

---

---

**Dosage simultané de l'uranium et du  
plutonium dans les solutions de  
dissolution des usines de retraitement —  
Méthode combinée de spectrométrie  
d'absorptiométrie K et de fluorescence X**

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
*Simultaneous determination of uranium and plutonium in dissolver  
solutions from reprocessing plants — Combined method using  
K-absorption edge and X-ray fluorescence spectrometry*

ISO 13464:1998

<https://standards.itih.ai/catalog/standards/sist/a99c487f-9a0f-4b65-9420-b333abd70ab6/iso-13464-1998>



## Sommaire

1 Domaine d'application .....	1
2 Principe .....	1
3 Appareillage .....	1
4 Mode opératoire .....	6
5 Mode de calcul .....	6
6 Etalonnage.....	9
7 Facteur de correction d'erreur.....	11
8 Incertitudes de mesure.....	12
Annexe A (informative) Bibliographie .....	14

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

[ISO 13464:1998](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a99c487f-9a0f-4b65-9420-b333abd70ab6/iso-13464-1998)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a99c487f-9a0f-4b65-9420-b333abd70ab6/iso-13464-1998>

© ISO 1998

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, 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  
Internet central@iso.ch  
X.400 c=ch; a=400net; p=iso; o=isocs; s=central

Imprimé en Suisse

## 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 13464 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 85, *Énergie nucléaire*, sous-comité SC 5, *Technologie du combustible nucléaire*.

L'annexe A de la présente Norme internationale est donnée uniquement à titre d'information.

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

ISO 13464:1998

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a99c487f-9a0f-4b65-9420-b333abd70ab6/iso-13464-1998>

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

ISO 13464:1998

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a99c487f-9a0f-4b65-9420-b333abd70ab6/iso-13464-1998>

# Dosage simultané de l'uranium et du plutonium dans les solutions de dissolution des usines de retraitement — Méthode combinée de spectrométrie d'absorptiométrie K et de fluorescence X

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode non destructive qui permet de déterminer simultanément la concentration de l'uranium et du plutonium dans les solutions nitriques d'entrée des usines de retraitement des combustibles irradiés. La méthode est directement applicable, sans interférences, à la solution de dissolution d'origine qui contient normalement entre  $150 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  et  $300 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  d'uranium et entre  $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  et  $2,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  de plutonium, en présence de produits de fission dont l'activité peut atteindre  $10 \text{ TBq}\cdot\text{l}^{-1}$ .

## 2 Principe

Une prise d'échantillon de 3 ml à 5 ml de solution de dissolution est irradiée par un rayonnement X convenablement filtré, généré par un tube à rayons X. L'énergie du continuum doit aller jusqu'à 150 keV au moins, avec un maximum de distribution des intensités autour de 100 keV.

L'atténuation du faisceau de rayons X fortement collimaté et traversant la solution dans la cellule de mesure sur une distance parfaitement définie, est mesurée au moyen d'un détecteur Germanium hyper pur (HPGe) en dessous et au-dessus de l'énergie de la raie d'absorption K de l'uranium ( $E_K = 115,6 \text{ keV}$ ). La méthode d'absorptiométrie gamma permet de déterminer la concentration de l'uranium à partir du décrochement de la courbe d'atténuation photonique au niveau du seuil d'énergie d'absorption K.

Simultanément, un deuxième détecteur HPGe ayant un angle d'ouverture permettant de scruter une plus grande partie de l'échantillon, mesure le rapport des intensités des raies de fluorescence X  $K\alpha_1$  de l'uranium et du plutonium. Cette mesure de fluorescence X permet la détermination du rapport des éléments U et Pu. La concentration du plutonium est calculée à partir des valeurs mesurées de la concentration d'uranium et du rapport U/Pu. L'avantage de cette méthode de fluorescence X réside dans le fait qu'elle est entièrement basée sur des mesures de rapports d'intensité. Des détails complémentaires relatifs au principe de la mesure peuvent être trouvés dans la référence [1].

