



HAL
open science

Séparation et spéciation des éléments dans des échantillons nucléaires par couplage entre l'électrophorèse capillaire et la spectrométrie de masse à source plasma et à multicollecion

E. Dupuis, L. Vio, H. Isnard, F. Chartier

► To cite this version:

E. Dupuis, L. Vio, H. Isnard, F. Chartier. Séparation et spéciation des éléments dans des échantillons nucléaires par couplage entre l'électrophorèse capillaire et la spectrométrie de masse à source plasma et à multicollecion. Journée de l'école doctorale 388 - 2018, Jun 2018, Paris, France. cea-02338564

HAL Id: cea-02338564

<https://cea.hal.science/cea-02338564v1>

Submitted on 24 Feb 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

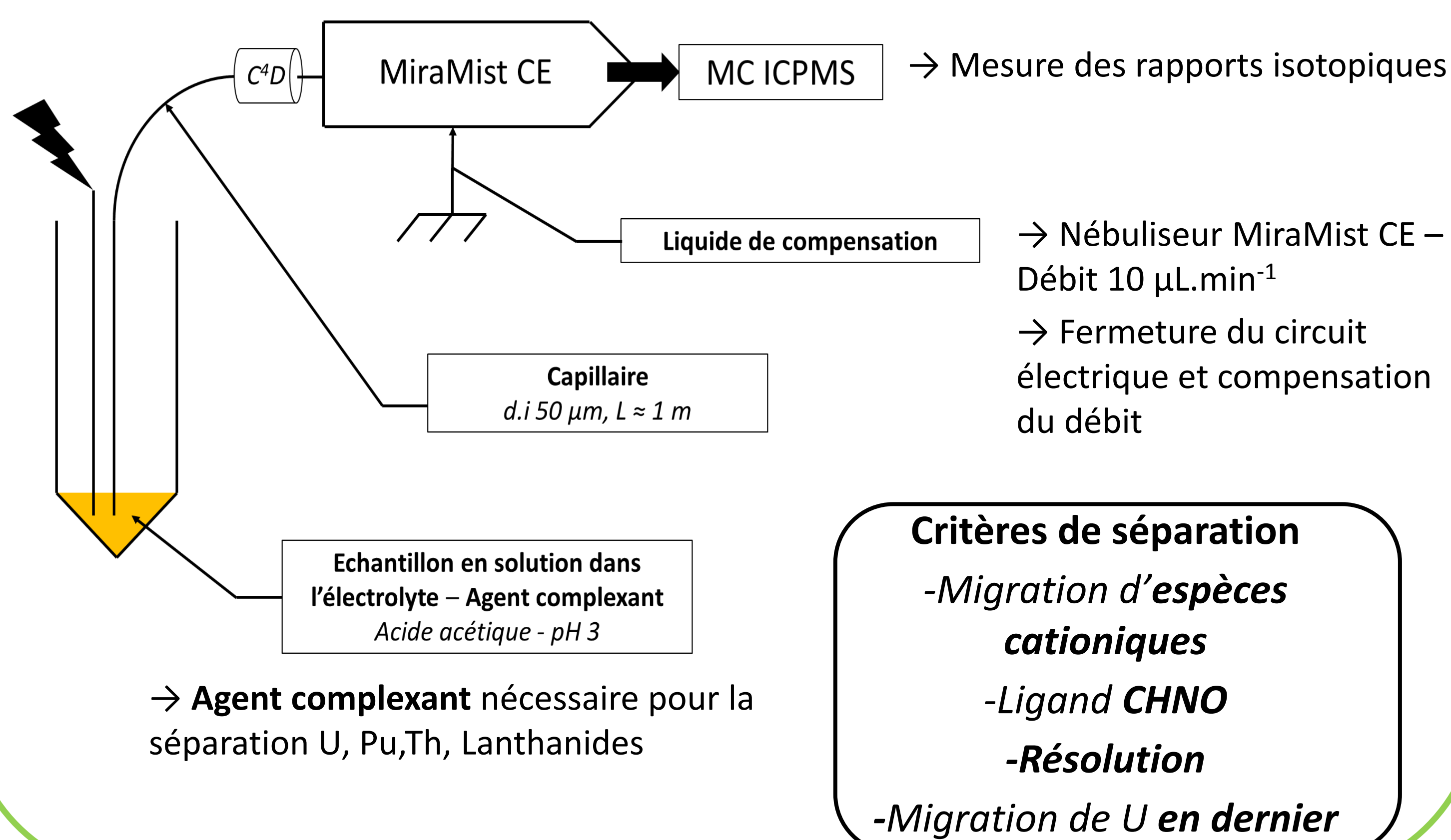
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Contexte et objectifs

