

---

---

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

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
*Nuclear fuel technology — Determination of uranium in reprocessing-  
plant dissolver solution — Liquid chromatography method*  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 10981:2004

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f0c82411-5c51-437d-ac0c-4ae555f16699/iso-10981-2004>



**PDF – Exonération de responsabilité**

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

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

[ISO 10981:2004](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f0c82411-5c51-437d-ac0c-4ae555f16699/iso-10981-2004)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f0c82411-5c51-437d-ac0c-4ae555f16699/iso-10981-2004>

© ISO 2004

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'ISO à l'adresse ci-après ou du 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](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</b> <b>Domaine d'application</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Références normatives</b> .....	<b>1</b>
<b>3</b> <b>Principe</b> .....	<b>1</b>
<b>4</b> <b>Réactifs</b> .....	<b>2</b>
<b>5</b> <b>Appareillage</b> .....	<b>2</b>
<b>6</b> <b>Mode opératoire</b> .....	<b>3</b>
<b>7</b> <b>Expression des résultats</b> .....	<b>4</b>
<b>8</b> <b>Fidélité et exactitude</b> .....	<b>4</b>
<b>9</b> <b>Interférences</b> .....	<b>4</b>
<b>Annexe A (informative) Exemple d'impression à partir de progiciel de chromatographie</b> .....	<b>7</b>

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

[ISO 10981:2004](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f0c82411-5c51-437d-ac0c-4ae555f16699/iso-10981-2004)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f0c82411-5c51-437d-ac0c-4ae555f16699/iso-10981-2004>

## 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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. 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.

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.

L'ISO 10981 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 85, *Énergie nucléaire*, sous-comité SC 5, *Technologie du combustible nucléaire*. (standards.iteh.ai)

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 10981:1993), qui a fait l'objet d'une révision technique.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f0c82411-5c51-437d-ac0c-4ae555f16699/iso-10981-2004>

# Technologie du combustible nucléaire — 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 spécifie une méthode d'analyse qui permet de déterminer la concentration de l'uranium entre 0,1 g/l et 400 g/l dans les solutions nitriques 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 combustible n'interfèrent pas.

La méthode est applicable au contrôle de marche des usines et non à des fins comptables.

## 2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application 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 8299:—<sup>1)</sup>, *Technologie du combustible nucléaire — Détermination de la teneur isotopique et des concentrations en matériaux nucléaires de l'uranium et du plutonium dans une solution d'acide nitrique — Spectrométrie de masse à thermoionisation*

## 3 Principe

**3.1** L'échantillon est dilué dans une solution aqueuse d'acide ascorbique, de manière à amener l'acidité libre de la solution nitrique injectée dans la colonne chromatographique, en dessous de 0,1 mol/l en HNO<sub>3</sub> (1 < pH < 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. Avec la procédure décrite dans la présente Norme internationale, l'échantillon est suffisamment dilué dans l'acide ascorbique pour maintenir le pH entre 1 et 3. L'utilisation de la colonne dans cette gamme de pH permet d'obtenir une durée de vie de la colonne d'environ un an.

NOTE 2 Le Pu(IV) est fortement retenu sur la colonne; son élution retardée peut générer des interférences entre des injections successives. L'acide ascorbique réduit le Pu(IV) en Pu(III); cette espèce est rapidement éluée et n'interfère pas.

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 alors injectée dans la colonne chromatographique est comprise entre  $2 \times 10^{-3}$  µg et 10 µg.

**3.2** Une chromatographie de partage de paires d'ions est réalisée sur une colonne de silice greffée remplie de phase stationnaire de type C1 (méthyle) de granulométrie 5 µm.

1) À publier. (Révision de l'ISO 8299:1993)

NOTE Différents types de colonnes avec des greffons hydrocarbonés allant de  $-CH_3$  à  $-C_5H_{11}$  peuvent être utilisés. Les conditions opératoires reportées dans la présente Norme internationale ont été optimisées pour des colonnes de type C1 (méthyle) ou C2 (éthyle).

3.3 L'élution de l'uranium (pic chromatographique) est détectée par spectrophotométrie UV.

Les détecteurs spectrophotométrique à bande passante fixe centrée autour de  $\lambda = 254$  nm sont largement disponibles et faciles à installer en boîte blindée. Avec un spectrophotomètre à bande variable, les mesures peuvent être réalisées dans la gamme de 210 nm à 230 nm avec une plus grande sensibilité. Un détecteur à barrette de diodes UV visible est recommandé pour juger de la forme et de la pureté du pic.

3.4 On mesure la surface du pic chromatographique par intégration et le résultat est obtenu par comparaison avec les mesures d'étalons effectuées dans les mêmes conditions.

## 4 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 M $\Omega$ -cm.

4.1 **Acétonitrile** ( $CH_3CN$ ) pour chromatographie.

4.2 **Bromure de cétyle-triméthyl-ammonium** [ $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ ] ou **hydroxyde de cétyle-triméthyl-ammonium** [ $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NOH$ ].

4.3 **Hydrogénosulfate de sodium** ( $NaHSO_4$ ).

4.4 **Sulfate d'ammonium** [ $(NH_4)_2SO_4$ ]. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f0c82411-5c51-437d-ac0c-4ae555f16699/iso-10981-2004>

4.5 **Acide ascorbique** ( $C_6H_8O_6$ ), solution ( $c = 5 \times 10^{-2}$  mol/l).

NOTE L'acide ascorbique pulvérisé est stable. Les solutions aqueuses s'oxydent facilement par exposition à l'air. La solution est à préparer et à utiliser sans tarder.

