



**HAL**  
open science

# Développement d'une méthode électrophorétique de séparation de l'uranium, du plutonium et des lanthanides et couplage avec un ICPMS-MC pour l'acquisition de rapports isotopiques

Benoît Martelat

► **To cite this version:**

Benoît Martelat. Développement d'une méthode électrophorétique de séparation de l'uranium, du plutonium et des lanthanides et couplage avec un ICPMS-MC pour l'acquisition de rapports isotopiques. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066447 . tel-01889323

**HAL Id: tel-01889323**

**<https://theses.hal.science/tel-01889323>**

Submitted on 6 Oct 2018

**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.

# Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale

*Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre*

## **Développement d'une méthode électrophorétique de séparation de l'uranium, du plutonium et des lanthanides et couplage avec un ICPMS-MC pour l'acquisition de rapports isotopiques**

Par Benoît MARTELAT

Thèse de doctorat de Chimie Physique et Chimie Analytique

Dirigée par Frédéric CHARTIER

Présentée et soutenue publiquement le 4 Octobre 2017

Devant un jury composé de :

M. AUPIAIS Jean, Directeur de Recherche, CEA Bruyères le Châtel	Rapporteur
Mme TAVERNA Myriam, Professeur, Université Paris-Sud	Rapporteur
M. LÜNING Jan, Professeur, Université Pierre et Marie Curie Paris VI	Examineur
M. MAYER Klaus, Chercheur, Institut des Transuraniens, Karlsruhe	Examineur
Mme LOUVAT Pascale, Ingénieur de Recherche, IPG de Paris	Examinatrice
M. CHARTIER Frédéric, Directeur de Recherche, CEA Saclay	Directeur de thèse
Mme ISNARD Hélène, Ingénieur-Chercheur, CEA Saclay	Encadrante

*Dédicace*

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de développement Analytique Nucléaire Isotopique et Élémentaire (LANIE) du CEA Saclay. A ce titre je tiens à remercier les chefs de département, de service et de laboratoire : S. Sarrade, C. Poussard, G. Moutiers, F. Balbaud et Thomas Vercouter pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe avec un remerciement plus particulier à Thomas pour ses conseils au cours de la thèse.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Monsieur Jean Aupais et Madame Myriam Taverna pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse en tant que rapporteur. Je remercie également Jan Lüning, Klaus Mayer et Pascale Louvat pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur Frédéric Chartier, directeur de cette thèse, pour m'avoir fait confiance sur ce projet et pour le temps qu'il y a consacré ainsi que ses conseils et ses encouragements au cours de ces trois années.

Je tiens aussi à remercier tout particulièrement Hélène Isnard et Laurent Vio pour leur encadrement et l'énergie investie dans ce travail de thèse. Je n'aurais pas pu avoir des encadrants plus attentionnés et bienveillants et je leur suis très reconnaissant pour cela ainsi que pour la patience dont ils ont su faire preuve. Je remercie également Martine Rousseau, secrétaire du laboratoire pour sa disponibilité, son efficacité et sa gentillesse.

J'aimerais remercier toutes les autres personnes qui ont participées de prêt ou de loin à ce projet, Guillaume Stadelmann, Mylène Marie et Anaïs Rincel pour leur aide au quotidien que ce soit pour faire fonctionner les ICPMS lorsque ces derniers étaient capricieux ou bien pour me guider au laboratoire au quotidien. Je remercie aussi Michel Tabarant pour son aide et notamment la fabrication des microplateformes que nous avons utilisées tout au long de la thèse, Clarisse Mariet pour sa bonne humeur au quotidien et pour m'avoir accueilli dans ses locaux lorsque j'étais nomade et Pascal Reiller pour ses conseils et son aide en chimie en solution. Merci également aux stagiaires avec qui j'ai travaillé durant cette thèse et qui ont grandement participés à l'avancée du projet, TERENCE Cornet et Jérôme Simonnet ainsi qu'à toutes les personnes du LANIE, du LRMO et du LISL avec qui j'ai pu échanger sur le plan scientifique ou personnel : Michel, Anthony, Carole, Celine, Jean-Baptiste, Nicolas, Jean-Luc, Solène, Vincent, Denis, Edmond, Diane, Fernando, Luisa, Michael, Hawa et tous ceux que j'ai sûrement oublié et que je remercie aussi.

J'aimerai également remercier Alkis G. pour tous les échanges que nous avons pu avoir sur le traitement des données obtenues avec des signaux transitoires et tout le savoir que j'ai pu acquérir à travers ces échanges.

Dans un registre moins formel, je tiens à remercier tous les pigeons et autres volatiles pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble au labo et en dehors, notamment Jean-Philippe et Axel avec qui nous formions un trio infernal d'après certaines personnes ainsi que Brice pour tous les échanges que nous avons pu avoir autour d'un verre et dont nous ne nous rappelons pas forcément. Merci à Fanny, Marion et Elodie pour tous les moments de détente partagés avec une mention spéciale à Elodie pour son aide précieuse au niveau administratif. Un grand merci Muriel, pour tous les matins difficiles où j'ai pu commencer la journée en douceur en paratgeant un café avec toi ainsi que pour les découvertes « littéraires » que j'ai pues faire grâce à toi. Je remercie aussi chaleureusement notre princesse pigeon, Yasmine, qui même après son départ continue de se soucier de nous. Merci Ludo et Chirelle pour votre soutien et vos conseils au cours de la thèse. J'aimerai finir ce tour du bâtiment 391 en remerciant à nouveau Mylène et Anaïs pour tous les fou-rires que nous avons eus ensemble au laboratoire et qui ont égaillés mes manips mais aussi pour tous les bons moments passés avec vous au sport et en dehors du CEA ainsi que pour tous les moments un peu moins drôles durant lesquels j'ai toujours pu compter sur elles.

