

---

---

**Détermination de la quantité  
d'uranium dans des échantillons  
du cycle du combustible nucléaire  
par spectrométrie de discontinuité  
d'absorption L**

*Determination of uranium content in samples coming from the  
nuclear fuel cycle by L-absorption edge spectrometry*  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 24459:2021

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/efbb2ec8-668e-45ad-be64-4a29350e71bd/iso-24459-2021>



iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

ISO 24459:2021

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/efbb2ec8-668e-45ad-be64-4a29350e71bd/iso-24459-2021>



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2021

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  
E-mail: [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web: [www.iso.org](http://www.iso.org)

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

Avant-propos .....	iv
<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>Termes et définitions</b> .....	<b>1</b>
<b>4</b> <b>Principe</b> .....	<b>1</b>
<b>5</b> <b>Réactifs et matériaux</b> .....	<b>2</b>
<b>6</b> <b>Appareillage</b> .....	<b>2</b>
<b>7</b> <b>Méthode</b> .....	<b>4</b>
7.1    Vérifications préliminaires .....	4
7.2    Spectre de référence .....	4
7.3    Étalonnage .....	4
7.4    Mesurage des échantillons .....	5
7.5    Évaluation du spectre .....	5
7.5.1    Région d'intérêt .....	5
7.5.2    Lissage (facultatif) .....	6
7.5.3    Soustraction du bruit de fond .....	6
7.5.4    Calcul de la transmission des rayons X .....	6
7.6    Calcul de la concentration en uranium .....	8
7.7    Contrôle qualité .....	8
7.8    Évaluation de l'incertitude .....	9
7.8.1    Incertitude-type du facteur d'étalonnage .....	9
7.8.2    Incertitude-type de la concentration en uranium .....	9
<b>Annexe A</b> (informative) <b>Méthode de calcul des coefficients de correction de la masse atomique et de la température</b> .....	<b>10</b>
<b>Annexe B</b> (informative) <b>Préparation d'un échantillon solide pour le contrôle qualité</b> .....	<b>11</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>13</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.

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 le lien suivant: [www.iso.org/iso/fr/avant-propos](http://www.iso.org/iso/fr/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, *Méthodologie analytique dans le cycle du combustible nucléaire*.

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).

# Détermination de la quantité d'uranium dans des échantillons du cycle du combustible nucléaire par spectrométrie de discontinuité d'absorption L

## 1 Domaine d'application

Le présent document décrit une méthode permettant de déterminer les concentrations en uranium dans des solutions d'acide nitrique ou de TBP-DILUANT (par exemple TBP-kérosène) issues du cycle du combustible nucléaire.

Cette méthode est applicable

- pour le suivi procédé des solutions, exemptes de particules en suspension, qui contiennent entre 10 g/l et 300 g/l d'uranium, et
- pour le contrôle de la matière fissile, analyse de haute précision type garantie, des solutions d'acide nitrique, exemptes de particules en suspension, qui contiennent entre 100 g/l et 220 g/l d'uranium,

dont

- la teneur en impuretés de neptunium et de plutonium dans la solution est inférieure à 1 % de la teneur en uranium,
- la teneur en poisons neutroniques (gadolinium, erbium) est inférieure à 1 % de la teneur en uranium pour assurer l'absence d'interférences significatives au niveau de l'exactitude exigée, à des fins de haute précision.

La méthode s'applique également aux échantillons solides, à condition qu'ils puissent être entièrement dissous dans de l'acide nitrique.

## 2 Références normatives

Le présent document ne contient aucune référence normative.

## 3 Termes et définitions

Le présent document ne contient pas de liste de termes et définitions.

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 <https://www.electropedia.org/>

## 4 Principe

Un faisceau de rayons X fortement collimaté traverse une solution d'uranium sur un trajet bien défini. L'acquisition du spectre d'émission est faite avec un détecteur à semi-conducteur. Un fort saut de la transmission de photons, qui est lié à la concentration en uranium, intervient à l'énergie de la discontinuité L de l'uranium ( $E_{L,III} = 17,17$  keV). La concentration en uranium est déterminée à partir de l'amplitude de ce saut, en utilisant un étalonnage et des algorithmes de traitement spectral.

