



HAL
open science

Les microsystèmes d'analyse de radionucléides au service de la chimie analytique verte

T. Vercouter

► **To cite this version:**

T. Vercouter. Les microsystèmes d'analyse de radionucléides au service de la chimie analytique verte. Colloque DIM ANALYTICS 2015 - Défis analytiques, du concept au système: La Miniaturisation des Mesures, quels espoirs, quels challenges?, Apr 2015, Paris, France. cea-02492581

HAL Id: cea-02492581

<https://cea.hal.science/cea-02492581>

Submitted on 27 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.

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea den



LA MINIATURISATION DES MESURES,
QUELS ESPOIRS, QUELS CHALLENGES ?

**LES MICROSYSTÈMES D'ANALYSE DE
RADIONUCLÉIDES AU SERVICE DE LA
CHIMIE ANALYTIQUE VERTE**

Thomas Vercoouter & collaborateurs

CEA SACLAY - DPC/SEARS/LANIE

Laboratoire de développement analytique nucléaire,
isotopique et élémentaire (LANIE)

COLLOQUE DIM ANALYTICS, PARIS 17 AVRIL 2015

- ❖ **Concept de chimie verte** : prendre en compte de manière préventive les effets de la chimie sur l'environnement au sens large
- ❖ 12 principes qui prennent déjà en considération une recommandation liée à l'analyse: « Développer des méthodes d'analyses en temps réel pour prévenir la pollution » (11^e principe)
- ❖ Les critères de durabilité et de préservation de l'environnement peuvent se décliner en chimie analytique
 - Réduire la quantité de solvants et réactifs toxiques
 - Remplacement par des substances moins nocives (REACH)
 - Limiter les quantités de déchets et rejets
 - Réduire la consommation des ressources (eau, énergie)

Les processus analytiques dans le domaine des radionucléides s'inscrivent déjà en partie dans ces principes.

- ❖ Performances analytiques (teneurs, isotopie, spéciation) pour répondre à un besoin de caractérisation d'un échantillon, d'un procédé
- ❖ Respect de la réglementation (ICPE, INB) : gestion des matières, transport, dosimétrie, ...
- ❖ Principe ALARA (*As Low As Reasonably Achievable*) : rapport bénéfice / impact
- ❖ Minimisation des risques associés, des déchets issus des opérations analytiques, des conséquences sur la santé et l'environnement
- ❖ Préserver les ressources (réactifs coûteux, étalons, ...)

Ces processus analytiques peuvent être optimisés ou renouvelés compte tenu des progrès des sciences analytiques.



Les principes majeurs de la chimie analytique verte :

- ❖ Développement des techniques d'analyse à distance, sur site ou non invasive
- ❖ Développement des techniques de miniaturisation et d'automatisation
- ❖ Traitement direct des échantillons avec le moins d'étapes de pré-traitement possible
- ❖ Utilisation de traitement d'échantillon moins polluants et nocifs
- ❖ Utilisation de solvants et de réactifs chimiques moins nocifs
- ❖ Traitement en ligne des effluents et des déchets
- ❖ Réduction de la consommation d'énergie
- ❖ Minimisation des risques pour l'homme et l'environnement

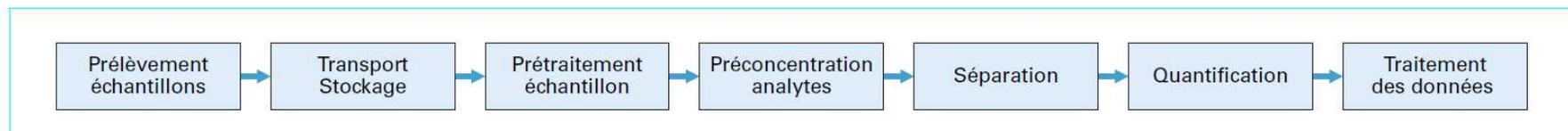


Figure 1 – Succession des étapes analytiques nécessaires pour caractériser un échantillon

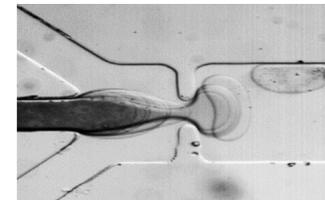
- INTÉRÊT DE RÉDUIRE LES QUANTITÉS, LES TEMPS D'ANALYSE, LES CONTRAINTES D'INSTALLATION, TOUT EN CONSERVANT VOIRE AUGMENTANT LES PERFORMANCES ANALYTIQUES ...