Enfin, un immense merci à tous mes amis et ma famille qui m'ont soutenus à chaque instant de mon parcours dans les bons moments comme dans les moments plus compliqués avec une pensée toute particulière pour ma grand-mère.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I: Chimie du combustible irradié et analyses isotopiques et élémentaires</b>	<b>5</b>
<b>I.1. Composition du combustible après irradiation</b>	<b>7</b>
<b>I.2. Dissolution et composition chimique d'une solution de combustible irradié</b>	<b>11</b>
<b>I.3. Séparation et purification des actinides et des produits de fission du combustible irradié</b>	<b>14</b>
<b>I.3.1. La physico-chimie des éléments d'intérêt</b>	<b>15</b>
I.3.1.1. Les lanthanides	15
I.3.1.2. Les actinides (uranium, plutonium et thorium)	16
<b>I.3.2. Séparation des actinides et lanthanides par chromatographie liquide dans le domaine du nucléaire</b>	<b>22</b>
I.3.2.1. Les chromatographies d'échange d'ions et d'extraction	22
I.3.2.2. La chromatographie liquide haute performance	25
<b>I.3.3. Protocole analytique mis en œuvre au LANIE</b>	<b>26</b>
I.3.3.1. Première étape de séparation	27
I.3.3.2. Deuxième étape de séparation	28
I.3.3.3. Analyses isotopiques et élémentaires	29
<b>I.4. Conclusion</b>	<b>32</b>
<b>I.5. Références Bibliographiques</b>	<b>34</b>
<b>Chapitre II: Techniques analytiques</b>	<b>37</b>
<b>II.1. L'électrophorèse capillaire (EC)</b>	<b>40</b>
<b>II.1.1. Principe général de l'EC</b>	<b>40</b>
II.1.1.1. Le flux électroosmotique	41
II.1.1.2. Le flux électrophorétique	43
II.1.1.3. Critères de séparation	45
II.1.1.4. L'électrolyte de support	47
<b>II.1.2. Préconcentration en EC</b>	<b>48</b>
II.1.2.1. Préconcentration par amplification du champ électrique (FASS)	50
II.1.2.2. Préconcentration par injection de large volume (LVSS)	51
II.1.2.3. L'isotachophorèse capillaire (ITP)	52
<b>II.1.3. Etat de l'art sur la séparation des actinides par électrophorèse capillaire (EC)</b>	<b>57</b>
<b>II.2. Spectrométrie de masse à source plasma et multicollection (ICPMS-MC)</b>	<b>62</b>
<b>II.2.1. Principe de l'ICPMS-MC</b>	<b>63</b>
II.2.1.1. Système d'introduction	63
II.2.1.2. La torche à plasma	64
II.2.1.3. Le système d'extraction et de focalisation	65
II.2.1.4. L'analyseur	66
II.2.1.5. Le système de détection	66
<b>II.2.2. Couplage EC-ICPMS-MC</b>	<b>69</b>
II.2.2.1. Conditions et contraintes	69
II.2.2.2. Le système d'interface	70

<b>II.2.3. Mesures isotopiques et phénomènes induits</b>	<b>72</b>
II.2.3.1. Problématique de la mesure isotopique en couplage	72
II.2.3.2. Interférences en ICPMS	72
II.2.3.3. Biais de masse	74
II.2.3.4. Dérives isotopiques	75
<b>II.3. Conclusion</b>	<b>78</b>
<b>II.4. Références Bibliographiques</b>	<b>79</b>
<b>Chapitre III: Séparation électrophorétique de l'U, du Th et du bloc lanthanides</b>	<b>85</b>
<b>III.1. Introduction</b>	<b>87</b>
<b>III.2 Matériels et conditions expérimentales</b>	<b>88</b>
<b>III.2.1 Instrumentation</b>	<b>88</b>
<b>III.2.2 Solutions d'études et conditions expérimentales</b>	<b>90</b>
<b>III.3. Résultats et discussions</b>	<b>90</b>
<b>III.3.1. Développement de la séparation par électrophorèse capillaire</b>	<b>92</b>
III.3.1.1. Etude de l'impact de l'HMBA	93
III.3.1.2. Etude de l'impact de l'acide malonique	95
III.3.1.3. Etude de l'impact de l'acide acétique	97
III.3.1.4. Etude de l'impact de l'acide formique	100
III.3.1.5. Conclusions	103
<b>III.3.2. Développement d'une étape de pré-concentration in-situ</b>	<b>104</b>
III.3.2.1. L'isotachophorèse capillaire	105
III.3.2.2. L'amplification de champ électrique	109
<b>III.4. Conclusion générale</b>	<b>117</b>
<b>III.5. Références Bibliographiques</b>	<b>119</b>
<b>Chapitre IV: Séparation électrophorétique de l'U, du Pu et du bloc lanthanides</b>	<b>121</b>
<b>IV.1. Introduction</b>	<b>123</b>
<b>IV.2. Matériels et conditions expérimentales</b>	<b>124</b>
<b>IV.2.1. Instrumentation</b>	<b>124</b>
IV.2.1.1. Alimentation électrique	125
IV.2.1.2. Gestion des fluides et des pressions	127
IV.2.1.3. Module d'électrophorèse capillaire (système d'EC)	129
IV.2.1.4. Systèmes de détection	131
<b>IV.2.2. Electrolytes et échantillons</b>	<b>134</b>
IV.2.2.1. Electrolytes	134
IV.2.2.2. Echantillons	135
<b>IV.3. Résultats et discussions</b>	<b>135</b>
<b>IV.3.1. Validation du montage expérimental d'électrophorèse en B<sub>à</sub>G</b>	<b>135</b>
<b>IV.3.2. Transposition de la séparation pour U-Pu</b>	<b>139</b>
IV.3.2.1. Résultats en transposition directe du protocole U-Th	139
IV.3.2.2. Utilisation du DTPA pour stabiliser le Pu(IV)	143
IV.3.2.3. Oxydation en Pu(VI)	150
IV.3.2.4. Conditions retenues pour l'analyse de solutions de combustibles	153
IV.3.2.5. Application de la séparation à une solution de combustible MOX	154
<b>IV.4. Conclusions</b>	<b>161</b>

<b>IV.5. Références bibliographiques</b>	<b>163</b>
<b>Chapitre V: Mesures isotopiques sur signaux transitoires obtenues par EC-ICPMS-MC</b>	<b>165</b>
<b>V.1. Etude des signaux transitoires et phénomène de dérive isotopique</b>	<b>168</b>
<b>V.1.1. Observation d'un phénomène de dérive isotopique</b>	<b>168</b>
<b>V.1.2. Etude du phénomène de fractionnement isotopique du néodyme en électrophorèse capillaire</b>	<b>171</b>
V.1.2.1. Matériel et méthodes.....	171
V.1.2.2. Mise en évidence d'un fractionnement isotopique dépendant de la masse induit par l'électrophorèse capillaire .....	174
V.1.2.3. Etude des paramètres pouvant influencer l'amplitude du fractionnement issu de la séparation .....	178
V.1.2.4. Conclusion.....	185
<b>V.2. Etude de la correction du biais de masse par la méthode d'injection de standards</b>	<b>186</b>
<b>V.2.1. Injection de standards entre les séparations</b>	<b>186</b>
<b>V.2.2. Injection de standards pendant les séparations</b>	<b>187</b>
<b>V.2.3. Validation de l'interface de couplage pour la correction du biais de masse</b>	<b>189</b>
<b>V.3. Mesures des rapports isotopiques de l'U et du Pu sur signaux transitoires</b>	<b>191</b>
<b>V.3.1. Echantillons d'étude</b>	<b>191</b>
<b>V.3.2. Résultats</b>	<b>191</b>
V.3.2.1. Mesures isotopiques de l'uranium sur des standards isotopiques .....	191
V.3.2.2. Mesures isotopiques du Pu et de l'U sur combustible irradié de type MOX .....	200
<b>V.4. Conclusion</b>	<b>205</b>
<b>V.5. Références Bibliographiques</b>	<b>207</b>
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>209</b>
<b>Annexes</b>	<b>213</b>