## 3 Appareillage

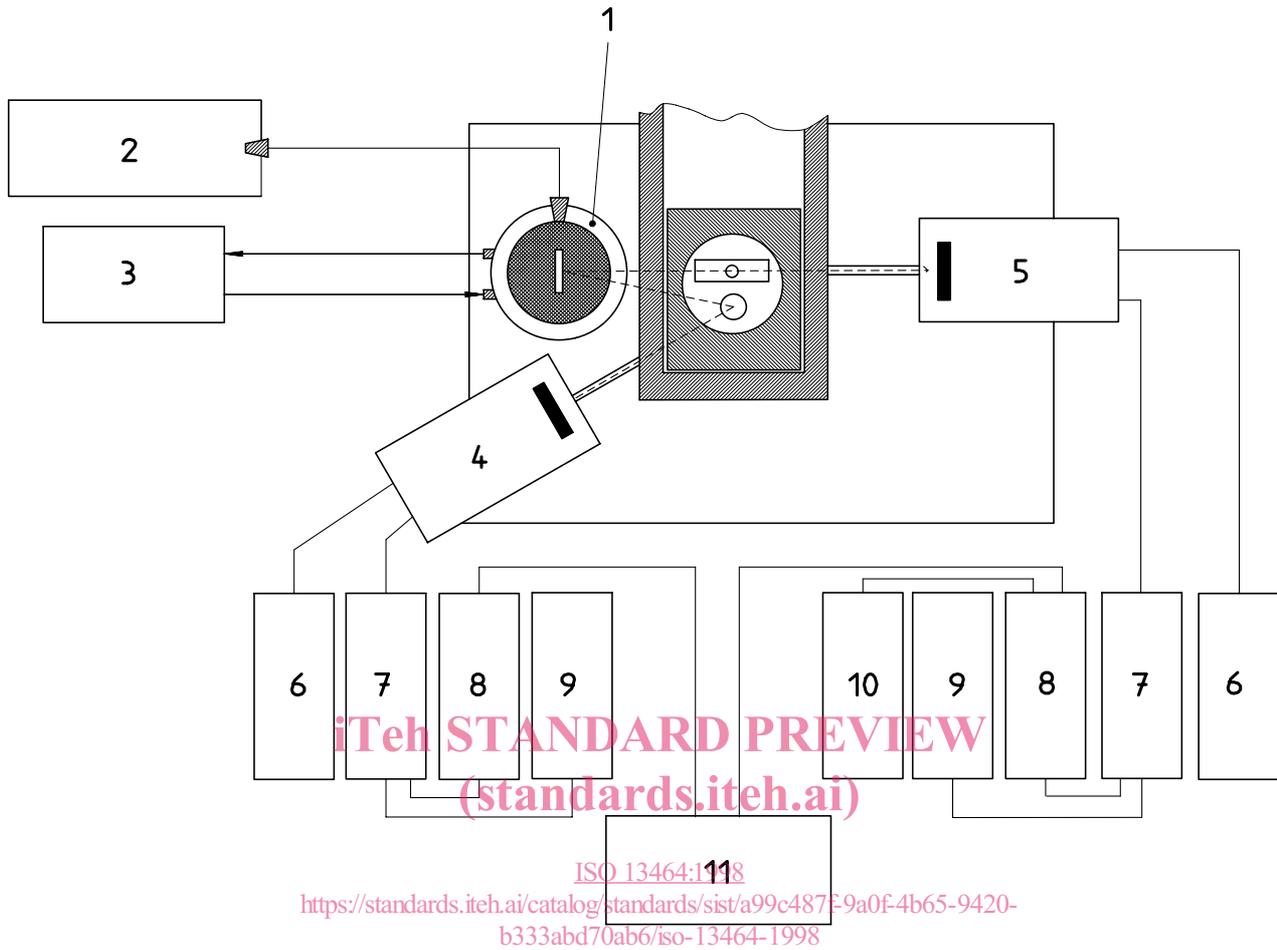
### 3.1 Composants

**3.1.1 Installation standard de spectrométrie gamma haute résolution**, comprenant deux détecteurs germanium hyper pur (un détecteur pour la mesure d'absorptiométrie X et un détecteur pour la mesure de fluorescence), une électronique associée permettant le comptage d'impulsions rapides et un analyseur multicanaux piloté par ordinateur pour l'acquisition et l'exploitation des spectres.