Dimension caractéristique > 1 cm
Du mL au L



Facteur
 10^3 à 10^6



Dimension caractéristique 100 μm
Du μL au nL



Apports de la microfluidique

- **Réduction des volumes** (REACH, chimie verte)

BATCH

1-1000 mL

MICROSYSTEME

1-1000 nL

GAIN

$1/10^3$ à $1/10^6$

- **Réduction du temps d'analyse**

min ou h

s ou min

$1/10$ à $1/10^3$

→ **Réduction de l'exposition des opérateurs**

→ **Réduction des coûts**

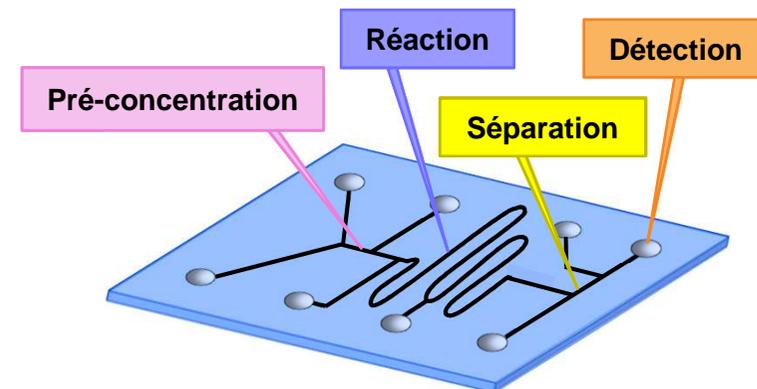
- **Automatisation des analyses**

- **Couplages au système de détection**

→ **Conserver les performances analytiques**

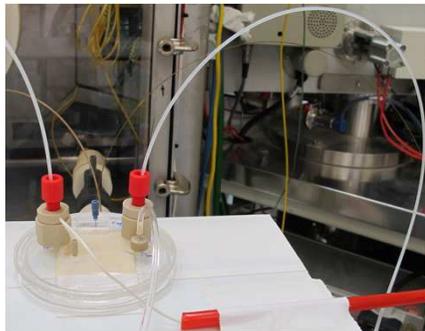
- **Détection in situ**

→ **Décentralisation des analyses (portabilité)**



Développements analytiques : méthodes de séparation

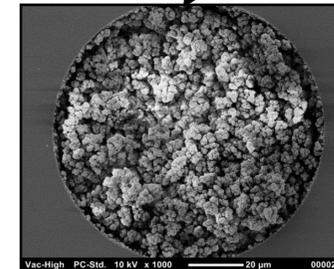
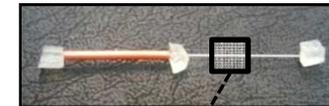
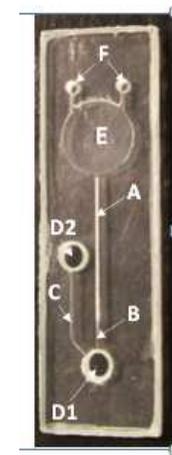
Microsystème électrophorétique couplé à un spectromètre de masse pour la séparation et l'analyse des radio-éléments.



Microsystème d'isotachophorèse

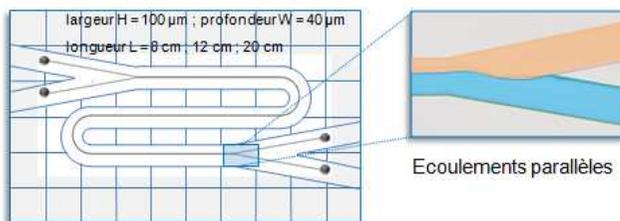
- Volume d'échantillon de 1 mL à 1 μ L
- Quantité : du μ g au ng par lanthanide,
- Effluents de 1 L à 1 mL
- Mêmes performances qu'en macro

