la granulométrie est égale à 5 mm.

**NOTE 2** Différents types de colonnes peuvent être utilisés, avec des greffons hydrocarbonés allant de  $-\text{CH}_3$  à  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ . Les conditions opératoires reportées dans la présente Norme internationale ont été optimisées pour des colonnes de type C1 ou C2.

**2.3** L'élution de l'uranium est détectée par spectrophotométrie UV à une longueur d'onde,  $\lambda$ , de 254 nm.

**2.4** On mesure la surface du pic par intégration et le résultat est obtenu par comparaison avec un étalonnage effectué dans les mêmes conditions.

## 3 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de pureté analytique reconnue.

Toutes les solutions aqueuses doivent être préparées avec de l'eau déminéralisée ayant une résistivité électrique supérieure à 10  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ .

**3.1 Acétonitrile** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), pour chromatographie.

**3.2 Bromure de cétyle-triméthyl-ammonium** [ $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ ].

**3.3 Hydrogénosulfate de sodium** ( $\text{NaHSO}_4$ ).

**3.4 Sulfate d'ammonium** ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ).

**3.5 Acide ascorbique** ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), solution ( $c = 5 \times 10^{-2}$  mol/l).

**3.6 Phase mobile**, solution contenant  $5 \times 10^{-3}$  mol/l de bromure de cétyle-triméthyl-ammonium (3.2),  $2 \times 10^{-2}$  mol/l d'hydrogénosulfate de sodium (3.3) et 0,18 mol/l de sulfate d'ammonium (3.4) dans un mélange d'acétonitrile (3.1) [25% (V/V)] et d'eau [75% (V/V)]; dégazer avant emploi.

**3.7 Solutions de référence d'uranium**, à des concentrations aussi voisines que possible des échantillons à analyser, contenant entre 50 g/l et 450 g/l d'uranium et préparées à partir de matériaux certifiés de référence.

## 4 Appareillage

Matériel courant de laboratoire de haute activité et effectuant des analyses sur solutions contenant de l'uranium, du plutonium et des produits de fission, et

**4.1 Filtres en polytétrafluoroéthylène (PTFE)**, de porosité 0,22  $\mu\text{m}$ .

**4.2 Ensemble chromatographique**, (voir figure 1) comprenant

- une pompe pour chromatographie haute pression,
- une vanne d'injection quatre voies, munie d'une boucle interne de 1  $\mu\text{l}$ ,
- une colonne chromatographique de longueur 13 cm et de diamètre intérieur 4,6 mm,
- un détecteur spectrophotométrique fonctionnant à une longueur d'onde,  $\lambda$ , de 254 nm,
- un intégrateur calculeur automatique,
- un système pour le transfert des échantillons préparés vers la vanne d'injection du chromatographe.

## 5 Mode opératoire

### 5.1 Étalonage

**5.1.1** Utiliser au moins deux solutions de référence d'uranium (3.7) à des concentrations encadrant celles des échantillons à analyser.

**5.1.2** Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire 2 ml de la solution de référence d'uranium.

NOTE 3 Avec un dilueur automatique, le volume de l'échantillon et par conséquent celui des effluents analytiques, peuvent être réduits (par exemple, 0,5 ml dans 25 ml).

**5.1.3** Compléter le volume à 100 ml avec de l'acide ascorbique (3.5) et homogénéiser.

**5.1.4** Injecter dans la boucle d'échantillonnage, 1  $\mu\text{l}$  de la solution de référence diluée.

**5.1.5** Effectuer la chromatographie sur la colonne avec la phase mobile (3.6) à un débit de 1 ml/min. Le temps de rétention de l'uranium est de l'ordre de 5 min. L'élution est complète après 8 min.

**5.1.6** Mesurer les surfaces des pics à l'aide de l'intégrateur.

**5.1.7** Après chaque analyse, rincer la ligne d'aspiration avec une solution d'acide nitrique (0,1 mol/l par exemple), afin d'éviter une contamination ou une cristallisation par suite de l'évaporation de l'échantillon précédent.

**5.1.8** Reprendre 5.1.2 à 5.1.7 avec l'autre (les autres) solution(s) de référence.

## 5.2 Analyse des échantillons

### 5.2.1 Traitement de l'échantillon

Filtrer l'échantillon au moyen d'un filtre en PTFE (4.1), puis prélever une aliquote de 2 ml de cette solution dans une fiole jaugée de 100 ml. Compléter à 100 ml avec de la solution d'acide ascorbique (3.5) ou de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

### 5.2.2 Mesure chromatographique

Injecter 1  $\mu\text{l}$  de la solution diluée dans la boucle d'échantillonnage, puis procéder aux opérations 5.1.5 à 5.1.7.

