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 multicollection

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 multicollection. Journees du DIM Analytics, May 2018, Paris, France. cea-02338966

HAL Id: cea-02338966
https://cea.hal.science/cea-02338966

Submitted on 13 Dec 2019

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.

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 multicollection

Erwan DUPUIS[1], Laurent VIO[1], Hélène ISNARD[1], Frédéric CHARTIER[2]

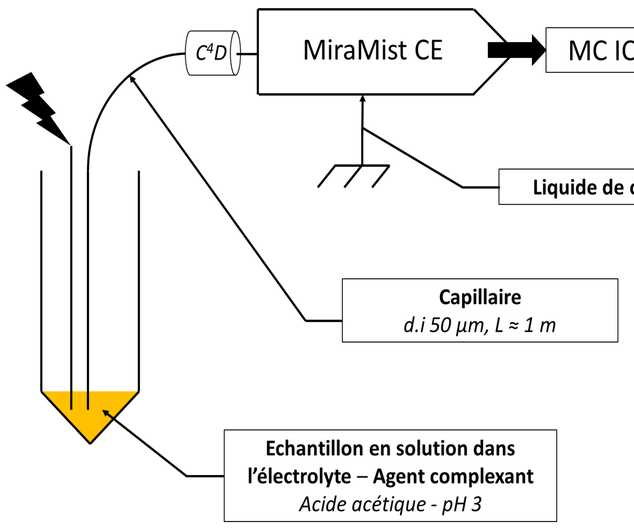
1- DEN – Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif sur Yvette, France
2- DEN – Département de Physico-chimie (DPC), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif sur Yvette, France

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



→ Mesure des rapports isotopiques

→ Nébuliseur MiraMist CE – Débit 10 µL.min^{-1}

→ Fermeture du circuit électrique et compensation du débit

→ **Agent complexant** nécessaire pour la séparation U, Pu,Th, Lanthanides

Critères de séparation

*-Migration d'**espèces cationiques***

*-Ligand **CHNO***

-Résolution

*-Migration de U **en dernier***

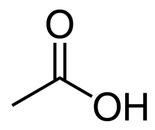
Equilibres en présence

Equilibre rapide entre le métal et l'agent complexant

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

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

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

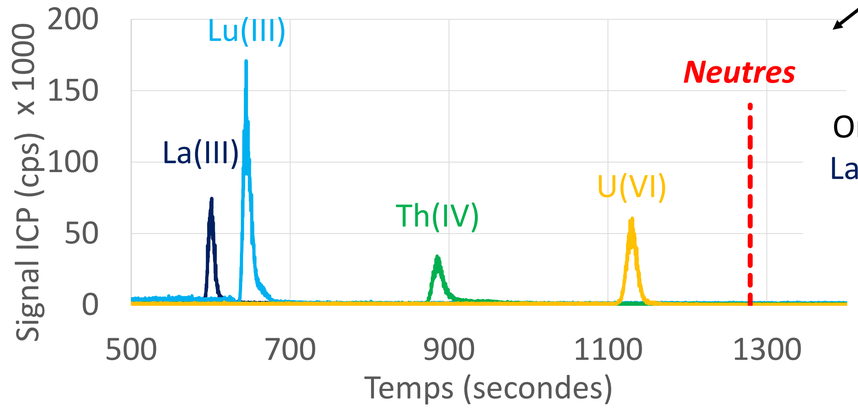


Acide acétique – pKa = 4,6

β[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	

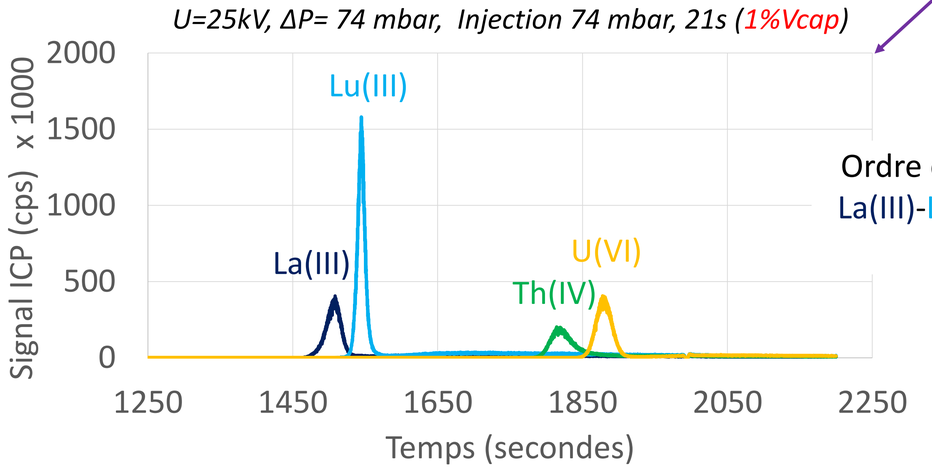
Travail à pH 3 afin d'éviter l'hydrolyse des actinides