Microsystème chromatographique pour la séparation de radio-éléments

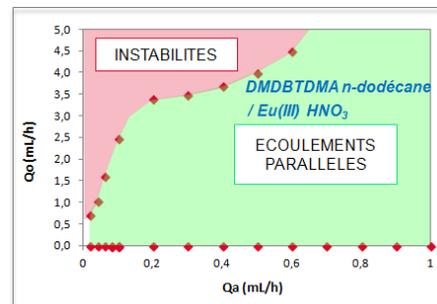


Microsystème d'extraction liquide / liquide

Extractant : malonamide (DMDBTDMA) dans n-dodécane,
analyte : Eu dans HNO_3



1 système chimique = 1 microsystème

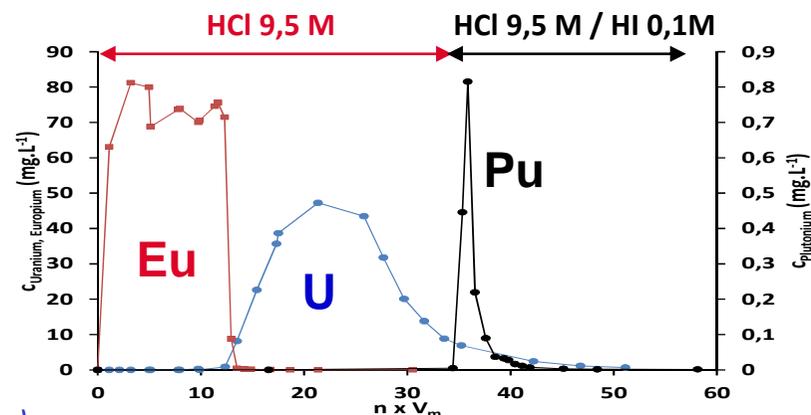
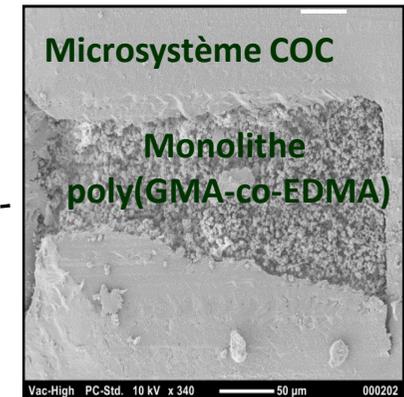
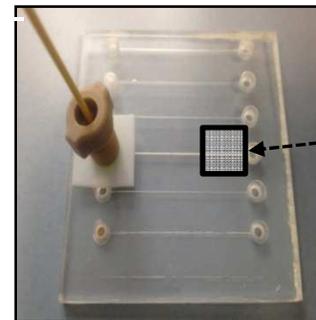
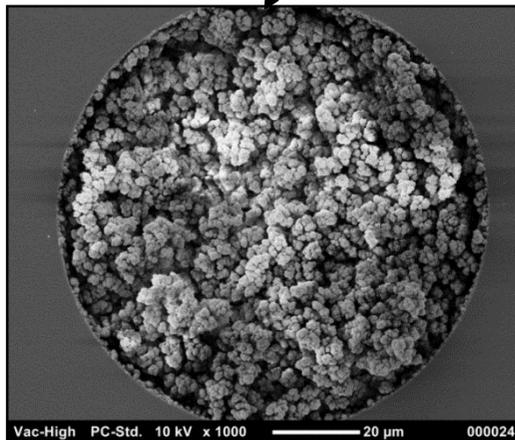
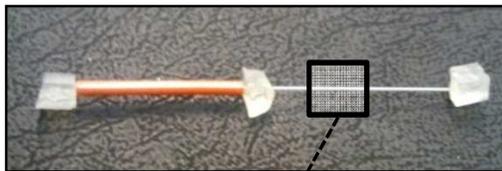


Modélisation : Hydrodynamique, profils de vitesse, transfert de masse (profils de concentration, efficacité d'extraction)

1 / SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ANCRAGE D'UN MONOLITHE ORGANIQUE FONCTIONNALISÉ SUR MICROSYSTÈME

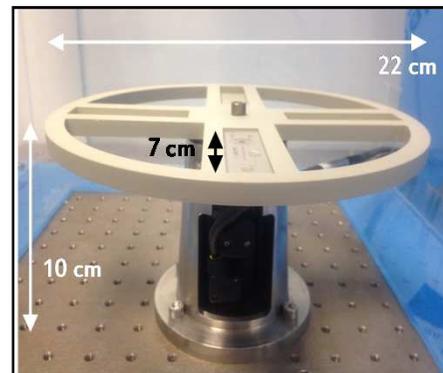
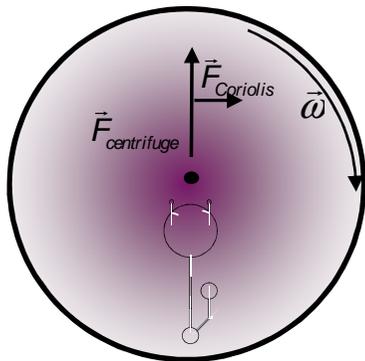
Développements spécifiques pour :

- la **synthèse de phases stationnaires** (monolithes organiques) **fonctionnalisées** pour des séparations par chromatographie d'échange d'anions
- l'**ancrage du monolithe** dans un capillaire et dans un microcanal en COC