Les algorithmes de traitement spectral proposés exigent d'acquérir un spectre de référence pour annuler l'influence de la matrice.

Dans le cadre de mesures de haute précision, la composition isotopique en uranium et la température doivent être connues et des corrections peuvent s'appliquer.

L'incertitude liée au nombre de coups dans les canaux avant et après la discontinuité L est l'un des principaux contributeurs à l'incertitude de mesure.

Le temps d'acquisition nécessaire pour atteindre le nombre de coups exigé dépend du taux de comptage total. Le taux de comptage total est fonction de l'intensité du générateur de rayons X, des caractéristiques de l'instrument et de la concentration en uranium.

Il est donc propre au laboratoire, lequel doit évaluer au préalable la précision adaptée à la finalité qui déterminera le nombre de coups total cible dans le spectre, le taux de comptage et le temps d'acquisition.

Pour des mesures de haute précision, un nombre total de coups d'au moins 2 000 000 dans la fenêtre d'intégration est exigé pour assurer des statistiques satisfaisantes autour de la discontinuité L. Cette exigence est reflétée dans les taux de comptage et les temps de mesure donnés à titre indicatif dans le présent document. Les spectres de référence, d'étalonnage et d'échantillon doivent être acquis avec le même taux de comptage et même point de coupure de la haute tension (HT).

Pour le contrôle de procédé, le nombre total de coups nécessaires dépend de la précision requise. Il convient d'effectuer la mesure aux mêmes valeurs du point de coupure de la HT et de courant.

## 5 Réactifs et matériaux

Seuls des réactifs de qualité analytique doivent être utilisés.

Toutes les solutions aqueuses doivent être préparées avec de l'eau distillée ou de l'eau désionisée.

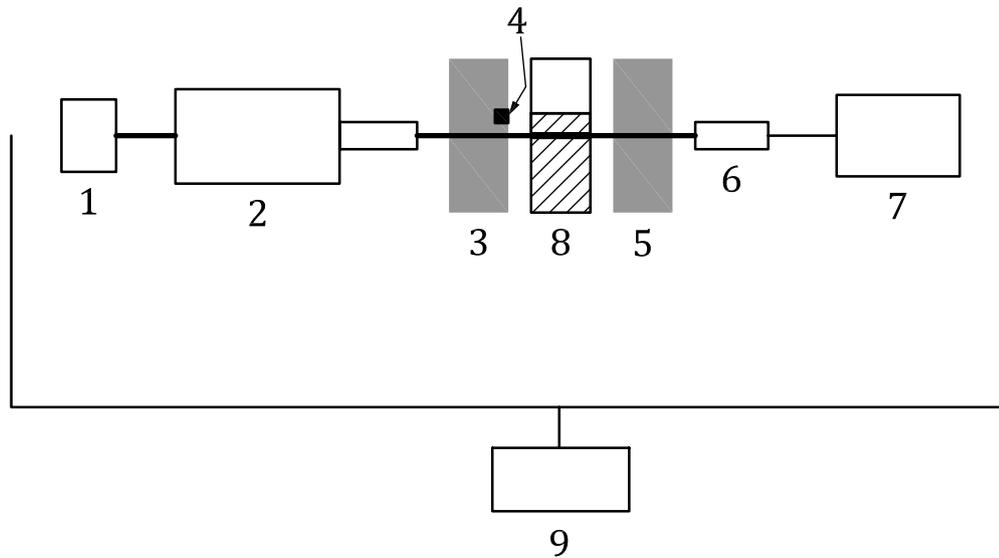
**5.1 Solutions d'acide nitrique**,  $c(\text{HNO}_3) \approx 3$  mol/l, préparées à partir de  $w(\text{HNO}_3) 65\%$ ,  $\rho = 1,42$  g/cm<sup>3</sup>.