# Table des figures

<b>Figure I-1.</b> Schéma d'un crayon combustible (utilisé dans la majorité des réacteurs de type REP).....	8
<b>Figure I-2.</b> Tableau périodique récapitulatif des différentes familles constituant un combustible UOX et MOX irradié.....	9
<b>Figure I-3.</b> Évolution de la masse (g) des produits de fission formés pour différents combustibles ....	10
<b>Figure I-4.</b> Synoptique d'une dissolution « COMIR » mise en place sur un combustible irradié au LED à Marcoule.....	12
<b>Figure I-5.</b> Proportion des isotopes contenus dans le combustible irradié MOX E03 pour les actinides interférents entre eux.....	13
<b>Figure I-6.</b> Rayons ioniques des lanthanides oxydés au degré III.....	15
<b>Figure I-7.</b> Rayons ioniques des actinides à différents degrés d'oxydation pour un nombre de coordination de 6.....	16
<b>Figure I-8.</b> Domaine de stabilité approximé pour les interactions métal-ligand (ML) durant une séparation de quelques minutes.....	18
<b>Figure I-9.</b> Potentiels d'oxydo-réduction du plutonium à différents pH .....	20
<b>Figure I-10.</b> Profil d'évolution du facteur de rétention (k') pour la résine TEVA .....	23
<b>Figure I-11.</b> Profil d'évolution du facteur de rétention (k') pour la résine TRU .....	24
<b>Figure I-12.</b> Synoptique du mode opératoire pour la séparation U/Pu/ produits de fission (PF) + actinides mineurs.....	28
<b>Figure I-13.</b> Chromatogrammes de séparation des produits de fission contenus dans une solution de combustible avec détection par UV (a) et par scintigraphie (b).....	29
<b>Figure I-14.</b> Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'un TIMS nucléarisé.....	30
<b>Figure II-1.</b> Schéma illustrant l'ordre de sortie des espèces dans le cas d'une séparation cationique. .	41
<b>Figure II-2.</b> Schéma du profil d'écoulement de l'EOF en EC. ....	41
<b>Figure II-3.</b> Représentation schématisée de la double couche ionique à l'interface électrolyte-capillaire.....	42
<b>Figure II-4.</b> Schéma bilan des forces agissant sur une particule chargée positivement dans un champ électrique. La symétrie de l'atmosphère ionique initiale I s'est déplacée en II sous l'effet du champ électrique.....	44
<b>Figure II-5.</b> Illustration de l'effet du principe KRF lors de l'application d'une ddp dans un système comptant deux zones .....	49
<b>Figure II-6.</b> Représentation du principe de la préconcentration par amplification de champ (FASS)..	51
<b>Figure II-7.</b> Représentation d'une séparation de deux cations par ITP. ....	53
<b>Figure II-8.</b> Diagramme schématisé de frontière échantillon-ET avec les ions H <sup>+</sup> comme ions terminaux. ....	57
<b>Figure II-9.</b> Séparation de lanthanides (2), Th (1) et UO <sub>2</sub> (3) obtenue par électrophorèse capillaire..	58
<b>Figure II-10.</b> Séparation du La(III), Th(IV), Np(V) et de l'U(VI) obtenue par électrophorèse capillaire.....	59
<b>Figure II-11.</b> Séparation de l'Am(III), du Np(V) et de l'U(VI) obtenue par électrophorèse capillaire. ....	60
<b>Figure II-12.</b> Schéma d'un ICPMS-MC Neptune Plus .....	63
<b>Figure II-13.</b> Schéma d'une torche à plasma avec sa spire d'induction .....	64
<b>Figure II-14.</b> Interface échantillonneur-écorceur.....	65
<b>Figure II-15.</b> Système de lentilles de transfert du Neptune Plus.....	65
<b>Figure II-16.</b> Schéma électrique d'un détecteur de Faraday.....	67
<b>Figure II-17.</b> Schéma de fonctionnement d'un MiraMist CE.....	71
<b>Figure II-18.</b> Illustration du phénomène de dérive isotopique. Dérive observée sur du <sup>146</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd au cours du pic de <sup>144</sup> Nd après une séparation par électrophorèse capillaire .....	75
<b>Figure II-19.</b> Illustration de la méthode des pentes ou de régression linéaire.....	77