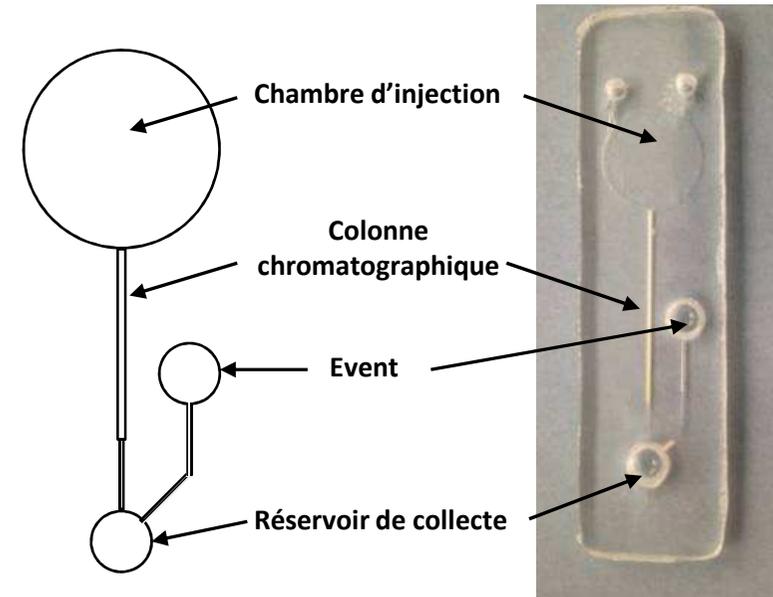


2 / DÉVELOPPEMENT DU MICROSYSTÈME « LAB-ON-CD »

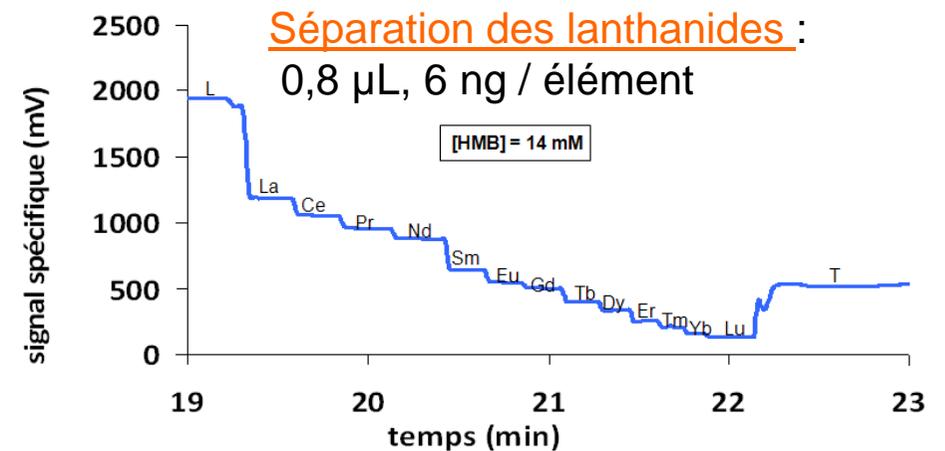
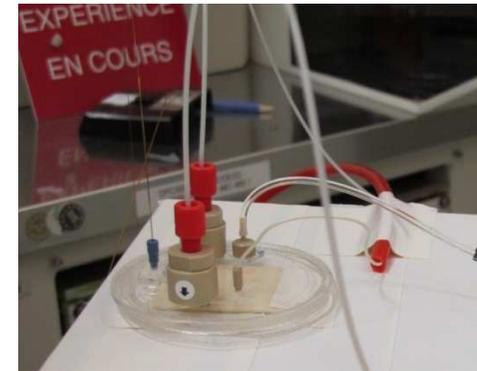
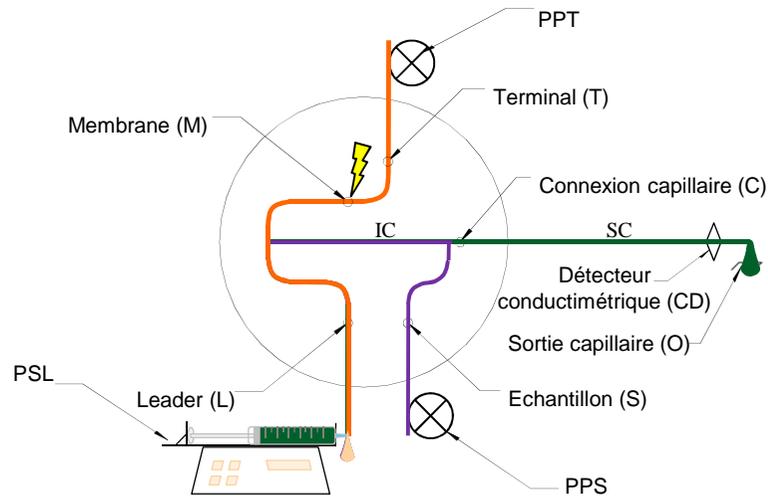
- **Design du microsystème** permettant de gérer les phases d'injection, de séparation et de récupération des fractions purifiées
- **Développement d'un prototype de type « lab-on-CD »** permettant de gérer l'écoulement du liquide par la **force centrifuge**