La détermination précise des compositions isotopiques et élémentaires d'échantillons nucléaires est nécessaire pour la gestion des combustibles nucléaires et des déchets radioactifs. Les principaux éléments à analyser sont l'uranium, le plutonium et les lanthanides (produits de fission). Les mesures isotopiques sont réalisées par spectrométrie de masse à source plasma et à multicollection (MC-ICPMS) après séparation chimique des éléments afin d'éliminer les interférences isobariques. L'électrophorèse capillaire (CE) est une technique de choix pour réaliser cette séparation du fait des très hautes efficacités, des faibles volumes et temps d'analyse mis en jeu.^[1]

L'objectif de ce travail est d'identifier les facteurs influençant le comportement électrophorétique des éléments d'intérêt, en réalisant notamment une analyse de la spéciation de ceux-ci. Cette approche permettra de réduire le temps nécessaire au développement de méthodes par une sélection préalable des paramètres.

Montage expérimental



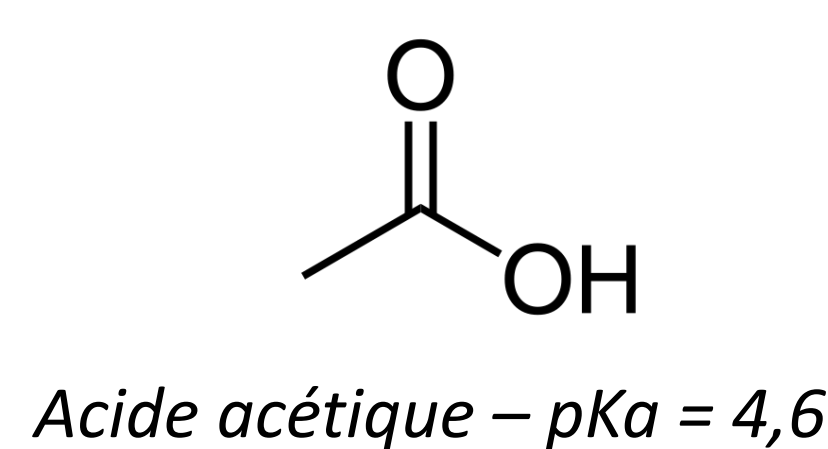
Equilibres en présence

Equilibre rapide entre le métal et l'agent complexant

Degré de complexation déterminé par la concentration en ligand et les constantes de complexation

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad \%_{AcO^-} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{Ka}}$$