<b>Figure III-1.</b> Photo de l'interface utilisée pour le couplage entre l'électrophorèse capillaire et l'ICPMS. ....	88
<b>Figure III-2.</b> a) Cartouche support du capillaire pour l'EC-UV .....	89
<b>Figure III-3.</b> Electrophérogramme de la séparation par électrophorèse capillaire du La, Lu, Th et de l'U avec un électrolyte de séparation d'acide nitrique (a) 0,02% et (b) 0,10% .....	93
<b>Figure III-4.</b> Mobilités électrophorétiques du La, Lu, Th et de l'U en fonction de la concentration totale en acide 2,2-hydroxyméthylbutyrique (HMBA). ....	94
<b>Figure III-5.</b> Electrophérogramme de la séparation par électrophorèse capillaire du La, Lu, Th et de l'U avec un électrolyte de 0,008 mol.L <sup>-1</sup> d'HMBA ajusté à pH 3. ....	95
<b>Figure III-6.</b> Mobilités électrophorétiques du La, Lu, Th et de l'U en fonction de la concentration en acide malonique .....	96
<b>Figure III-7.</b> Electrophérogramme de la séparation par électrophorèse capillaire du La, Lu, Th et U, avec des conditions d'électrolyte de 0,1 mol.L <sup>-1</sup> d'acide malonique ajusté à pH 3. ....	97
<b>Figure III-8.</b> Mobilités électrophorétiques du La, Lu, Th et de l'U en fonction de la concentration totale en acide acétique .....	98
<b>Figure III-9.</b> Electrophérogramme de la séparation par électrophorèse capillaire du La, Lu, Th et de l'U avec un électrolyte de 0,4 mol.L <sup>-1</sup> d'acide acétique ajusté à pH 3. ....	100
<b>Figure III-10.</b> Mobilités électrophorétiques du La, Lu, U et Th en fonction de la concentration en acide formique. ....	101
<b>Figure III-11.</b> Electrophérogramme de la séparation par électrophorèse capillaire du La, Lu, Th et de l'U avec un électrolyte de 0,05 mol.L <sup>-1</sup> d'acide formique ajusté à pH 3. ....	102
<b>Figure III-12.</b> Electrophérogramme de la séparation par électrophorèse capillaire du La, Lu, Th et de l'U, avec un électrolyte de 0,30 mol.L <sup>-1</sup> d'acide formique ajusté à pH 3. ....	102
<b>Figure III-13.</b> Profils conductimétrique de séparation par ITP. ....	107
<b>Figure III-14.</b> Electrophérogrammes de séparations par électrophorèse capillaire du Th et de l'U dans des conditions d'électrolyte de 0,25 mol.L <sup>-1</sup> d'acide acétique ajusté à pH 3. ....	108
<b>Figure III-15.</b> Représentation du principe de la préconcentration par amplification de champ (FASS). ....	110
<b>Figure III-16.</b> Electrophérogramme de la séparation par électrophorèse capillaire du La, Lu, Th et de l'U avec un électrolyte de 0,25 mol.L <sup>-1</sup> d'acide acétique ajusté à pH 3. (a) Volume d'échantillon injecté de 1% - (b) Volume d'échantillon injecté de 10%. ....	111
<b>Figure III-17.</b> Représentation du facteur d'intensification du signal de l'U et du Th en fonction de la concentration en NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ou NH <sub>4</sub> Cl. ....	112
<b>Figure III-18.</b> Représentation de la résolution entre les pics de l'U et du Th en fonction de la concentration en NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ou NH <sub>4</sub> Cl. ....	113
<b>Figure III-19.</b> Electrophérogramme de la séparation par électrophorèse capillaire de La, Lu, Th et de l'U avec un électrolyte de 0,25 mol.L <sup>-1</sup> d'acide acétique et 0,05 mol.L <sup>-1</sup> (a) / 0,10 mol.L <sup>-1</sup> (b) de nitrate d'ammonium ajusté à pH 3 .....	114
<b>Figure III-20.</b> Protocole de remplissage du capillaire pour les tests d'influence du volume d'électrolyte dopé injecté .....	114
<b>Figure III-21.</b> Représentation du facteur d'intensification du signal de l'U et du Th en fonction du volume injecté d'électrolyte contenant du nitrate d'ammonium à 0,10 mol.L <sup>-1</sup> .....	115
<b>Figure III-22.</b> Séparation par EC du La, Lu, Th et de l'U avec un électrolyte de 0,25 mol.L <sup>-1</sup> d'acide acétique 0,10 mol.L <sup>-1</sup> de nitrate d'ammonium ajusté à pH 3 .....	116
<b>Figure IV-1.</b> Photo d'une Boîte à Gants (BàG) en dépression par rapport à l'extérieur. ....	124
<b>Figure IV-2.</b> Photo du générateur électrique installé à l'extérieur de la BàG. ....	126
<b>Figure IV-3.</b> Passages étanches des câbles des électrodes dans la BàG. ....	126
<b>Figure IV-4.</b> Photos des extrémités des deux électrodes du montage .....	127
<b>Figure IV-5.</b> Schéma de fonctionnement du Maesflow Controller de Fluigent installé en extérieur de la BàG .....	127
<b>Figure IV-6.</b> Photo du passage des voies de mise sous pression et des robinets connectés aux entrées d'air comprimé. ....	128
<b>Figure IV-7.</b> Photo du système d'EC avec les deux inserts disponibles permettant d'adapter l'enceinte pour qu'elle puisse accueillir différentes tailles de tube. ....	130

<b>Figure IV-8.</b> Schéma de fonctionnement du module d'EC .....	131
<b>Figure IV-9.</b> Schéma et photo du module EC et de l'interface avec l'ICPMS en mode séparation. ..	133
<b>Figure IV-10.</b> Photo de l'interface utilisée pour le couplage entre l'électrophorèse capillaire et l'ICPMS. ....	133
<b>Figure IV-11.</b> Photo de l'interface EC-ICPMS avec alimentation du liquide de compensation via l'utilisation du MFC. ....	134
<b>Figure IV-12.</b> Electrophérogrammes des séparations en préconcentration du La, Lu, Th et de l'U obtenus au cours de la première campagne analytique .....	136
<b>Figure IV-13.</b> Electrophérogrammes des séparations en préconcentration du La, Lu, Th et de l'U obtenus au cours de la première session analytique (Sép J(0)) et de la deuxième session analytique (Sép J((0)+7)). .....	137
<b>Figure IV-14.</b> Zone 1, Electrophérogramme de la séparation par en préconcentration du La, Lu, U et Pu obtenue avec un électrolyte de 0,25 mol.L <sup>-1</sup> d'acide acétique et 0,10 mol.L <sup>-1</sup> de nitrate d'ammonium ajusté à pH 3 .....	140
<b>Figure IV-15.</b> Electrophérogramme de la séparation par électrophorèse capillaire en préconcentration du La, Lu, U et Pu obtenue avec, un électrolyte de 0,25 mol.L <sup>-1</sup> d'acide acétique et 0,10 mol.L <sup>-1</sup> de nitrate d'ammonium ajusté à pH 3 .....	141
<b>Figure IV-16.</b> Agrandissement sur la zone de migration des lanthanides sur l'électrophérogramme de la Figure IV-15. Détection de Pu(III) (en gris) et d'Am(III) (en orange), co-migration de Pu(III) et Am(III) avec les lanthanides. ....	142
<b>Figure IV-17.</b> Electrophérogrammes de la séparation en préconcentration du La (en bleu), Lu (en rouge), U (en violet) et Pu (en gris) obtenus avec et sans DTPA dans l'échantillon. Composition de l'échantillon U/Pu/La/Lu de concentrations - 10/1/1/1 ppm (+ DTPA 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> ), un électrolyte de 0,25 mol.L <sup>-1</sup> d'acide acétique ajusté à pH 3.....	144
<b>Figure IV-18.</b> Schéma des deux protocoles testés pour l'introduction du DTPA via une injection en amont ou en aval de l'échantillon. ....	146
<b>Figure IV-19.</b> Electrophérogramme de la séparation en préconcentration du La, Lu, U et Pu obtenu avec un échantillon U/Pu/La/Lu de concentrations - 10/1/1/1 ppm + DTPA 10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> , un électrolyte de 0,25 mol.L <sup>-1</sup> d'acide acétique ajusté à pH 3 .....	147
<b>Figure IV-20.</b> Electrophérogrammes des séparations sans préconcentration du La, Lu, U et Pu avec injection d'un volume fini de BGE + DTPA 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> à t= 0 (a) et à t=24h (b) obtenue avec un électrolyte de 0,25 mol.L <sup>-1</sup> d'acide acétique ajusté à pH 3 .....	148
<b>Figure IV-21.</b> Electrophérogramme de la séparation en préconcentration du La, Lu, U et Pu obtenue avec un échantillon U/Pu/La/Lu de concentrations - 10/1/1/0,5 ppm + DTPA 10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> , un électrolyte de 0,25 mol.L <sup>-1</sup> d'acide acétique ajusté à pH 3 .....	149
<b>Figure IV-22.</b> Electrophérogramme de la séparation en préconcentration du La, Lu, U et Pu après oxydation de Pu et reprise de l'échantillon dans l'acide acétique 0,25 mol.L <sup>-1</sup> . Séparation obtenue un électrolyte de 0,25 mol.L <sup>-1</sup> d'acide acétique et 0,10 mol.L <sup>-1</sup> de nitrate d'ammonium ajusté à pH 3 ...	152
<b>Figure IV-23.</b> Electrophérogrammes des séparations sans préconcentration du La, Lu, U et Pu après oxydation de Pu et reprise de l'échantillon dans l'acide perchlorique 0,002 mol.L <sup>-1</sup> . Séparation obtenue avec un électrolyte de 0,25 mol.L <sup>-1</sup> d'acide acétique ajusté à pH 3 .....	153
<b>Figure IV-24.</b> Séparation sans préconcentration du La, Lu, U et Pu après oxydation de Pu et reprise de l'échantillon dans l'acide perchlorique 0,002 mol.L <sup>-1</sup> . Séparation obtenue avec un électrolyte de 0,25 mol.L <sup>-1</sup> d'acide acétique ajusté à pH 3 .....	154
<b>Figure IV-25.</b> Electrophérogramme de la séparation appliquée à une solution de combustible MOX E03. Volume d'échantillon injecté : 4,5 nL (environ 0,7 ng d'U et 0,05 ng de Pu). ....	156
<b>Figure IV-26.</b> Electrophérogramme de la séparation appliquée à une solution de combustible MOX E03. Volume d'échantillon injecté : 18 nL (environ 4 ng d'U et 0,25 ng de Pu). ....	156
<b>Figure IV-27.</b> Evolution de la forme des pics de migration du <sup>241</sup> Pu pour des concentrations croissantes en NH <sub>4</sub> Cl dans l'acide acétique 0,4 mol.L <sup>-1</sup> .....	157
<b>Figure IV-28.</b> Evolution de la forme des pics de migration du <sup>238</sup> U pour des concentrations croissantes en NH <sub>4</sub> Cl dans l'acide acétique 0,4 mol.L <sup>-1</sup> .....	158
<b>Figure IV-29.</b> Illustration de la première partie d'une séparation U-Pu pour un échantillon de combustible irradié MOX E03 avec 200 ppm d'U .....	159