Prototype de lab-on-CD (LANIE)



Poursuite du sujet par la thèse de Marion Losno (Nov. 2014- Oct 2017, collaboration Institut Curie) : *développer un microsystème chromatographique basé sur un monolithe fonctionnalisé adapté aux milieux nitriques pour des analyses liées au retraitement*



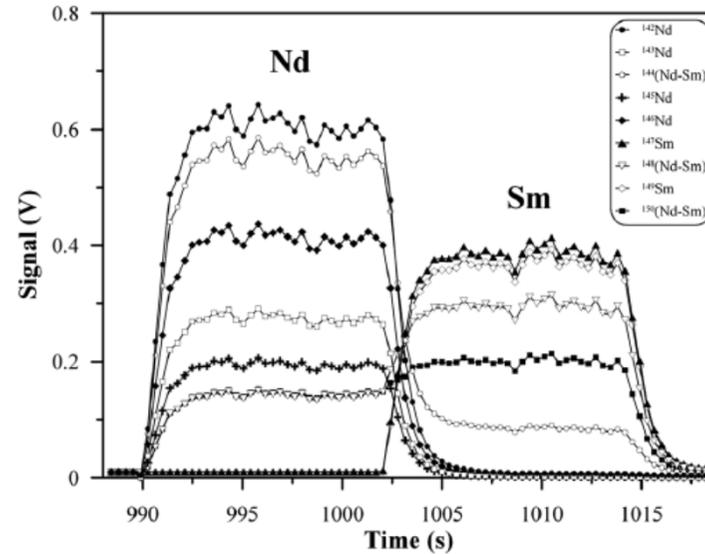
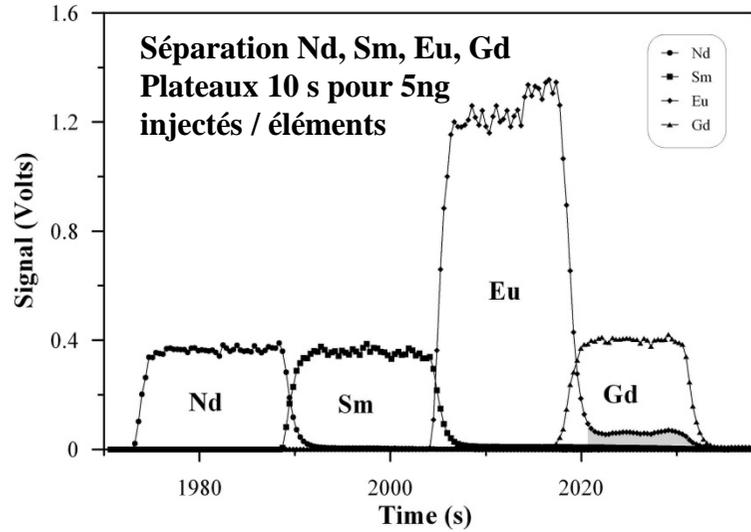
Vio, thèse, 2010

Collaboration LSA (Lyon)



Poursuite du sujet par la thèse de Benoit Martelat (Oct. 2014- Sept 2017) : application aux séparations de Ln et de U/Pu dans des échantillons de combustibles pour des analyses isotopiques