**3.1.2 Appareillage de rayons X**, composé d'un tube à rayons X, d'un générateur de haute tension, d'un pupitre de commande et d'un circuit de refroidissement.

**3.1.3 Partie mécanique**, comprenant les collimateurs de faisceaux, le blindage, le système de réglage du tube à rayons X ainsi qu'un système permettant le transfert de l'échantillon dans la position de mesure.

Un schéma de l'installation de l'appareillage est présenté à la figure 1.



**Légende:**

- |   |                            |    |                                    |
|---|----------------------------|----|------------------------------------|
| 1 | Tube à rayons X            | 7  | Amplificateur                      |
| 2 | Générateur H.T.            | 8  | Codeur                             |
| 3 | Système de refroidissement | 9  | Ictomètre                          |
| 4 | Détecteur HPGe XRF         | 10 | Stabilisateur                      |
| 5 | Détecteur HPGe K-edge      | 11 | Analyseur multicanaux programmable |
| 6 | H.T.                       |    |                                    |

**Figure 1 — Schéma d'installation de l'appareillage**

Le montage géométrique (voir figure 2) doit remplir trois conditions fondamentales:

- a) la distance  $D$  entre le tube à rayons X et l'échantillon doit être aussi petite que possible techniquement ( $D \approx 6.5$  cm) de manière à obtenir le flux de rayons X le plus intense possible au niveau de l'échantillon (flux intégré du rayonnement X, pour les énergies de 115 keV à 150 keV, voisin à  $5 \times 10^{10}$  photons·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>);
- b) l'angle  $\theta$  entre le faisceau de rayons X primaire et l'axe du collimateur dirigé vers le détecteur de fluorescence X, doit être supérieur ou égal à 150°, afin de faire passer le rayonnement de diffusion inélastique hors du domaine d'énergie utilisé pour l'analyse;
- c) l'angle solide sous-tendu par le collimateur entre l'échantillon et le détecteur K-edge doit être limité à des valeurs de  $\Omega \leq 10^{-4}$  sr de manière à minimiser la dispersion inélastique vers le détecteur.

Le transfert de l'échantillon dans le spectromètre peut se faire, soit horizontalement au moyen d'un convoyeur adéquat relié à une enceinte blindée comme indiqué sur la figure 2, soit verticalement par un système de transport pneumatique.

L'épaisseur du matériau de l'enceinte du système de transport de l'échantillon dans la zone des faisceaux de rayons X incident et émergent doit être adaptée de façon appropriée de manière à assurer un signal optimal pour la mesure XRF. Pour une enceinte en inox, l'épaisseur de la fenêtre,  $d$ , doit être réduite à 0,05 cm environ. Si l'on utilise l'aluminium, une épaisseur de fenêtre,  $d$ , allant jusqu'à 0,4 cm est acceptable.

### 3.3 Spécifications

#### 3.3.1 Générateur de rayons X

Générateur de rayons X d'une puissance de 3 kW fournissant au maximum 160 kV/19 mA et de préférence équipé d'un tube à rayons X en métal-céramique; le diamètre du tube doit être le plus faible possible ( $\leq 5$  cm) au niveau de la fenêtre d'irradiation, de manière à minimiser la distance entre l'échantillon et le point de focalisation, ce qui permet de réduire les interférences dues aux produits de fission. Stabilité de la haute tension  $\leq 0,1$  %. Haute tension et courant du tube réglables en continu. Le débit de l'eau de refroidissement doit être au minimum de 4 l·min<sup>-1</sup>.