<b>Figure IV-30.</b> Illustration de la deuxième partie d'une séparation U-Pu pour un échantillon de combustible irradié MOX E03 avec 200 ppm d'U .....	160
<b>Figure V-1.</b> Profil de migration de $^{235}\text{U}$ (en bleu) en couplage EC-ICPMS-MC et rapport isotopique $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ (en rouge) au cours de la détection de l'U .....	169
<b>Figure V-2.</b> Profil de migration du $^{144}\text{Nd}$ en couplage EC-ICPMS-MC et rapport isotopique $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ au cours de la détection du Nd .....	176
<b>Figure V-3.</b> Pourcentage d'amplitude de fractionnement isotopique entre les isotopes du Nd (avec $^{144}\text{Nd}$ comme référent) en fonction de la différence de masse entre les isotopes ( $m(^{xxx}\text{Nd}) - m(^{144}\text{Nd})$ )..	177
<b>Figure V-4.</b> Profil de migration du $^{144}\text{Nd}$ en couplage EC-ICPMS-MC et rapport isotopique $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ corrigé du décalage de temps de réponse des amplificateurs au cours de la détection du Nd ..	180
<b>Figure V-5.</b> Pourcentage de fractionnement/uma (capillaire de 100 cm, tension appliquée : 15 kV) en fonction de la longueur effective de séparation. ....	181
<b>Figure V-6.</b> Pourcentage d'amplitude du fractionnement isotopique entre les isotopes du Nd (avec $^{144}\text{Nd}$ comme référent) en fonction de la différence de masse entre les isotopes ( $m(^{xxx}\text{Nd}) - m(^{144}\text{Nd})$ ). Longueur de capillaire 100 cm, tension appliquée 15 kV et a) sans pression ajoutée, b) à 12 mbar, c) à 50 mbar et d) en mode ITP. ....	183
<b>Figure V-7.</b> Pourcentage d'amplitude de fractionnement isotopique/uma en fonction de la longueur du capillaire sans ajouter de pression (0 mbar). ....	184
<b>Figure V-8.</b> Couplage EC-ICPMS à deux nébuliseurs.....	187
<b>Figure V-9.</b> Schéma de la vanne 6 voies utilisée .....	188
<b>Figure V-10.</b> Séparation U/Th par EC avec injections de standard au cours de la séparation. ....	189
<b>Figure V-11.</b> Évolution de la forme du pic d'U en fonction de la concentration en U dans l'échantillon lors de sa mesure par EC-ICPMS-MC.....	193
<b>Figure V-12.</b> Séparation U/Th par EC obtenue pour l'IRMM-184 avec injections de standards d'IRMM-186 dans les conditions de séparation avec préconcentration.....	194
<b>Figure V-13.</b> Séparation U/Th par EC obtenue pour l'IRMM-187 avec injections de standards d'IRMM-186 dans les conditions de séparation sans préconcentration. ....	198
<b>Figure V-14.</b> Illustration d'une séparation U-Pu pour un échantillon de combustible irradié MOX E03 avec 200 ppm d'U, 15 ppm de Pu environ. ....	202