## 5.2 Solutions de référence d'uranium

Ces solutions sont utilisées à des fins d'étalonnage et de contrôle qualité. Dans l'idéal, il convient de les préparer à partir d'un matériau solide ou liquide ayant une concentration en uranium connue et, pour les applications de haute précision, une composition isotopique en uranium connue. Il convient que l'incertitude-type de la concentration en uranium soit de 0,06 % ou mieux. Il est recommandé d'utiliser un matériau de référence certifié qu'il est possible de rapporter aux unités SI.

## 6 Appareillage

Le spectromètre de discontinuité d'absorption L se compose d'un tube à rayons X et de son unité de commande HT, d'un détecteur de rayons X, d'un analyseur multicanal (MCA, *multichannel analyser*), d'une sonde de température et d'un logiciel d'acquisition et de traitement des données. Un schéma de principe des composants de l'instrument est donné à la [Figure 1](#).



### Légende

1	unité de commande HT	6	détecteur
2	tube à rayons X	7	MCA
3	collimateur	8	cellule de mesure
4	sonde de température	9	ordinateur
5	collimateur		

**Figure 1 — Schéma des composants de l'instrument**

### 6.1 Tube à rayons X.

La tension de service maximale du tube à rayons X est supérieure à 25 kV, à tension asservie et à courant asservie. Elle doit rester stable dans le temps et doit atteindre une intensité (réglable, généralement inférieure à 100  $\mu$ A) suffisamment élevée pour permettre un taux de comptage total satisfaisant afin d'assurer une mesure rapide et précise (comme décrit dans l'[Article 4](#)).

### 6.2 Blindage et collimateur.

Le blindage est constitué de laiton ou d'autres matériaux de blindage. Le tube à rayons X, le détecteur de rayons X et la cellule de mesure sont directement montés dans le blindage. L'épaisseur du blindage est choisie de manière à garantir l'absence de fuites de rayons X et à satisfaire aux exigences de radioprotection.

Le collimateur est constitué de tungstène ou d'autres matériaux dont les rayons à fluorescence X ne perturbent pas la région d'intérêt.

### 6.3 Cellule de mesure.

La cellule de mesure peut être constituée de verre ou de polycarbonate (PC) pouvant résister à l'acide nitrique et au TBP-DILUANT, ou être constituée de quartz résistant à l'acide nitrique.

La longueur optimale et les spécifications de la cellule dépendent des caractéristiques de l'appareillage et des besoins analytiques.

Exemples de spécifications de cellule:

- pour le contrôle du procédé, cellule en PC de 4 mm de long, à usage unique;
- pour la haute précision, cellule à flux continu avec un trajet de 2 mm et un volume de 125  $\mu$ l.

#### 6.4 Détecteur de rayons X et analyseur multicanal.

Il convient que le détecteur de rayons X ait une résolution en énergie supérieure à 135 eV (pour le pic  $^{55}\text{Fe}$  à 5,9 keV). Par exemple, un détecteur de dérive au silicium de  $10 \text{ mm}^2 \times 0,5 \text{ mm}$ , de type à haute résolution, refroidi par effet Peltier.

#### 6.5 Logiciel.

##### 6.5.1 Pour l'acquisition des données.

Un logiciel de spectroscopie disponible ou non dans le commerce peut être utilisé pour l'acquisition du spectre de rayons X.

##### 6.5.2 Pour le traitement des données.

À la date de rédaction du présent document, aucune solution n'est disponible dans le commerce pour l'intégration du spectre d'émission à la discontinuité L. Des exemples d'algorithme d'intégration sont décrits en 7.5.

### 7 Méthode

#### 7.1 Vérifications préliminaires

S'assurer que la sonde de température fonctionne correctement et que la température est proche de la température de référence.