Séparation U-Th-Lanthanides



Ordre de migration La(III)-Lu(III)-Th(IV)-U(VI)

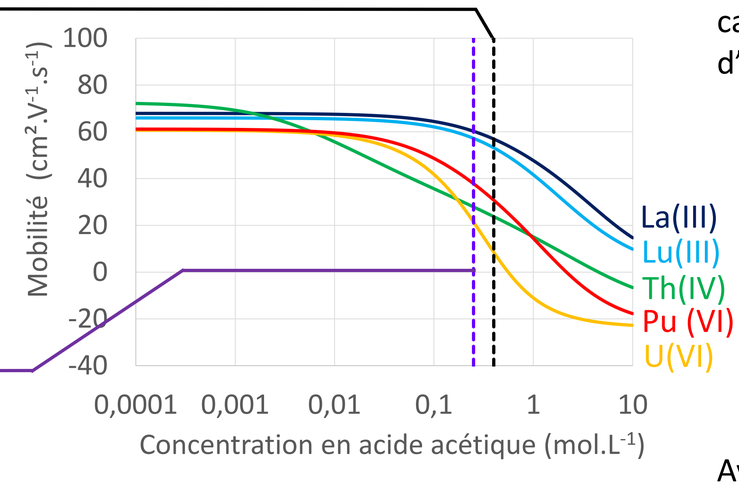
Electrophérogramme acquis par ICPMS; Electrolyte: AcOH 0.4M pH 3
Echantillon: U,Th,La,Lu 1ppm dans AcOH 0.4M pH 3
U=25kV, ΔP= 74 mbar, Injection 74 mbar, 21s (1%Vcap)



Ordre de migration La(III)-Lu(III)-Th(IV)-U(VI)

Electrophérogramme acquis par ICPMS; Electrolyte: AcOH 0.25M pH 3
Echantillon: U,Th,La,Lu 1ppm dans AcOH 0.25M pH 3
U=5kV, ΔP= 68 mbar, Injection 68 mbar, 20s (1%Vcap)

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]

$$\lambda^0_{complexe} = \frac{|z_{complexe}|}{\left[\sum_{i=0}^{n}\left(\frac{z_i}{\lambda_i^0}\right)^3\right]^{\frac{1}{3}}}$$

$$\mu^0_{complexe} = \frac{\lambda^0_{complexe}}{F}$$

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

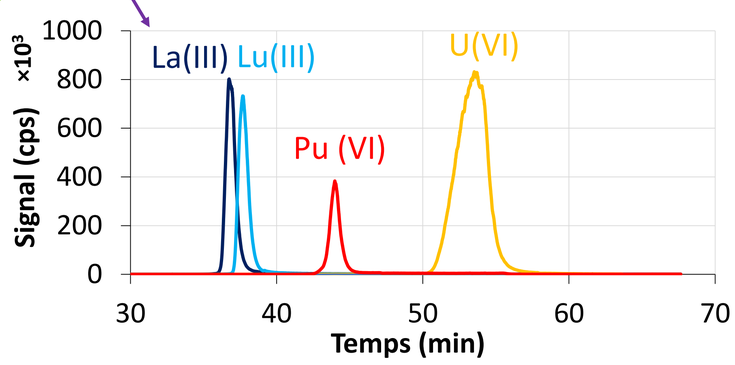
$$\mu^0_{résultante} = \sum_{i=0}^{n} \alpha_{ML_i}.\mu^0_{ML_i}$$

Avec $\alpha_{ML_i} = \frac{\beta_i[L]^i}{1+\sum_i \beta_i[L]^i}$ (β_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)

Electrophérogramme acquis par ICPMS; Electrolyte: AcOH 0.25M pH 3 ; 0,1M NH_4NO_3

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

Tous nos remerciements à Jean Aupiais pour de très intéressantes discussions et à Benoît Martelat pour ses travaux de thèse sur le sujet