#### 3.3.2 Détecteurs

Détecteurs HPGe intrinsèques munis de cryostats à canne horizontale. Surface utile du cristal de 100 mm<sup>2</sup> à 200 mm<sup>2</sup>, épaisseur du cristal de 10 mm à 13 mm. Détecteur couplé à un préamplificateur à contre-réaction ayant un débit limite de l'ordre de 20 GeV/s. Résolution en énergie  $\leq 0,6$  keV FWHM à 122 keV pour un taux de comptage de  $5 \times 10^4$  coups par seconde.

#### 3.3.3 Chaîne de traitement des impulsions ISO 13464:1998

Système de traitement rapide des impulsions avec un temps de codage d'environ 5  $\mu$ s, assurant un taux de comptage en sortie d'au moins 60 % pour un taux de comptage en entrée de l'ordre de  $5 \times 10^4$  coups par seconde.

Processeur d'impulsion équipé d'un circuit de réjection des empilements.

Les amplificateurs conventionnels munis de filtres de mise en forme gaussienne devront être utilisés avec une constante de mise en forme de 1  $\mu$ s.

NOTE — Dans le but de simplifier le dépouillement des spectres, il est recommandé d'inclure un stabilisateur digital dans la chaîne de mesure K-edge pour stabiliser simultanément le zéro et le gain du codeur. Les raies de référence pour le stabilisateur peuvent être générées par une source radioactive adéquate telle que le <sup>109</sup>Cd ( $E = 22$  keV et 88 keV). Une source d'activité comprise entre 0,5 MBq et 1 MBq est suffisante si elle est montée près du détecteur K-edge.

#### 3.3.4 Système d'acquisition des données

Analyseur multicanaux programmable à haute performance muni de deux voies d'entrée indépendantes avec accès direct à la mémoire pour les données numériques (taille de la mémoire  $\geq 16$  MB).