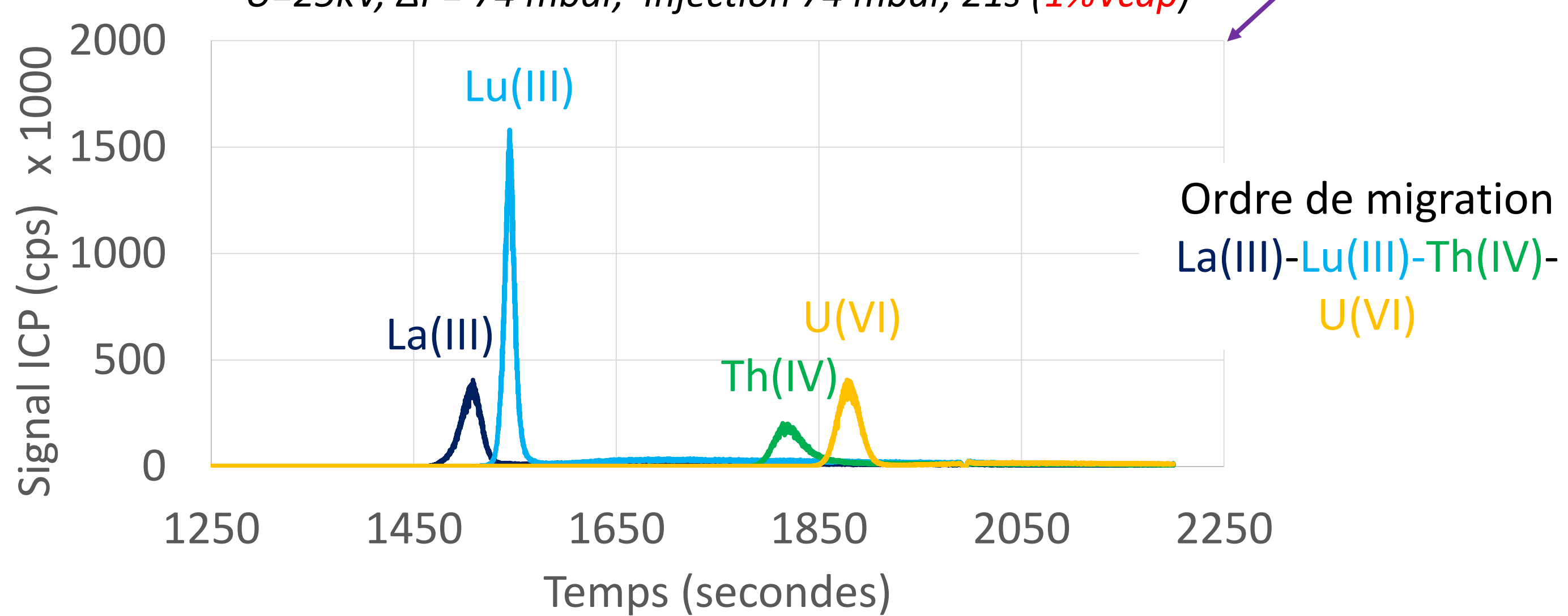
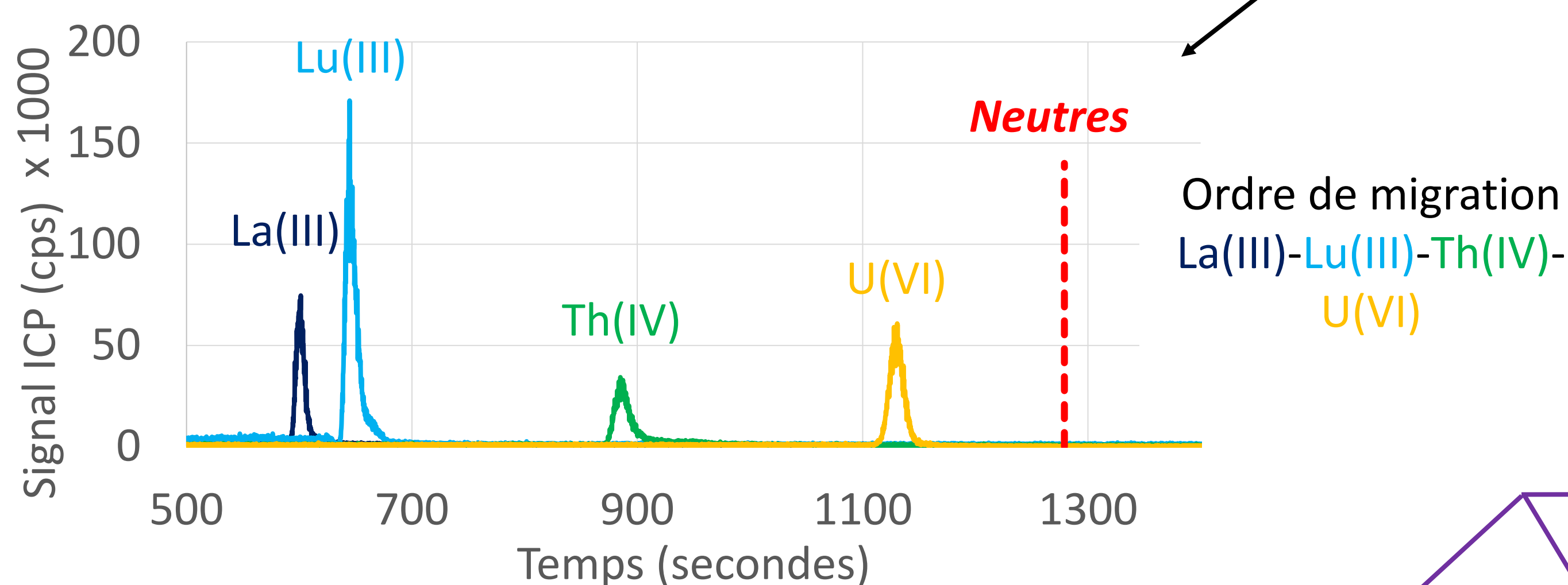
Concentration en ligand libre imposée par le pH (faible concentration en métal)