4.6 **Acide trifluoroacétique** ( $CF_3CO_2H$ ), pureté > 99 %, solution pour spectrophotométrie.

4.7 **Phase mobile**, solution contenant  $5 \times 10^{-3}$  mol/l de bromure de cétyle-triméthyl-ammonium (4.2);  $2 \times 10^{-2}$  mol/l d'hydrogénosulfate de sodium (4.3) et 0,18 mol/l de sulfate d'ammonium (4.4) dans un mélange d'acétonitrile (4.1) et d'eau (25 % à 75 % en volume); dégazer et ajouter 0,1 % en volume de solution d'acide trifluoroacétique (4.6) avant l'emploi.

4.8 **Solutions de référence d'uranium**, à des concentrations aussi voisines que possible des échantillons à analyser, contenant généralement entre 0,1 g/l et 400 g/l d'uranium et préparées à partir de matériaux de référence certifiés.

## 5 Appareillage

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

5.2 **Filtres en polytétrafluoroéthylène** (PTFE), de porosité 0,22  $\mu$ m.

### 5.3 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 µl;
- une pré-colonne chromatographique de longueur 3 cm et de diamètre intérieur 4,6 mm;
- une colonne chromatographique de longueur 10 cm et de diamètre intérieur 4,6 mm;

NOTE Une pré-colonne évite de changer la totalité de la colonne en cas de bouchage.

- un détecteur spectrophotométrique fonctionnant à une longueur d'onde,  $\lambda$ , de 254 nm;
- un intégrateur/calculateur automatique;
- un système pour le transfert des échantillons préparés vers la vanne d'injection du chromatographe.

## 6 Mode opératoire

### 6.1 Étalonnage

**6.1.1** Utiliser au moins deux solutions de référence d'uranium (4.8) à des concentrations encadrant celles des échantillons à analyser.

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

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

**6.1.3** Compléter le volume à 100 ml avec de l'acide ascorbique (4.5) et homogénéiser.

**6.1.4** Injecter 1 µl de la solution de référence diluée dans la boucle d'échantillonnage.

**6.1.5** Effectuer la chromatographie sur la colonne avec la phase mobile (4.7) 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 environ.

**6.1.6** Déterminer les surfaces des pics à l'aide de l'intégrateur.

**6.1.7** 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 résiduelle ou une cristallisation par suite de l'évaporation de l'échantillon précédent.

**6.1.8** Reprendre 6.1.2 à 6.1.7 avec l'autre (les autres) solution(s) de référence.

### 6.2 Analyse des échantillons

#### 6.2.1 Traitement de l'échantillon

Filtrer l'échantillon au moyen d'un filtre en PTFE (5.2), puis introduire 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 (4.5) et homogénéiser.

#### 6.2.2 Mesure chromatographique

Injecter 1 µl de la solution diluée dans la boucle d'échantillonnage, puis procéder aux opérations 6.1.5 à 6.1.7.

## 7 Expression des résultats

Calculer la concentration en uranium à partir de la mesure de la surface du pic, en utilisant une interpolation linéaire. La concentration basse des solutions de référence ne doit pas être inférieure à 95 % de la concentration haute.

## 8 Fidélité et exactitude

### 8.1 Généralités

Les estimations suivantes des performances du mode opératoire sont fondées sur une évaluation statistique de résultats d'analyses faites en double sur environ 200 charges 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 charges 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.

### 8.2 Répétabilité

Le coefficient de variation (incluant toutes les étapes de l'Article 6) 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 diluteur automatique améliore ce coefficient jusqu'à 0,2 %.

### 8.3 Exactitude

La moyenne des résultats obtenus par cette méthode sur deux mesures diffère de -0,1 % à +0,4 % par rapport à la moyenne des résultats obtenus sur deux mesures par spectrométrie de masse par dilution isotopique (selon l'ISO 8299).

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

Il est recommandé qu'une évaluation des erreurs soit faite par les utilisateurs pour chaque usage particulier.

## 9 Interférences

### 9.1 Plutonium

Le plutonium (III) n'interfère pas. Le plutonium aux valences (IV) et (VI) peut induire des déformations du pic d'uranium lorsque le rapport U/Pu est inférieur à 100. Toutefois, la solution d'acide ascorbique (4.5), utilisée dans les étapes de dilution 6.1.3 et 6.2.1 réduit le plutonium à la valence III à température ambiante. Cette espèce n'interfère pas. Cette procédure convient pour des solutions PUREX âgées de moins d'un mois. Pour des solutions plus vieilles il faut augmenter la quantité d'acide ascorbique.

### 9.2 Produits de fission et autres éléments

Les éléments indiqués dans le Tableau 1, 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 spécifiées.

### 9.3 Anions nitrite

Les ions nitrite interfèrent s'ils sont présents. Cependant la solution d'acide ascorbique (4.5) utilisée pour l'étape de dilution en 6.1.3 et 6.2.1 réduit les ions nitrite pour éviter les interférences.

Tableau 1

Éléments	Concentration g/l	Éléments	Concentration g/l
B	0,1	Ba	0,7
P	0,1	Mo	1,9
Na	22,0	Ce	0,2
Mg	5,0	Rh	0,3
Ca	0,1	Zr	4,0
Fe	10,2	La	1,0
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	40,0	Gd	0,1

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

[ISO 10981:2004](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f0c82411-5c51-437d-ac0c-4ae555f16699/iso-10981-2004)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f0c82411-5c51-437d-ac0c-4ae555f16699/iso-10981-2004>