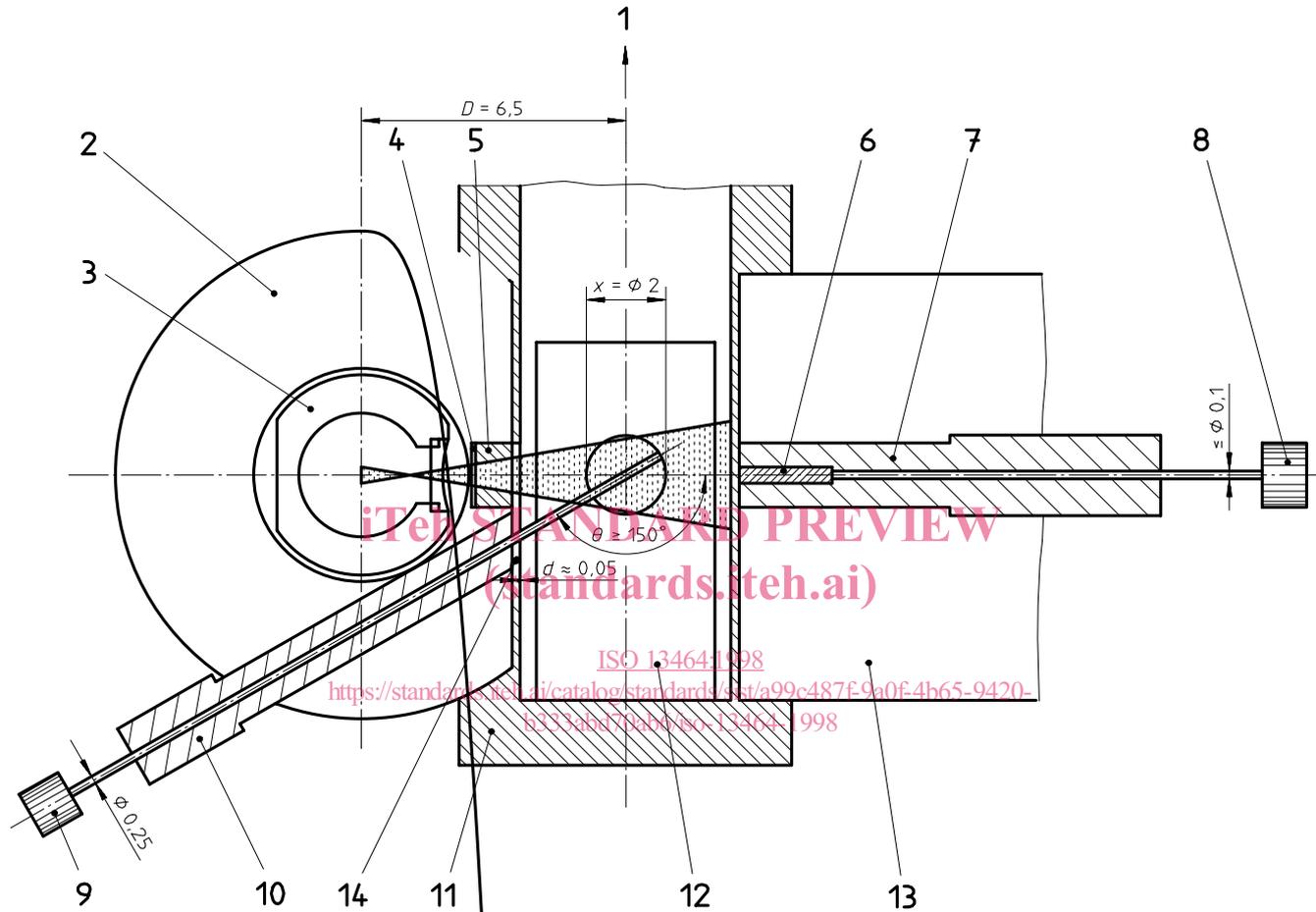
#### 3.3.5 Cellule de mesure

Le conteneur de mesure pour l'échantillon peut être cylindrique (cruchon) ou parallélépipédique (cellule). Le diamètre intérieur optimal ou la longueur optimale de la cellule de mesure sont compris entre 1,5 cm et 2,5 cm. L'épaisseur du conteneur sera aussi faible que possible au point d'impact du faisceau de rayons X de manière à minimiser l'intensité du rayonnement diffusé pour la mesure de fluorescence X. La verticalité de l'échantillon et le niveau de remplissage de la cuvette doivent être tels que le faisceau de rayons X passe à au moins 0,5 cm du fond de la cuvette et à 0,5 cm de la surface du liquide.

La mesure K-edge dépend de manière critique de la longueur du trajet optique parcouru par le faisceau de rayons X dans la solution. Ce paramètre géométrique doit être contrôlé avec soin, car l'incertitude dont il est affecté se

répercute directement sur la mesure. La cuvette idéale est la cellule en verre pour spectrométrie dont la longueur est parfaitement connue. Dans le cas des conteneurs cylindriques, les tolérances sur l'épaisseur des parois doivent être limitées si on veut atteindre un certain degré de précision lors de la mesure (voir figure 3 à titre indicatif). De plus, les conteneurs cylindriques (cruchons) doivent avoir une section parfaitement circulaire de façon à rendre le résultat de la mesure indépendant de la position de l'échantillon dans le plan azimutal.