# Table des tableaux

<b>Tableau I-1.</b> Tableau récapitulatif des proportions moyennes en U, Pu, Am, Cm, Nd, produits de fission et pour tous les actinides pour des combustibles de type UOX et MOX. ....	10
<b>Tableau I-2.</b> Principales interférences spectrales rencontrées pour l'uranium, le plutonium et le néodyme dans des combustibles irradiés. ....	13
<b>Tableau I-3.</b> Quantités d'éléments à déposer sur les filaments pour les analyses par TIMS au LANIE. ....	31
<b>Tableau I-4.</b> Synthèse des concentrations, volumes d'effluent et temps nécessaires pour une analyse d'U et de Pu avec la première étape de séparation U-Pu-PF sur résine échangeuse d'ions.....	33
<b>Tableau II-1.</b> Récapitulatif des conditions expérimentales pour la séparation d'actinides par électrophorèse capillaire. ....	61
<b>Tableau II-2.</b> Masses atomiques des isotopes du Pu et des deux éléments proches en masse l'U et l'Am et pouvoir de résolution nécessaires pour s'affranchir des interférences isobariques. ....	73
<b>Tableau III-1.</b> Synthèse des agents complexants testés, de leur formule chimique et de leur constante de complexation avec U et Th à force ionique (I) 1,0M et 25°C [14-17]. ....	92
<b>Tableau III-2.</b> Concentration d'U et de Pu dans une solution de combustible de type MOX et masses injectées dans un capillaire (cap) de 80 cm de longueur et de 75 µm de diamètre. ....	104
<b>Tableau III-3.</b> Composés envisagés comme électrolyte terminal (ET) et leurs mobilités électrophorétiques mesurées dans l'électrolyte de séparation (1 mol.L <sup>-1</sup> acide acétique, pH 2,4).....	106
<b>Tableau IV-1.</b> Résumé des résultats obtenus lors des tests du montage EC-ICPMS en BâG (avant fermeture définitive de la BâG) .....	138
<b>Tableau V-1.</b> Paramètres instrumentaux et conditions opératoires .....	174
<b>Tableau V-2.</b> Rapports isotopiques <sup>233</sup> U/ <sup>235</sup> U obtenus avec couplage à deux nébuliseurs .....	190
<b>Tableau V-3.</b> Paramètres instrumentaux et conditions opératoires pour l'analyse de l'IRMM-184. .	192
<b>Tableau V-4.</b> Rapports isotopiques <sup>235</sup> U/ <sup>238</sup> U et <sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U de l'IRMM 184. Le standard injecté pour la correction du biais de masse est l'IRMM-186. Le biais de masse a été corrigé en utilisant les valeurs de β du rapport <sup>235</sup> U/ <sup>238</sup> U mesurés sur les standards 2 et 3 indiqués à la Figure V-12. ....	195
<b>Tableau V-5.</b> Paramètres instrumentaux et conditions opératoires pour l'analyse de l'IRMM-187. .	196
<b>Tableau V-6.</b> Rapports isotopiques <sup>235</sup> U/ <sup>238</sup> U, <sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U et <sup>236</sup> U/ <sup>238</sup> U de l'IRMM-187.....	199
<b>Tableau V-7.</b> Paramètres instrumentaux pour l'analyse de la solution de combustible irradié MOX E03. ....	201
<b>Tableau V-8.</b> Rapports isotopiques <sup>235</sup> U/ <sup>238</sup> U, <sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U et <sup>236</sup> U/ <sup>238</sup> U du combustible MOX E03 obtenus dans les conditions présentées dans le Tableau V-7. La concentration en <sup>238</sup> U de la solution injecté est d'environ 200 ppm. ....	203
<b>Tableau V-9.</b> Rapports isotopiques <sup>238</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu, <sup>240</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu, <sup>241</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu et <sup>242</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu du combustible MOX E03 obtenus dans les conditions présentées dans le Tableau V-7. La concentration en Pu de la solution injecté est d'environ 15 ppm.....	203
<b>Tableau V-10.</b> Tableau récapitulatifs des concentrations, volumes, quantités et temps nécessaire à l'analyse d'un combustible irradié MOX en fonction du protocole suivi. ....	204

# Liste des abbreviations

ALARA	As Low As Reasonably Achievable
AcOH	Acide acétique
Am	Américium
BàG	Boite à Gants
$\beta$	Facteur de biais de masse
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives
Cm	Curium
CHON	Carbone, Hydrogène, Oxygène et Azote (Nitrogen)
Cps	Coups par seconde
DTPA	Acide diéthylènetriaminopentaacétique
EC	Électrophorèse Capillaire
EL	Électrolyte leader
EOF	Flux électroosmotique
ET	Électrolyte terminal
FASS	Field amplification Sample Stacking
HIBA	Acide alpha-hydroxy-isobutyrique
HMBA	Acide 2-hydroxy-2-methylbutyrique
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HTTA	2-thenoyltrifluoroacetone
I	Intensité
ICPMS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IISB	Intra Injection Sample-Standard Bracketing
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements
ITP	Isotachophorèse
KRF	Loi de régulation de Kohlrausch
La	Lanthane
LANIE	Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire
LC	Liquid Chromatography
LED	Laboratoire d'Etude de Dissolution
LRS	Linear Regression Slope (méthode des pentes)
Lu	Lutétium
LVSS	Large Volume Sample Stacking
M	Masse
MC	Multicollecteur
MES	Acide 2-morpholin-4-yl ethanesulfonique
MFC	MaesFlow Controller
MOX	Mixed OXydes
Nd	Néodyme
PAI	Peak Area Integration (méthode d'intégration d'aire de pic)
PF	Produits de Fission
ppm	Partie par million

Pu	Plutonium
Q	Quadripôle
R <sub>s</sub>	Pouvoir de résolution
REP	Réacteur à Eau sous Pression
RF	Radiofréquence
RNR	Réacteur à Neutrons Rapide
SEM	Multiplicateurs d'Electrons Secondaires
Sm	Samarium
TBA	TétraButylAmmonium
TEVA	TETraValent Actinides
Th	Thorium
TIMS	Thermal Ionization Mass Spectrometry
TOPO	TriOctylPhosphine Oxide
TRIS	2-Amino-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol
TRU	TRansUraniens
U	Uranium
uma	Unité de Masse Atomique
UOX	Uranium OXYdes
UPMC	Université Pierre et Marie Curie
UTEVA	Uranium et TETraValents Actinides
UV	UltraViolet





## **Introduction**

Dans le parc nucléaire français actuel, le combustible utilisé au cœur des réacteurs est composé d'oxyde d'uranium (UOX) ou d'un mélange d'oxyde d'uranium et de plutonium (MOX) dont la composition élémentaire et isotopique change au cours de son utilisation. Les réactions de capture et de fission de certains isotopes de l'uranium et du plutonium entraînent l'apparition de nombreux éléments dont les produits de fission (PF) et les actinides mineurs. Les codes de calculs neutroniques permettent la compréhension et la maîtrise de l'évolution de la composition élémentaire et isotopique des combustibles au cours de leur passage en réacteur et donc l'optimisation de l'utilisation du combustible. Ces codes sont également essentiels pour la connaissance du contenu d'un combustible à sa sortie du réacteur et par là même pour la gestion des déchets nucléaires. La qualification et la validation de ces codes de calculs se basent sur la confrontation des données de calculs aux données expérimentales. Des mesures isotopiques et élémentaires précises sur des tronçons de combustibles préalablement définis sont donc réalisées depuis de très nombreuses années au Laboratoire de développement Analytique Nucléaire Isotopique et Élémentaire (LANIE) du CEA Saclay. Ces tronçons de combustibles irradiés préalablement dissous en milieu nitrique concentré en cellule blindée sur le site de Marcoule sont envoyés après dilution au LANIE pour y réaliser des mesures isotopiques et élémentaires des actinides (U, Pu, Am, Cm ...) et de certains produits de fission (Nd, Cs, Sm, Eu, Gd, Sr...). Ces mesures nécessitent d'être réalisées avec des incertitudes de l'ordre de quelques pour mille. Ces analyses sont complexes dans la mesure où elles doivent être réalisées en boîte à gants en raison de l'activité des solutions et certains éléments ou isotopes d'intérêts ne sont présents qu'à l'état de traces dans une matrice complexe contenant de nombreux actinides et produits de fission. Les mesures isotopiques sont réalisées par des techniques de spectrométrie de masse multi collection en utilisant soit des spectromètres de masse à thermo ionisation (TIMS) soit des spectromètres de masse à source plasma à couplage inductif (ICPMS-MC). Afin de pouvoir quantifier précisément les éléments d'intérêt, il est nécessaire de préalablement les séparer chimiquement et les isoler afin de se départir des interférences spectrales et non spectrales. Les interférences spectrales et en particulier les interférences isobariques peuvent apparaître entre deux éléments dont les rapports masse sur charge ( $m/z$ ) sont trop proches pour être résolus par le spectromètre de masse. La séparation chimique des éléments permet aussi de s'affranchir des interférences non-spectrales qu'il est possible de rencontrer en spectrométrie de masse avec notamment des

