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]

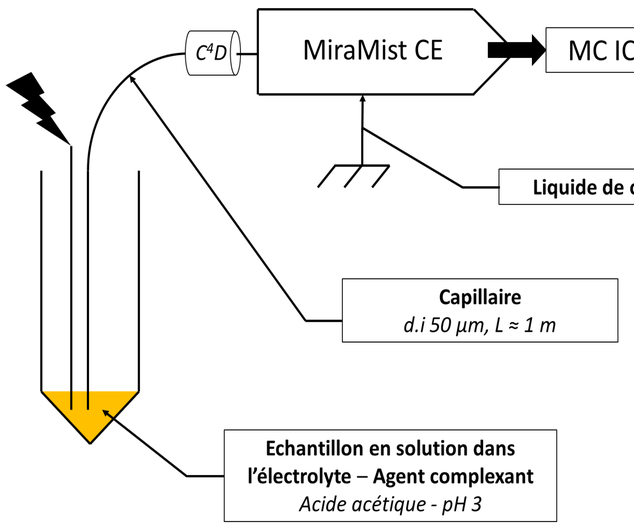
1- DEN – Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif sur Yvette, France
2- DEN – Département de Physico-chimie (DPC), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif sur Yvette, France

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***

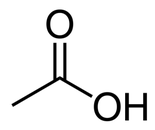
Equilibres en présence

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)

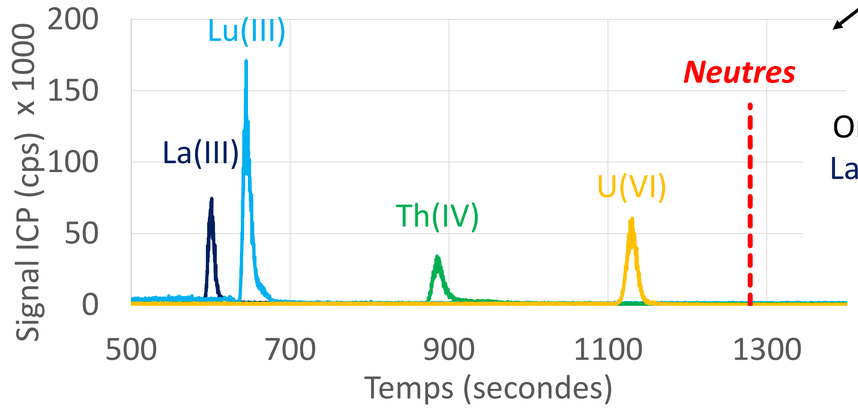


Acide acétique – pKa = 4,6

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	

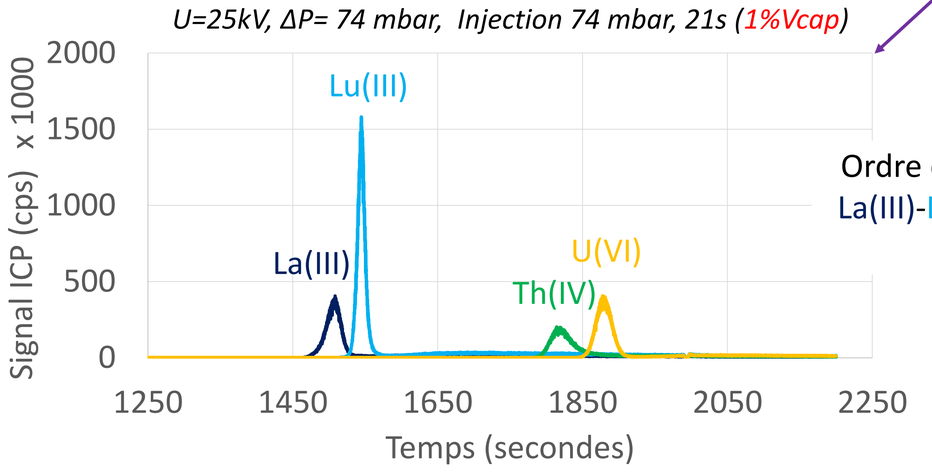
Travail à pH 3 afin d'éviter l'hydrolyse des actinides

Séparation U-Th-Lanthanides



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

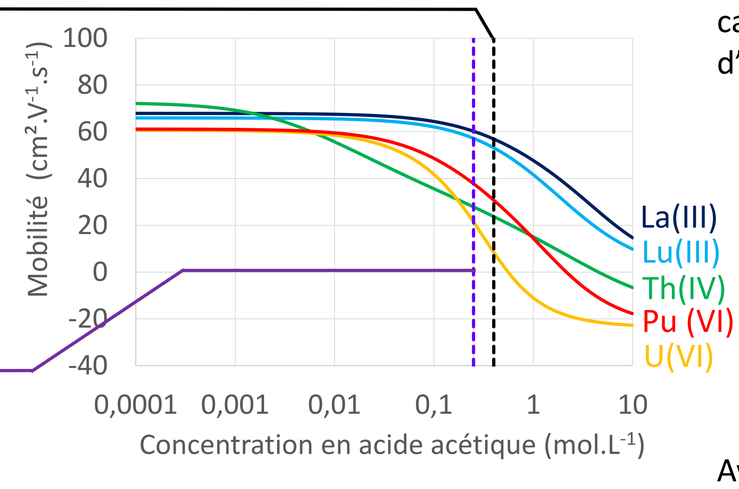
Electrophérogramme acquis par ICPMS; Electrolyte: AcOH 0.4M pH 3
Echantillon: U,Th,La,Lu 1ppm dans AcOH 0.4M pH 3
U=25kV, ΔP= 74 mbar, Injection 74 mbar, 21s (1%Vcap)



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

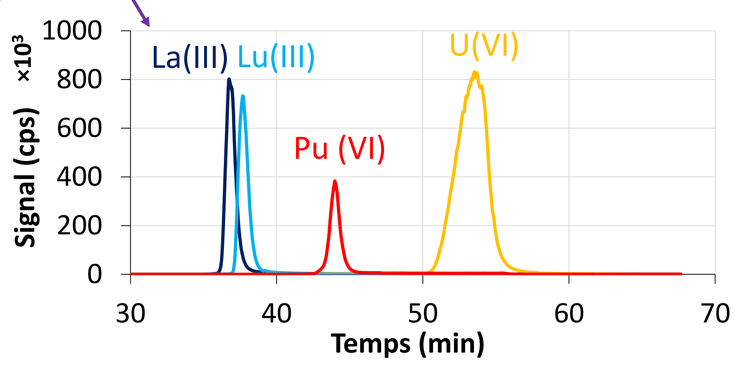
$$\mu^0_{résultante} = \sum_{i=0}^{n} \alpha_{ML_i}.\mu^0_{ML_i}$$

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