Mesures isotopiques Nd et Sm par ICPMS MC



Spectre de masse de Nd et de Sm en ICPMS MC après séparation par ITP



Mesures isotopiques

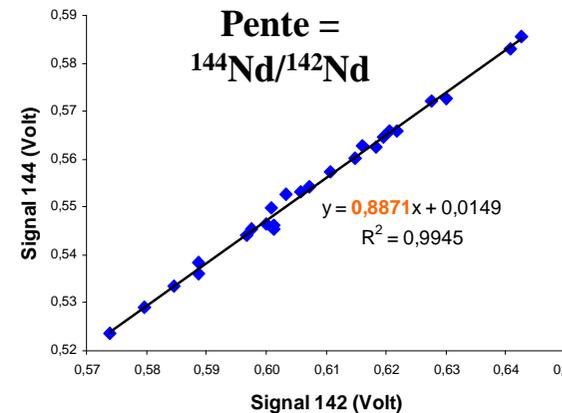
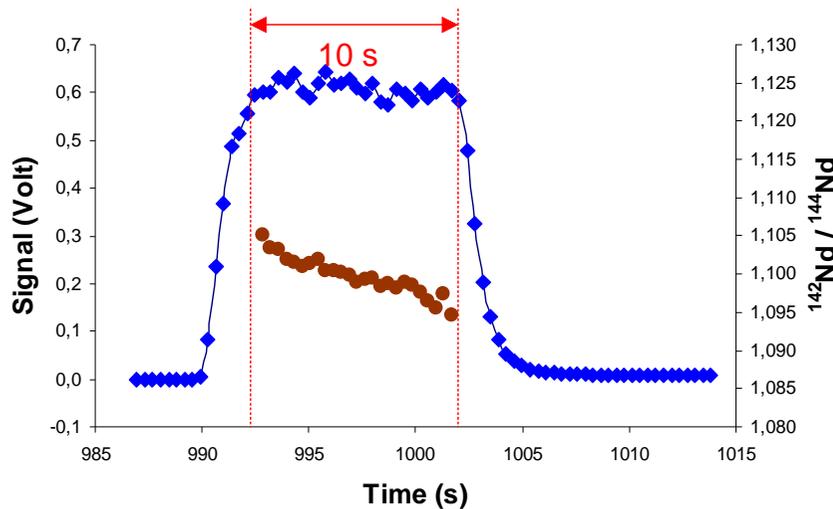


Traitement des données par régression linéaire

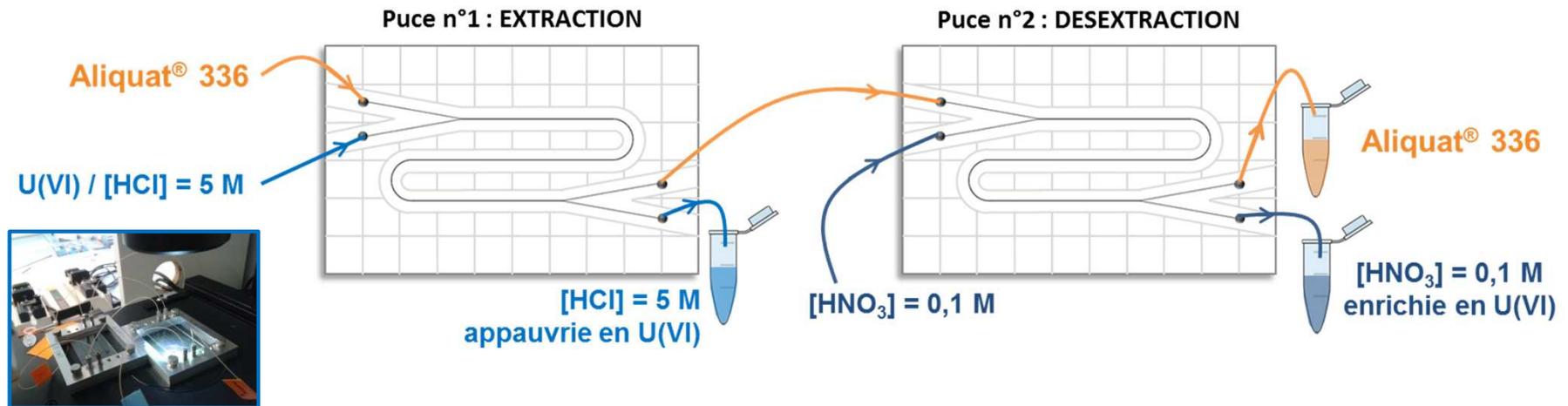
Justesse sur les rapports de Nd < 1 %.