Dimensions en centimètres



**Légende:**

- |   |                              |    |  |
|---|------------------------------|----|--|
| 1 | Accès à l'enceinte blindée   | 8  | Détecteur HPGe pour KED  |
| 2 | Blindage                     | 9  | Détecteur HPGe pour XRF  |
| 3 | Tube de rayons X, $\leq 5$   | 10 | Collimateur (W) $L \geq 10$  |
| 4 | Filtre (Cd), $d \approx 0,1$ | 11 | Enceinte du système de transport d'échantillon   |
| 5 | Collimateur (W)              | 12 | Convoyeur d'échantillon  |
| 6 | Filtre (Fe), $d \approx 2$   | 13 | Blindage   |
| 7 | Collimateur (W) $L \geq 10$  | 14 | Fenêtre de l'enceinte du système de transport d'échantillon pour les mesures XRF $d \approx 0,05$ (inox) ou $d \leq 0,4$ (aluminium) |

**Figure 2 — Arrangement géométrique**

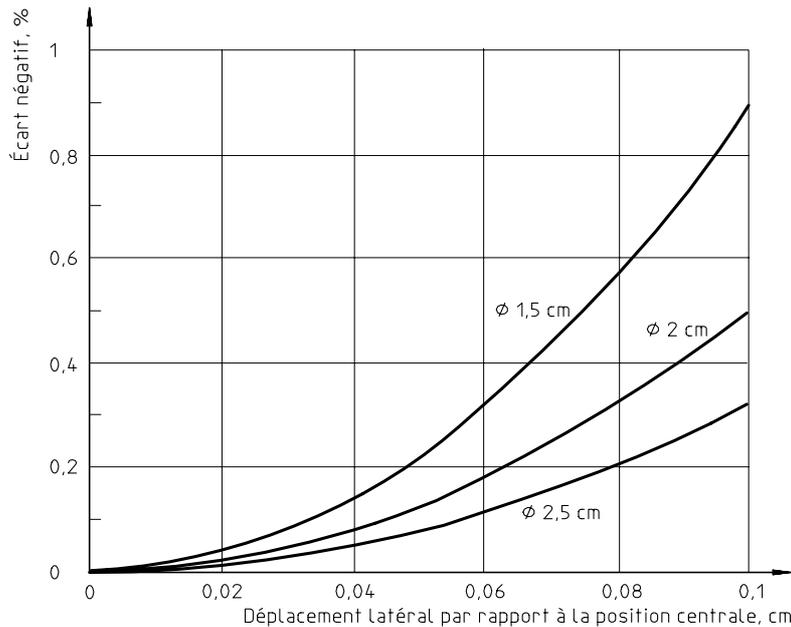


Figure 3 — Influence du positionnement latéral sur la mesure K-edge pour une cellule de mesure cylindrique de diamètre intérieur  $\varnothing_i$

### 3.3.6 Collimateurs et filtres

Les collimateurs doivent être en métal de forte densité (tungstène par exemple). L'ouverture du collimateur primaire le plus proche du tube à rayons X doit permettre l'irradiation de la totalité de la fraction de solution vue par le détecteur XRF (voir figure 2). On utilisera un filtre d'environ 0,1 cm de cadmium (ou matériau équivalent) de manière à réduire l'intensité des rayons X de basses énergies.

Pour les collimateurs situés en face des deux détecteurs, on choisira une longueur  $L \geq 10$  cm afin d'assurer un blindage suffisant compte tenu de l'activité  $\beta, \gamma$  de la solution à analyser. La condition  $\Omega \leq 10^{-4}$  sr pour le collimateur du détecteur K-edge sera remplie si le diamètre du trou est  $\leq 0,1$  cm.

Ajuster la longueur du filtre de faisceau dans le collimateur du détecteur K-edge ( $\approx 2$  cm d'acier Inox ou équivalent, voir figure 2) de manière à obtenir avec une solution contenant environ 250 g/l d'uranium, un taux de comptage d'environ  $2 \times 10^4$  coups par seconde dans le détecteur, dans les conditions nominales de fonctionnement du tube à rayons X (150 kV/15 mA).

Régler dans les mêmes conditions le diamètre du collimateur pour le détecteur XRF de manière à obtenir un taux de comptage d'environ  $3,5 \times 10^4$  à  $4 \times 10^4$  coups par seconde dans le détecteur. 0,25 cm est une valeur caractéristique pour le diamètre du trou du collimateur.