effets de matrice pouvant impacter le processus d'ionisation de l'analyte et engendrer des biais sur les mesures.

Dans le cas des échantillons de solutions de combustibles irradiés la méthode conventionnelle, actuellement employée au LANIE pour séparer les éléments, se déroule en plusieurs étapes. La première étape du processus d'analyse est une étape de purification par chromatographie d'extraction sur support solide utilisant une résine échangeuse d'ions qui conduit à l'obtention de trois fractions : une fraction d'uranium, une fraction de plutonium et une fraction contenant les actinides mineurs et les produits de fission. Les fractions d'uranium et de plutonium sont ensuite analysées en isotopie et en concentration par TIMS ou ICPMS-MC. Les produits de fission et actinides mineurs contenus dans la troisième fraction sont séparés et isolés individuellement à l'issue d'une seconde étape de séparation par chromatographie liquide haute performance (HPLC). Chaque fraction pure des éléments d'intérêt est analysée aussi par TIMS ou ICPMS-MC. Dans le cas de l'analyse élémentaire, la technique de dilution isotopique<sup>1</sup> est utilisée car elle permet d'obtenir des concentrations d'éléments en solution à des incertitudes de quelques pour mille. Ce protocole analytique très robuste est utilisé en routine au LANIE depuis de nombreuses années. Il permet d'alimenter les codes de calculs avec des données isotopiques et élémentaires de hautes précisions dans différents types de combustibles et à différents taux de combustion.

Bien que très satisfaisant d'un point de vue analytique ce protocole s'accompagne d'un certain nombre de contraintes concernant l'exposition des analystes et les volumes de déchets solides et liquides générés. Afin de se soumettre à une réglementation en matière de radioprotection qui reprend le principe d'optimisation ALARA (As Low As Reasonably Achievable) et de réduire au maximum les déchets liquides et solides dans une optique de respect des principes de la chimie verte, le laboratoire travaille sur le développement de nouveaux protocoles analytiques permettant de réduire au maximum les quantités d'échantillon, les temps de manipulation et donc l'exposition de l'analyste mais aussi les quantités de déchets produits. Cela étant les niveaux d'incertitudes doivent rester identiques afin que les analyses effectuées sur les combustibles restent pertinentes pour la validation et le développement des codes de calculs neutroniques.

---

<sup>1</sup> La dilution isotopique consiste à ajouter à l'élément à doser une quantité connue de traceur composé du même élément chimique mais de composition isotopique différente. La dilution isotopique s'appuie sur la mesure des rapports isotopiques de l'élément dans l'échantillon, le traceur et le mélange échantillon-traceur, pour la détermination de la concentration d'un élément.

L'objectif de cette thèse consiste ainsi à étudier et développer un protocole analytique applicable sur des échantillons de type combustibles irradiés et employant une technique séparative transposable sur plateforme miniaturisée. Cette plateforme miniaturisée devra pouvoir être couplée à un ICPMS-MC afin de réaliser en ligne l'analyse isotopique et élémentaire des éléments présents dans le combustible irradié.

En remplacement de la seconde étape de séparation par HPLC destinée au traitement de la fraction PF et actinides mineurs, des précédents travaux entrepris au laboratoire sur les techniques électrophorétiques de séparation comme l'isotachophorèse<sup>2</sup> (ITP) se sont révélés très prometteurs. En effet les techniques électrocinétiques permettent des séparations chimiques des ions en solutions avec de très bonnes efficacités pour des temps d'analyse courts et avec des volumes inférieurs à quelques microlitres. De par leur principe de fonctionnement, ces techniques sont facilement transposables en systèmes miniaturisés. Ces travaux ont aussi démontré la faisabilité du couplage des techniques électrophorétiques avec l'ICPMS-MC pour l'analyse isotopique de haute précision. Cette thèse s'intéresse donc à la première étape du protocole analytique la séparation de l'uranium, du plutonium et de la fraction PF et actinides mineurs et à sa transposition par des techniques électrophorétiques. Cette séparation sera directement couplée à un ICPMS-MC pour la mesure isotopique de l'uranium et du plutonium.

Initié par une présentation du contexte du projet de thèse, le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la chimie des éléments d'intérêts (U, Pu et les lanthanides) en solution afin d'identifier et de comprendre les phénomènes intervenants dans la séparation de ces éléments. Les techniques de séparation déjà étudiées dans la littérature et celles envisageables pour notre développement sont ensuite présentées et discutées. Le deuxième chapitre présente les principes des séparations par techniques électrophorétiques dont l'électrophorèse capillaire (EC) et son couplage avec l'ICPMS-MC pour la mesure directe des éléments après séparation. Le troisième chapitre présente les études menées par électrophorèse capillaire sur la complexation des éléments d'intérêts avec l'emploi du Th(IV) comme analogue chimique du Pu(IV) afin de pouvoir travailler dans un premier temps en laboratoire conventionnel. Ces études ont été effectuées dans le but de déterminer la composition optimale des électrolytes nécessaires à la séparation et à la pré-concentration des éléments étudiés tout en respectant les contraintes induites par le couplage avec l'ICPMS-

---

<sup>2</sup> L'isotachophorèse est une méthode de séparation électrophorétique qui, contrairement à l'électrophorèse capillaire, dispose d'un système électrolytique de séparation inhomogène. Sous l'effet de l'application d'un champ électrique les analytes se regroupent en bandes de solutés purs et migrent accolés les uns aux autres.

MC. La présentation et la validation du système d'électrophorèse capillaire conçu pour pouvoir transposer le protocole analytique en boîte à gants sont développées au chapitre quatre. Ce chapitre présente les études d'optimisation des conditions expérimentales pour obtenir la séparation de l'uranium, du plutonium et du bloc lanthanides la plus adaptée à la mesure précise des rapports isotopiques en ligne (en couplage avec un ICPMS-MC). Les premières séparations réalisées sur quelques nanolitres d'une solution de combustible irradié sont présentées et discutées. Le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit s'attache à présenter les développements et les résultats obtenus lors de l'application du couplage entre l'électrophorèse capillaire et l'ICPMS-MC pour la mesure des rapports isotopiques de l'uranium et du plutonium dans un premier temps sur des standards isotopiques puis sur des échantillons réels de solutions de combustibles irradiés.