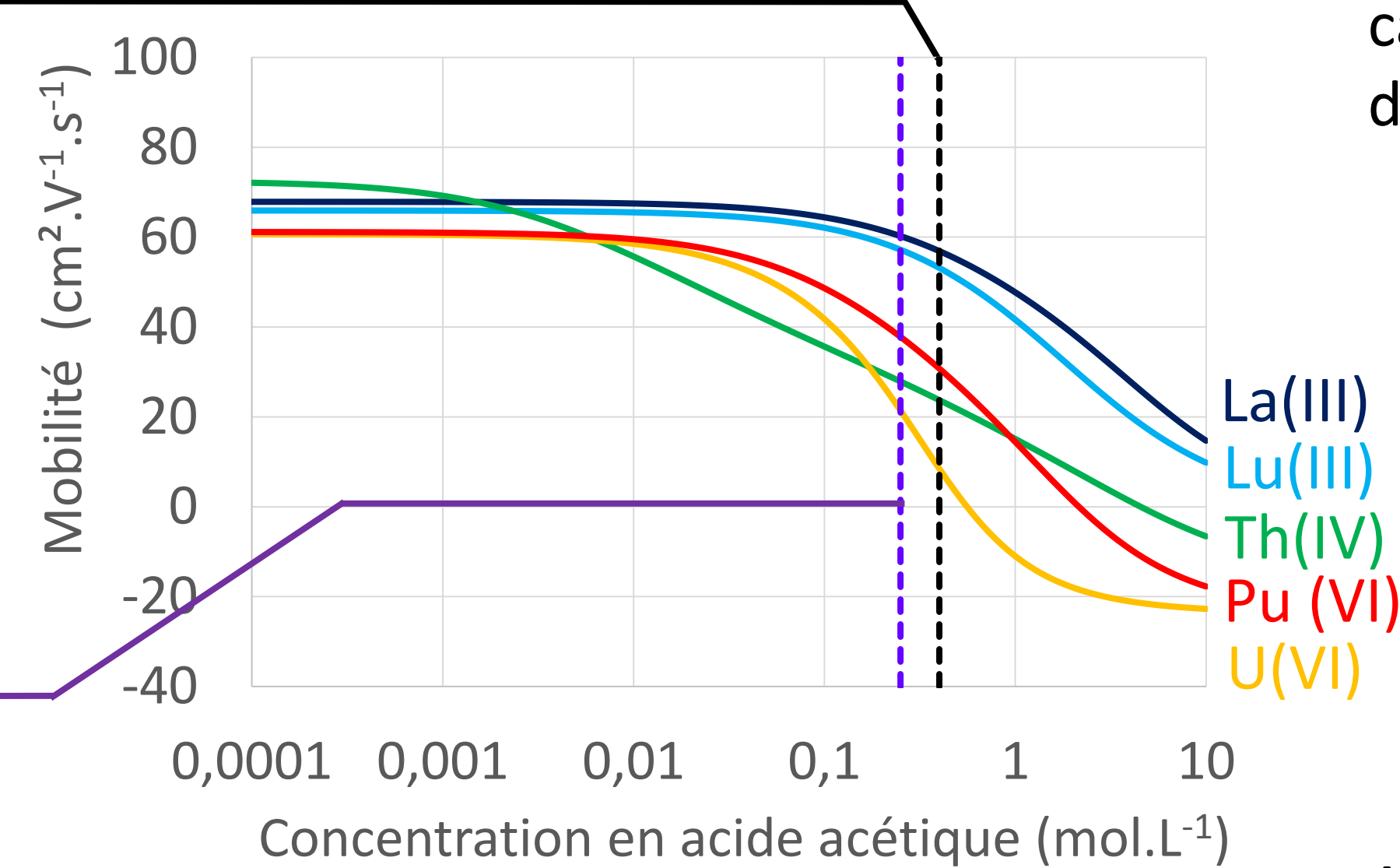
$\beta^{[2]}$	UO ₂ ²⁺	PuO ₂ ²⁺	Th ⁴⁺	Eu ³⁺
[ML]	2,44	2,31	3,89	2,13
[ML ₂]	4,42	3,8	6,94	3,64
[ML ₃]	6,43	5,01	9,01	4,24
[ML ₄]			10,3	