Configurer l'analyseur multicanal:

- ajuster le gain de sorte que les pics pour l'étalonnage en énergie et la discontinuité  $L_{III}$  de l'uranium soient répartis uniformément à travers le spectre;
- effectuer l'étalonnage en énergie en utilisant des rayons X induits dans le spectre, comme les raies caractéristiques de la cible du tube à rayons X (argent ou molybdène) ou de la cible positionnée dans une trajectoire secondaire (germanium), et du collimateur (titane ou laiton).

S'assurer que le point de coupure de la HT et le taux de comptage total sont conformes aux valeurs attendues. Dans le cas contraire, ajuster la tension et l'intensité du générateur de rayons X.

#### 7.2 Spectre de référence

La matrice de la solution utilisée pour obtenir le spectre de référence doit être similaire à celle de l'échantillon.

Préparer une solution de  $\text{HNO}_3$ , 3 mol/l, en utilisant les réactifs décrits en 5.1. Pour le contrôle de procédé, 3 mol/l de  $\text{HNO}_3$  peuvent être utilisés comme solution matricielle pour les solutions d'acide nitrique et de TBP-DILUANT.

Acquérir le spectre de référence avec un temps de comptage suffisamment long pour assurer une faible incertitude statistique de comptage. Pour une mesure de haute précision, le taux de comptage doit être similaire à celui utilisé pour mesurer les échantillons et les solutions de référence.

#### 7.3 Étalonnage

Préparer une ou plusieurs solutions de référence d'uranium avec une concentration proche de la concentration attendue des échantillons. Pour le contrôle de procédé, les solutions de référence d'uranium peuvent aussi être utilisées pour analyser les échantillons de TBP-DILUANT.

Les solutions doivent être préparées avec les matériaux et réactifs décrits à l'[Article 5](#). La dissolution et les dilutions doivent être réalisées par gravimétrie sur une balance analytique étalonnée.

Mesurer la ou les solutions de référence pertinentes avec répétitions, avec un temps de comptage suffisamment long pour assurer une faible incertitude statistique de comptage.

## 7.4 Mesurage des échantillons

Si cela est possible et si la concentration en uranium dans l'échantillon est connue à l'avance, il convient de préparer celui-ci avec les matériaux et réactifs (tels que décrits à l'[Article 5](#)) de manière à atteindre la concentration optimale entre un temps de comptage raisonnable et un saut de discontinuité L suffisamment élevé.

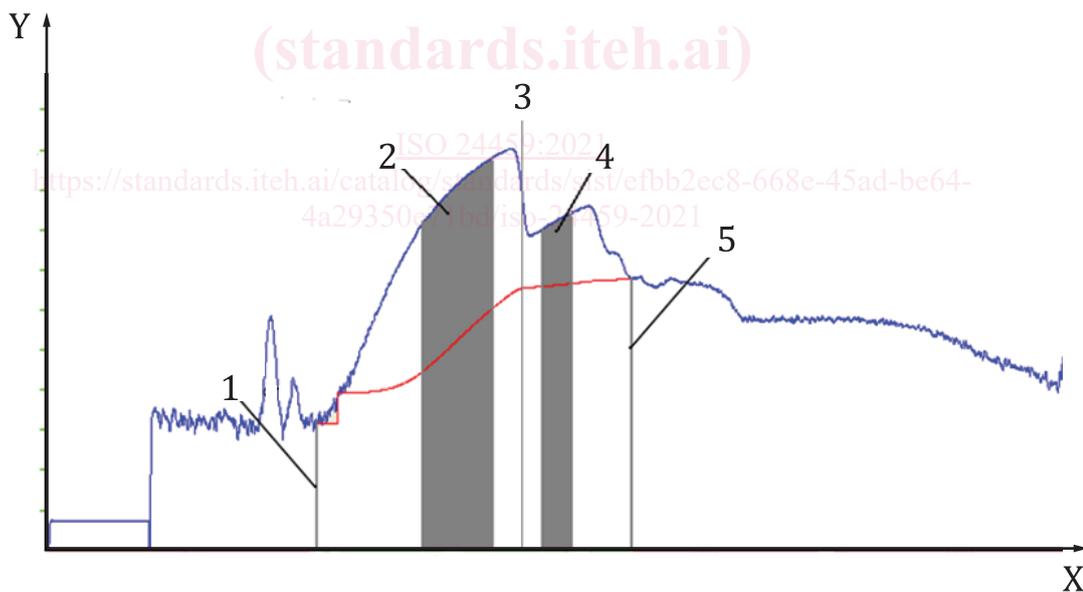
La dissolution et les dilutions doivent être réalisées par gravimétrie sur une balance analytique étalonnée.