Vio et al., JAAS, 2012
Vio et al., Talanta, 2013

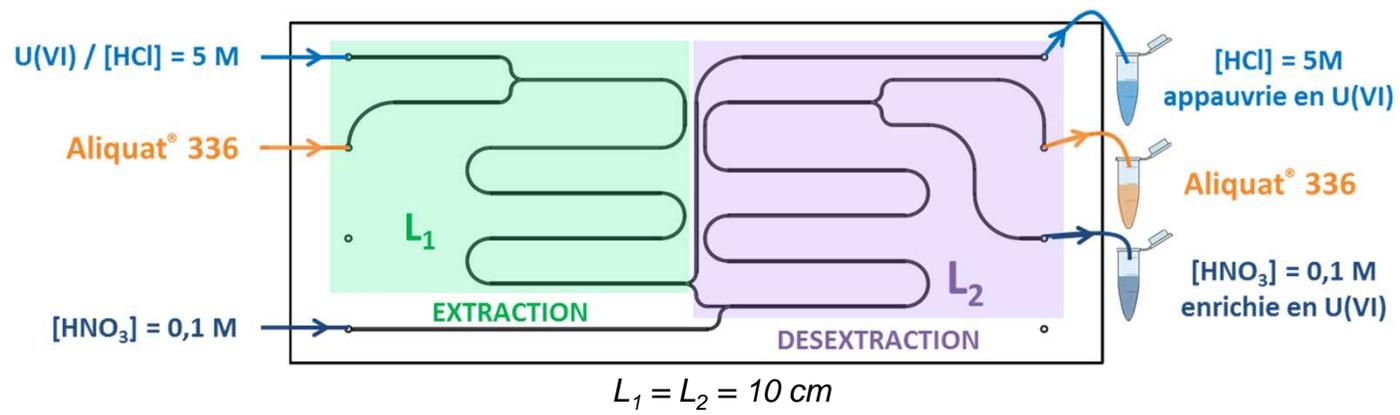
Traitement du signal sur le plateau (signal transitoire)

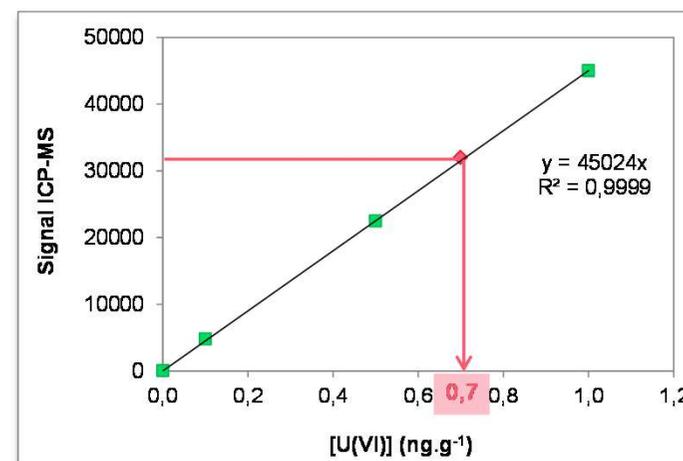
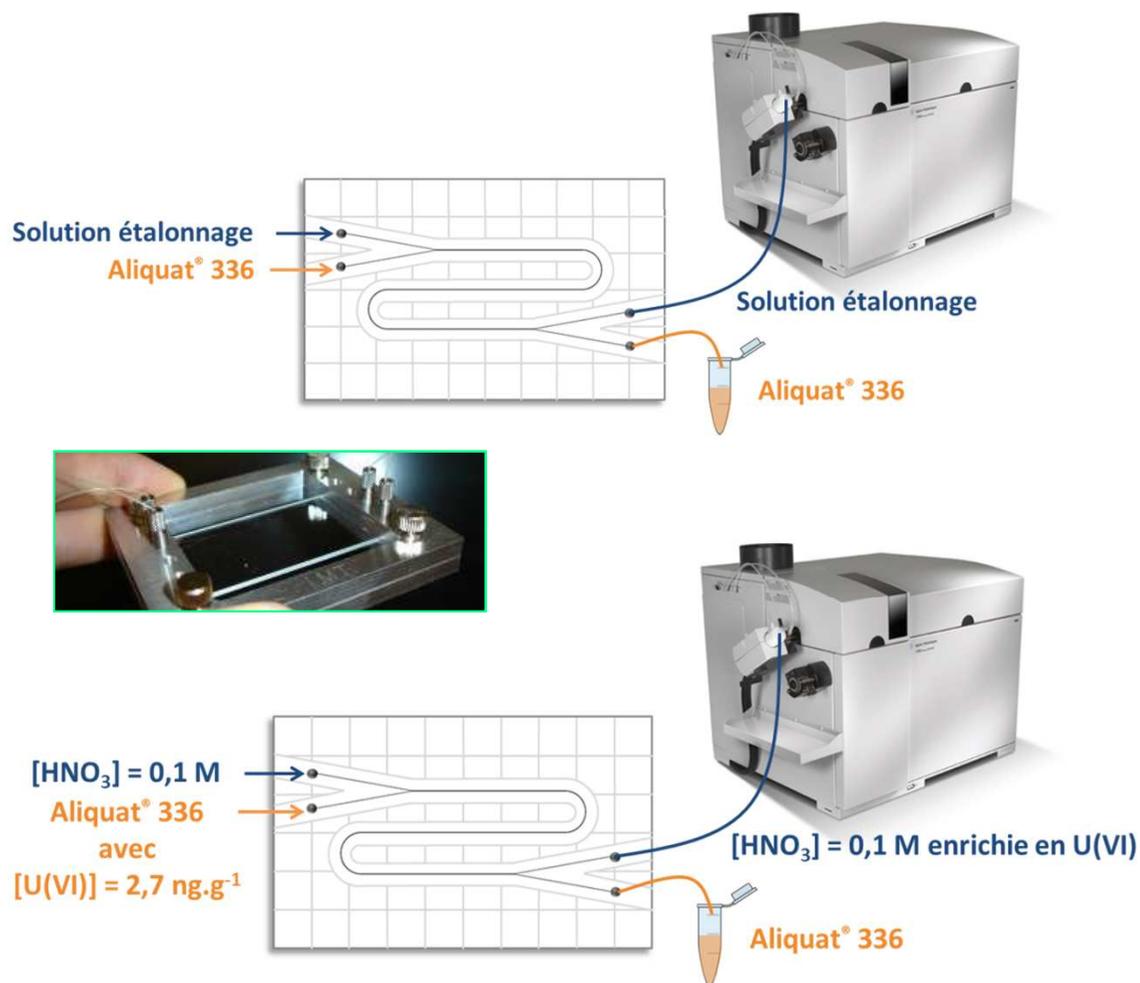