## 6 Expression des résultats

Calculer la concentration en uranium à partir de la mesure de la surface du pic, en utilisant une interpolation linéaire. Le domaine de concentration englobant les deux solutions de référence et les échantillons à analyser ne doit pas dépasser 5 % de la concentration moyenne des solutions de référence.

## 7 Fidélité et exactitude

Les estimations suivantes des performances du mode opératoire sont fondées sur une évaluation statistique de résultats d'analyses faites en double sur environ 200 cuves de solutions de dissolution de combustibles irradiés provenant de réacteurs à eau légère ayant un taux d'irradiation allant de 20 000 MWj/t à 35 000 MWj/t, et sur 45 cuves de solutions de dissolution de combustibles irradiés provenant de réacteurs de type graphite-gaz ayant un taux d'irradiation de l'ordre de 5 500 MWj/t.

### 7.1 Répétabilité

Le coefficient de variation est de l'ordre de 0,4 % à 0,6 % pour des concentrations en uranium de 200 g/l, lorsque la gamme d'intégration est convenablement choisie. L'utilisation d'un dilueur automatique améliore ce coefficient jusqu'à 0,2 %.

## 7.2 Exactitude

La moyenne des résultats obtenus par cette méthode sur deux mesures diffère de  $-0,1\%$  à  $+0,4\%$  de la moyenne des résultats obtenus sur deux mesures par spectrométrie de masse par double dilution isotopique (voir ISO 8299).

Le coefficient de variation de l'erreur systématique est de l'ordre de  $0,4\%$  ou moins.

## 8 Interférences

### 8.1 Plutonium

Le plutonium (III) n'interfère pas. Le plutonium (IV) et (VI) peut donner des déformations du pic d'uranium lorsque le rapport U/Pu est inférieur à 100. Aussi utilise-t-on la solution d'acide ascorbique (3.5), mise en œuvre lors de la dilution (étapes 5.1.3 et 5.2.1) pour réduire le plutonium à la valence III.

### 8.2 Produits de fission et autres éléments

Les éléments donnés au tableau 1, qui sont présents dans un concentrat de produits de fission, n'affectent pas la ligne de base dans la région du chromatogramme qui concerne l'analyse, lorsque leurs concentrations sont inférieures à celles données.

Tableau 1

Élément	Concentration g/l	Élément	Concentration g/l
B	0,1	Ba	0,7
P	0,1	Mo	1,9
Na	22	Ce	0,2
Mg	5	Rh	0,3
Ca	0,1	Zr	4
Fe	10,2	La	1
Cr	0,1	Sr	0,1
Ni	2,2	Pr	1,1
Mn	10,5	Nd	1,7
Cu	0,2	Ru	0,3
Al	40	Gd	0,1

### 8.3 Anions nitrite

Les anions nitrite interfèrent s'ils sont présents. Dans ce cas on doit utiliser la solution d'acide ascorbique (3.5) pour l'étape de dilution en 5.1.3 et 5.2.1, afin de réduire les ions nitrite.

ISO 10981:1993

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/65efec30-07cc-472d-a378-0a87ae6be488/iso-10981-1993>