Travail à pH 3 afin d'éviter l'hydrolyse des actinides

Séparation U-Th-Lanthanides



La résolution entre thorium et uranium est augmentée en utilisant 0,4 mol.L⁻¹ d'acide acétique à pH 3



Mobilité des complexes calculée avec le modèle d'Anderko et al^[3-6]

$$\lambda_{\text{complexe}}^0 = \frac{|Z_{\text{complexe}}|}{\left[\sum_{i=0}^n \left(\frac{Z_i}{\lambda_i^0} \right)^3 \right]^{1/3}}$$

$$\mu_{\text{complexe}}^0 = \frac{\lambda_{\text{complexe}}^0}{F}$$

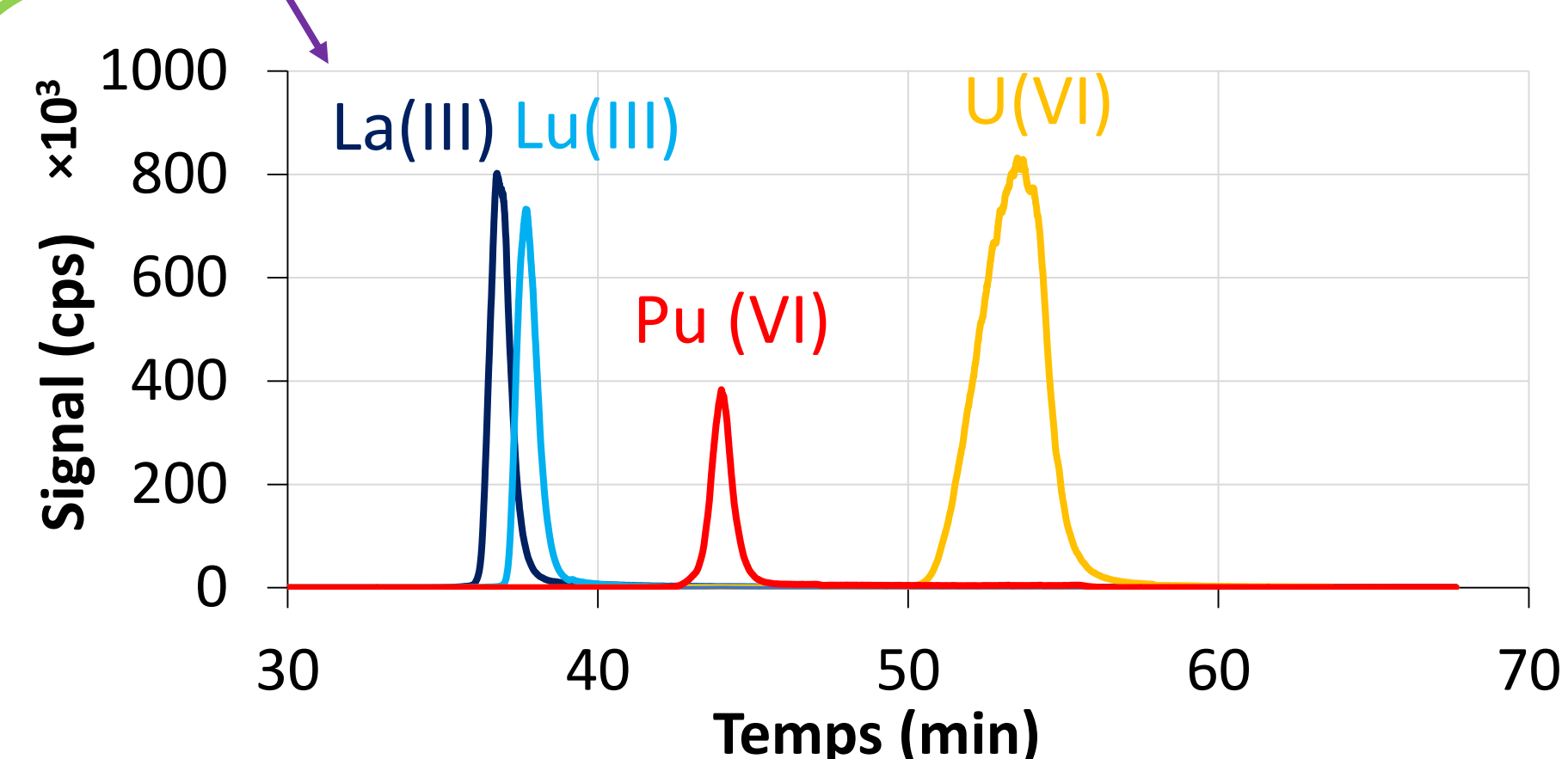
Avec $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$