1) **Couplage** extraction/dés extraction sur **deux microsystèmes en ligne**



2) **Couplage** extraction/dés extraction intégré **sur un même microsystème**



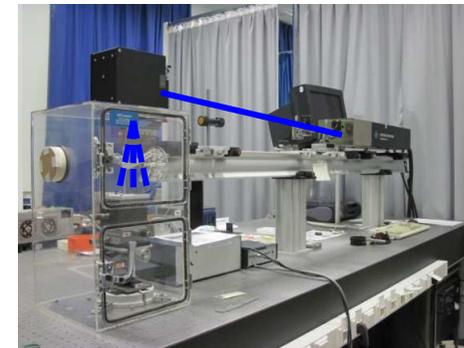
3) **Couplage** de la dés extraction en micro système **avec le système de détection (ICP-MS)**

Analyse de radionucléides en microsystemes

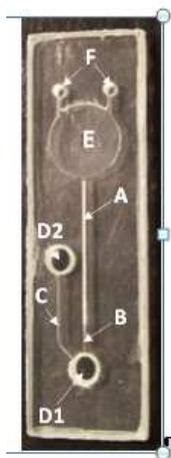
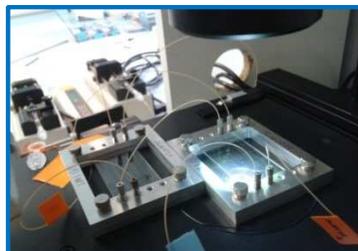
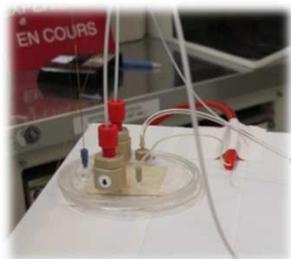
- Intérêt de la réduction d'échelle pour les analyses élémentaires et isotopiques (U, Pu, An mineurs, lanthanides, PF métalliques, ...)
- Preuves de faisabilité acquises pour différents types de séparations chimiques
- Couplages aux techniques ICP MS
- ...

Développements en cours et futurs

- Optimiser les designs des microsystemes et les protocoles adaptés aux performances analytiques visées
- Maîtrise des procédés de micro-fabrication
- Automatisation
- Développement de détections in situ
- Analyse de spéciation en microsystemes
 - ➔ Post-doc de N. Henry (ESPCI/LSABM, financement DIM Analytics) sur la synthèse de monolithe à caractère hydrophile pour séparer les lanthanides en milieux complexants. Couplages puces chromatographiques – spectrométrie de masse



Banc de gravure laser au DPC pour fabrication de micro-systèmes



Bibliographie

A. Nonell et al., Analyses élémentaires et isotopiques par spectrométrie de masse pour la gestion des combustibles nucléaires

C. Mariet et al., Microsystèmes pour l'analyse de radioéléments

SPECTRA ANALYSE n°296, Janvier-Février 2014.

Contributeurs

M. Aubert, C. Bresson, C. Caussignac, F. Chartier, H. Isnard, I. Laszak, M. Marie, C. Mariet, A. Nonell, G. Stadelmann, L. Vio

A. Bruchet, G. Hellé (Thèses)

et nos collaborateurs



Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
T. +33 (0)1 69 08 26 59 | F. +33 (0)1 69 08 94 75

thomas.vercouter@cea.fr

DEN/DANS/DPC/SEARS/LANIE

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019