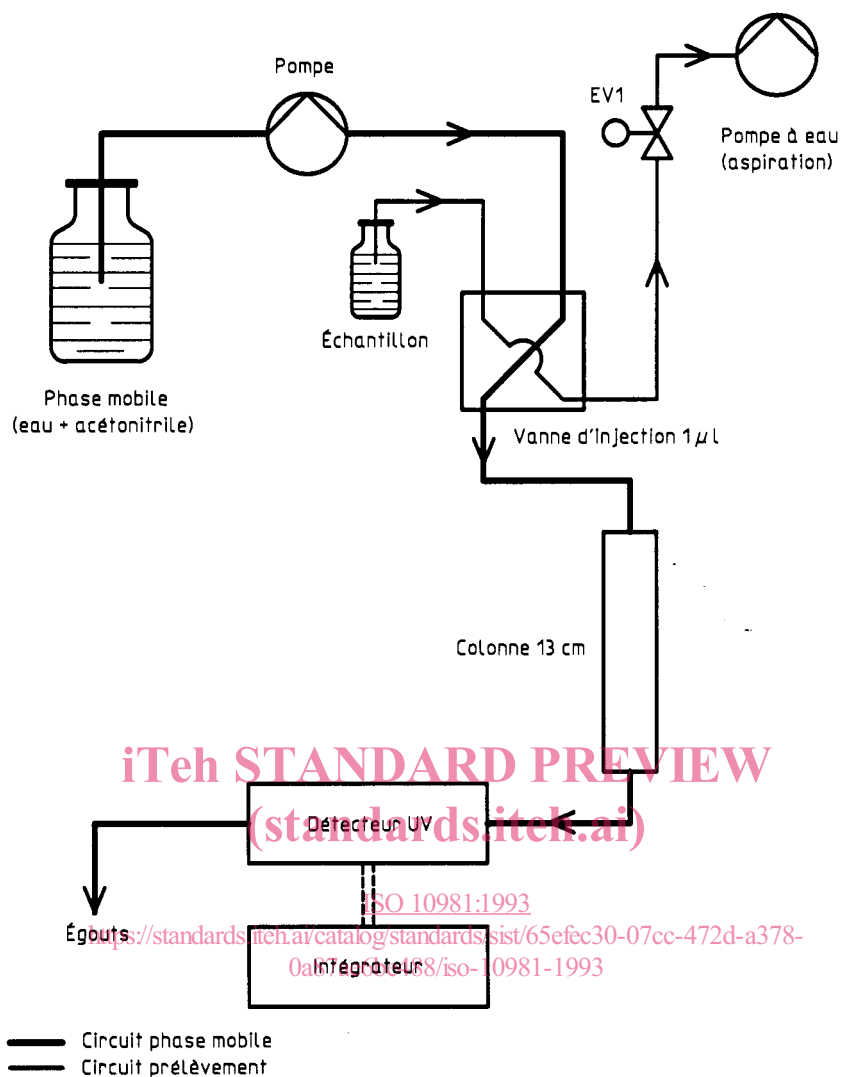


Figure 1 — Schéma de principe d'un ensemble chromatographique

## Annexe A (informative)

### Exemple de sortie d'ordinateur à partir de progiciel de chromatographie

La figure A.1 montre un exemple de dosage d'uranium utilisant un progiciel de chromatographie.

```

OPERATEUR           =5
CONCENTRATION       =251.7 G/L
DILUTION            =50
SENSIBILITE DETECTEUR =0.1
    
```

C-R4A CHROMATOPAC CH=1 REPORT No.=121 CHROMATOGRAM=P:E98012.C03 92/04/12 14:52:



**\*\* CALCULATION REPORT \*\***

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	2.921	1599	98				
	2	4.614	193039	7093		1	133.6107	U
TOTAL			194639	7192			133.6107	

**\*\* ANALYSIS FILE \*\* N:@FILEC**

**PROCESSING PARAMETERS**

WIDTH (sec)	20	SLOPE (uV/min)	44.75
DRIFT (uV/min)	100	MIN.AREA (Count)	500
T.DBL (min)	0	STOP.TM (min)	8
ATTEN (2^X mV)	3	SPEED (mm/min)	5
METHOD (0~8)	4	W/B (0:WINDOW 1:BAND)	0
WINDOW (%)	20	SPL.WT	100
IS.WT	1	CALIB POINTS (1~8)	1

**IDENTIFICATION TABLE**

IDNO	Name	Time	Band	Conc	Factor(1)	Factor(2)
1	U	4.57		251.7	0.000692143	

**Figure A.1**

**Annexe B**  
(informative)

**Bibliographie**

- [1] ISO 8299:1993, *Détermination de la teneur isotopique et chimique en uranium et plutonium d'une solution d'acide nitrique — Méthode par spectrométrie de masse.*
- [2] MULLER, J.P., COJEAN, J. et DELOGE, A. Détermination de l'uranium dans les solutions de retraitement des combustibles irradiés par chromatographie en phase liquide. *Analysis*, 1987, Vol. 15(5), pp. 209-216.

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

[ISO 10981:1993](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/65efec30-07cc-472d-a378-0a87ae6be488/iso-10981-1993)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/65efec30-07cc-472d-a378-0a87ae6be488/iso-10981-1993>



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

ISO 10981:1993

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/65efec30-07cc-472d-a378-0a87ae6be488/iso-10981-1993>