Mesurer chaque échantillon avec répétitions, avec un temps de comptage suffisamment long pour assurer une faible incertitude statistique de comptage. Pour une haute précision, il convient d'utiliser un taux de comptage similaire à celui utilisé pour l'acquisition des spectres de référence et d'étalonnage.

## 7.5 Évaluation du spectre

### 7.5.1 Région d'intérêt

Les régions d'intérêt pour une intégration par extrapolation sont indiquées à la [Figure 2](#).



#### Légende

- X canal/énergie
- Y nombre de coups
- 1 frontière gauche de la région de bruit de fond
- 2 en dessous de la région d'intégration
- 3 discontinuité d'absorption L
- 4 au-dessus de la région d'intégration
- 5 frontière droite de la région de bruit de fond

**Figure 2 — Régions d'intégration**

**7.5.2 Lissage (facultatif)**

L'algorithme de lissage cubique avec une approximation en sept points est une des approches possibles pour le lissage des spectres, comme indiqué par la [Formule \(1\)](#):

$$Y_i = (-2 \times Y_{0,i-3} + 3 \times Y_{0,i-2} + 6 \times Y_{0,i-1} + 7 \times Y_{0,i} + 6 \times Y_{0,i+1} + 3 \times Y_{0,i+2} - 2 \times Y_{0,i+3}) / 21 \tag{1}$$

où

$Y_i$  représente le nombre de coups au canal  $i$  après lissage;

$Y_{0,i}$  représente le nombre de coups brut au canal  $i$ .

Tous les spectres sont lissés.

**7.5.3 Soustraction du bruit de fond**

Le nombre de coups du bruit de fond au canal  $i$  est calculé d'après la [Formule \(2\)](#):

$$Y_{i,b} = Y_l + (Y_r - Y_l) \left[ \frac{\sum_{j=l}^i Y_j}{\sum_{j=l}^r Y_j} \right] \tag{2}$$

où

$Y_{i,b}$  représente le nombre de coups du bruit de fond au canal  $i$ ;

$Y_j$  représente le nombre de coups au canal  $j$ ;

$l$  est la frontière gauche de la région du bruit de fond;

$r$  est la frontière droite de la région du bruit de fond;

$Y_l$  représente la moyenne des nombres de coups de la région du bruit de fond de gauche;

$Y_r$  représente la moyenne des nombres de coups de la région du bruit de fond de droite.

Les spectres nets pour le spectre de référence et le spectre de l'échantillon sont obtenus en soustrayant le spectre de bruit de fond correspondant, comme indiqué par la [Formule \(3\)](#):

$$Y_{i,n} = Y_i - Y_{i,b} \tag{3}$$

où  $Y_{i,n}$  représente le nombre de coups net au canal  $i$ .

**7.5.4 Calcul de la transmission des rayons X**

Le spectre, après correction du bruit de fond, est divisé canal par canal par le spectre de référence corrigé du bruit de fond pour produire un spectre de transmission.

La transmission au niveau de chaque canal est calculée d'après la [Formule \(4\)](#):

$$T_i = \frac{(Y_{i,n})_s}{(Y_{i,n})_r} \tag{4}$$

où

$T_i$  est la transmission au niveau du canal  $i$ ;

$(Y_{i,n})_s$  représente le nombre de coups net au niveau du canal  $i$  du spectre de l'échantillon;