## 3.4 Réglage de l'appareillage

Accumuler les spectres d'absorption K et de fluorescence X (capacité 2 K par canal);

Régler le gain des amplificateurs de manière à couvrir les domaines d'énergie de 0 à 170 keV pour chaque spectre, ce qui correspond à un gain de conversion d'environ 80 eV à 85 eV par canal;

Régler la position verticale du tube à rayons X jusqu'à obtenir un taux de comptage maximal dans le détecteur K-edge;

Mettre en marche le tube à rayons X avec une tension de 150 kV et régler le courant du tube à environ 15 mA.

La valeur réelle de la haute tension générée par le tube à rayons X n'a pas besoin d'être rigoureusement égale à 150 kV. Des écarts de 2 kV par rapport à cette valeur sont acceptables. Cependant, une fois cette valeur de tension affichée, celle-ci doit rester constante à 0,1 % près. La valeur de la haute tension peut être contrôlée à partir de l'énergie maximale du continuum de rayons X mesurée avec le détecteur K-edge. De petites fluctuations du courant du tube n'affectent pas la mesure, car les deux méthodes, la spectrométrie d'absorption K et la fluorescence X, sont basées sur des mesures de rapport d'intensité.

## 4 Mode opératoire

Effectuer un étalonnage initial de l'appareillage comme indiqué à l'article 6.

Transférer au moyen du système retenu, la cellule de mesure renfermant la solution à analyser dans la position de mesure (voir 3.3.5).

Mise sous tension du tube à rayons X aux conditions présélectionnées (150 kV/10 mA à 15 mA).

Lancer l'acquisition simultanée des spectres K-edge et XRF. S'assurer que le stabilisateur digital de la voie de mesure K-edge régle correctement par rapport aux canaux de référence présélectionnés.

Choisir un temps de comptage en fonction de la précision souhaitée pour la reproductibilité. Pour des solutions représentatives des jus de dissolution (250 g·l<sup>-1</sup> en uranium et 2 g·l<sup>-1</sup> en plutonium), les écarts-types escomptés ( $s$ ) des résultats d'une série de mesures, pour un temps de comptage réel  $t$  (en seconde), sont données par les formules suivantes:

$$s (\%) \approx 0,25 \sqrt{\frac{1000}{t}} \text{ pour la concentration d'uranium mesurée par K-edge, et}$$

$$s (\%) \approx 0,8 \sqrt{\frac{1000}{t}} \text{ pour le rapport U/Pu mesuré par XRF}$$

A la fin de l'acquisition, lancer le programme d'analyse des spectres (voir article 5) pour calculer les concentrations en uranium et en plutonium.

## 5 Mode de calcul

### 5.1 Densitométrie K-edge

#### 5.1.1 Dépouillement des spectres

A partir des mesures sur l'échantillon, déterminer la transmission des photons avant et après la discontinuité d'absorption de l'uranium, aux énergies  $E_- \approx E_K - 4 \text{ FWHM}$  et  $E_+ \approx E_K + 3 \text{ FWHM}$  ( $E_K$  est l'énergie de discontinuité d'absorption, FWHM est la résolution en énergie du détecteur mesurée à 122 keV).

Déterminer la transmission comme le rapport du nombre de coups, corrigé du bruit de fond, accumulés pour des énergies identiques au niveau du spectre K-edge de l'échantillon et du spectre de référence d'une solution nitrique. Estimer le bruit de fond dans les deux spectres à partir d'une courbe de transition calculée et lissée entre les niveaux du bruit de fond au début et à la fin du continuum X, comme cela est indiqué sur la figure 4.