$$\mu_{\text{résultante}}^0 = \sum_{i=0}^n \alpha_{ML_i} \cdot \mu_{ML_i}^0$$

Avec $\alpha_{ML_i} = \frac{\beta_i [L]^i}{1 + \sum_{i=0}^n \beta_i [L]^i}$ ($\beta_0=1$)

Calcul effectué à pH 3

Le comportement des analytes est en accord avec le calcul de spéciation

Séparation U-Pu-Lanthanides^[1]

Ordre de migration – La(III)-Lu(III)-Pu(VI)-U(VI)

La résolution entre U(VI) et Pu(VI) est meilleure qu'entre U(VI) et Th(IV)

Conclusions et perspectives

Un protocole d'analyse par CE-ICPMS d'échantillons nucléaires a été mis en œuvre. La réalisation de séparations uranium/thorium/lanthanides à différentes concentrations en agent complexant a permis de mettre en évidence l'influence de la complexation sur la mobilité électrophorétique des analytes. Parallèlement, les mobilités des analytes en fonction de la concentration en agent complexant ont été calculées avec un modèle et des données issues de la littérature.^[2-6] La comparaison des résultats expérimentaux avec les mobilités calculées a montré la validité du modèle pour interpréter l'ordre de migration des éléments, ainsi que pour prévoir le comportement du plutonium. La mise en œuvre de cette démarche permettra un gain de temps lors du développement de méthodes électrocinétiques de séparation pour des échantillons nucléaires.

[1]- Martelat B., Thèse de l'université Pierre et Marie Curie, 2017 [2]- NIST Standard Database 46 v8, NIST Critically selected stability constants of metal complexes database, 2006 [3]- Anderko A., Lencka M., Ind. Chem. Eng. Res., 1997, 36, 1932-1943 [4]- Mauerhöfer E. et al, Radiochim. Acta, 2003, 91(8), 473-477 [5]- Mauerhöfer E. et al, Radiochim. Acta, 2004, 92(1), 5-10 [6]- Vanysek P., CRC Handbook of Physics and Chemistry, 94th edition., CRC Press, 2016