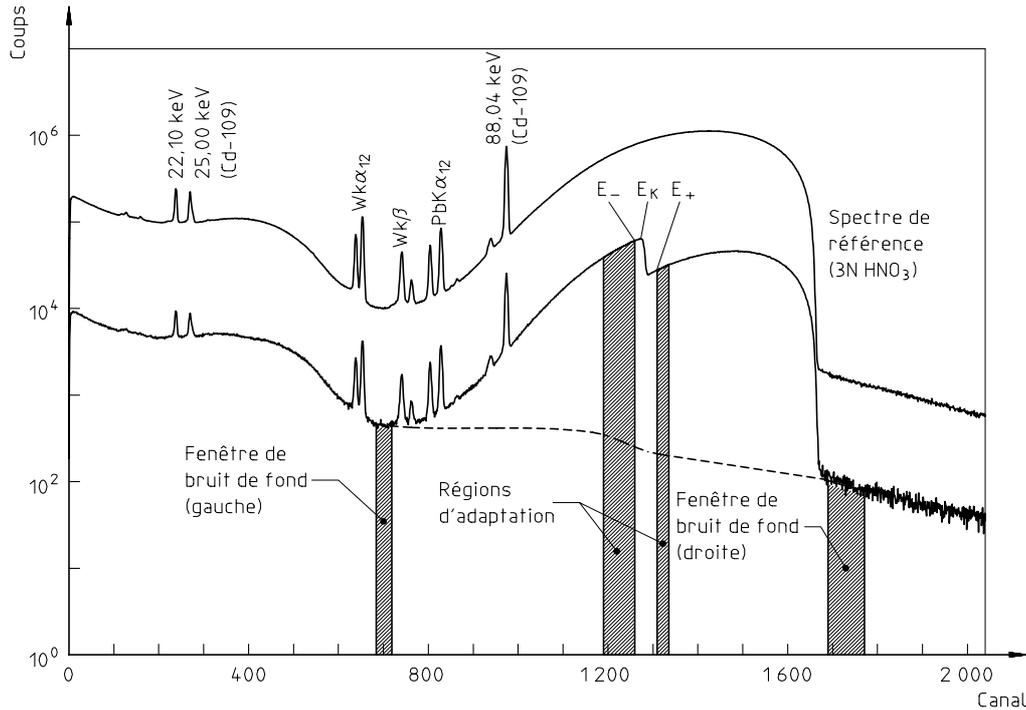


Figure 4 — Spectres caractéristiques d'une solution nitrique pure (en haut) et d'une solution de dissolution (en bas)

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

$T(E_-)$  et  $T(E_+)$  est basée sur un ajustement par la méthode des moindres carrés de la forme  $\ln \ln 1/T(E)$  en fonction de  $\ln E$ , dans les intervalles couvrant une zone d'énergie de 5 keV à 6 keV de part et d'autre de la discontinuité K, avec des limites pour les fenêtres proches du saut fixées à des énergies  $E_-$  et  $E_+$  (voir figure 4). La région d'intérêt au-delà de la discontinuité ne doit pas contenir le saut de discontinuité du plutonium à 121,8 keV. Cette méthode d'analyse permet également de définir le changement de transmission au niveau du saut K-edge directement à l'énergie de la discontinuité d'absorption  $E_K$ , par extrapolation linéaire de part et d'autre du saut.

### 5.1.2 Expression des résultats

Calculer la concentration de l'uranium à partir de l'équation suivante:

$$[U] = \frac{1}{\Delta\mu \cdot x} \cdot \frac{A(S)}{A(R)} \cdot \ln \frac{T(E_-)}{T(E_+)} \cdot 1000$$

où

[U] est la concentration de l'uranium en  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ;

$x$  est le parcours optique de la cellule de mesure en cm;

$\Delta\mu$  est la différence  $\mu(E_+) - \mu(E_-)$  des coefficients d'absorption massique de l'uranium (en  $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) aux énergies respectives (à déterminer lors de la calibration);

$A$  est la masse atomique de l'uranium dans l'échantillon (S) et dans les solutions de référence (R) utilisées pour la calibration;

$T$  est la transmission photonique mesurée aux énergies  $E_-$  et  $E_+$ .