Enfin après une conclusion générale, les perspectives ouvertes par ces travaux de thèse sont présentées et discutées.

# Chapitre I: Chimie du combustible irradié et analyses isotopiques et élémentaires

<b>I.1. Composition du combustible après irradiation</b>	<b>7</b>
<b>I.2. Dissolution et composition chimique d'une solution de combustible irradié</b>	<b>11</b>
<b>I.3. Séparation et purification des actinides et des produits de fission du combustible irradié</b>	<b>14</b>
<b>I.3.1. La physico-chimie des éléments d'intérêt</b>	<b>15</b>
I.3.1.1. Les lanthanides	15
I.3.1.2. Les actinides (uranium, plutonium et thorium)	16
<b>I.3.2. Séparation des actinides et lanthanides par chromatographie liquide dans le domaine du nucléaire</b>	<b>22</b>
I.3.2.1. Les chromatographies d'échange d'ions et d'extraction	22
I.3.2.2. La chromatographie liquide haute performance	25
<b>I.3.3. Protocole analytique mis en œuvre au LANIE</b>	<b>26</b>
I.3.3.1. Première étape de séparation	27
I.3.3.2. Deuxième étape de séparation	28
I.3.3.3. Analyses isotopiques et élémentaires	29
<b>I.4. Conclusion</b>	<b>32</b>
<b>I.5. Références Bibliographiques</b>	<b>34</b>

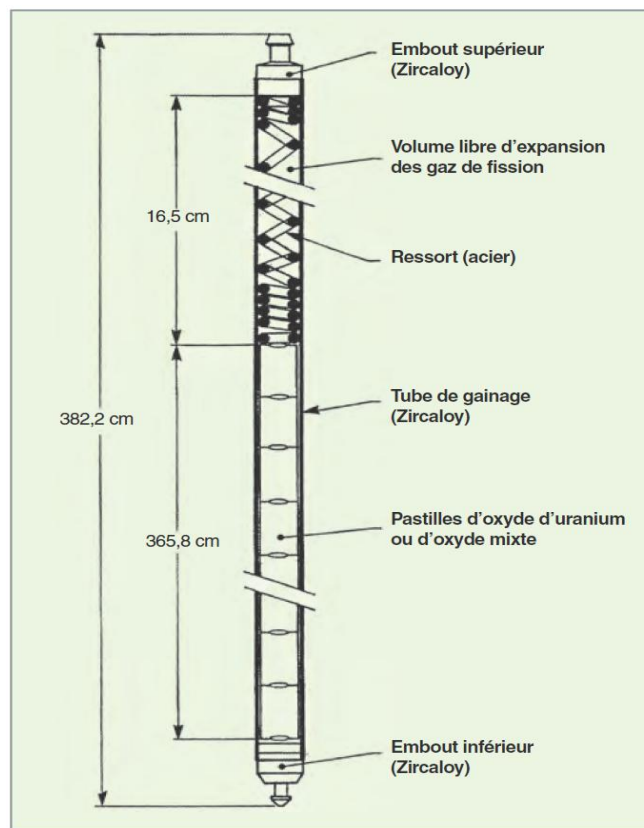


Les protocoles analytiques développés dans cette thèse sont dédiés à la caractérisation isotopique et élémentaire à des incertitudes de quelques pour mille d'échantillons de combustibles irradiés. Il apparaît donc indispensable dans un premier chapitre de décrire la composition élémentaire d'un combustible irradié et la physico-chimie des éléments qui présentent un intérêt pour leur caractérisation isotopique et élémentaire afin d'alimenter en données expérimentales les codes de calculs neutroniques. Le combustible irradié est un échantillon complexe en terme de composition chimique et son niveau d'activité radiologique nécessite de réaliser les analyses isotopiques et élémentaires en boîte à gants (BàG) afin de limiter l'exposition des analystes à la radioactivité. Dans ce chapitre, nous détaillerons les compositions élémentaires des différents types de combustibles utilisés dans le parc actuel de réacteurs nucléaires français en donnant des ordres de grandeurs des proportions relatives des principaux éléments d'intérêt. Nous présenterons ensuite l'étape de dissolution qui permet d'obtenir une solution de combustible dans un milieu acide nitrique concentré à partir de laquelle seront réalisées les analyses isotopiques et élémentaires. Puis, dans une dernière partie, nous aborderons les étapes de séparations et de mesures qui permettent la caractérisation isotopique et élémentaire des actinides et des lanthanides. Dans cette partie, la physico-chimie des éléments sera abordée puis nous nous intéresserons aux étapes de séparation en détaillant les méthodes existantes dans la littérature puis en se focalisant sur les protocoles actuellement en vigueur au LANIE. L'étape finale des mesures isotopiques et élémentaires par spectrométrie de masse sera détaillée ainsi que les exigences en termes d'incertitudes pour la qualification et la validation des codes de calculs neutroniques. Cette dernière partie nous permettra, pour le protocole actuel mis en place au LANIE d'avoir une estimation précise des quantités d'éléments nécessaires pour des analyses par spectrométrie de masse, des volumes de déchets générés et du temps nécessaire à la réalisation de l'ensemble du protocole analytique.

## **I.1. Composition du combustible après irradiation**

Deux familles de combustibles sont principalement utilisées dans le parc actuel de réacteurs nucléaires français : les combustibles standards des réacteurs à eau pressurisée (REP) constitués exclusivement d'oxyde d'uranium enrichi en uranium 235 (appelés UOX : Uranium OXYdes) et les combustibles mixtes constitués d'un mélange d'oxydes de plutonium et d'oxydes d'uranium naturel ou appauvri (appelés MOX : Mixed OXYdes).

L'enrichissement initial en uranium 235 dans les combustibles UOX peut atteindre jusqu'à 5% massique et la teneur initiale en plutonium des combustibles MOX peut aller jusqu'à 10% massique. Le combustible est conditionné sous forme de pastilles frittées empilées dans une gaine métallique (aussi appelée tube de gainage) afin de confiner le combustible et d'assurer son maintien mécanique ainsi que le bon transfert de la chaleur, produite par les réactions nucléaires, vers le fluide caloporteur tout en jouant le rôle de garant du confinement des radioéléments. L'ensemble est appelé crayon de combustible dont un schéma détaillé est présenté sur la Figure I-1. Ces crayons sont regroupés pour former ce qu'on appelle un « assemblage combustible ». Un cœur de réacteur à eau pressurisée compte 157 assemblages chacun composé de 254 crayons.

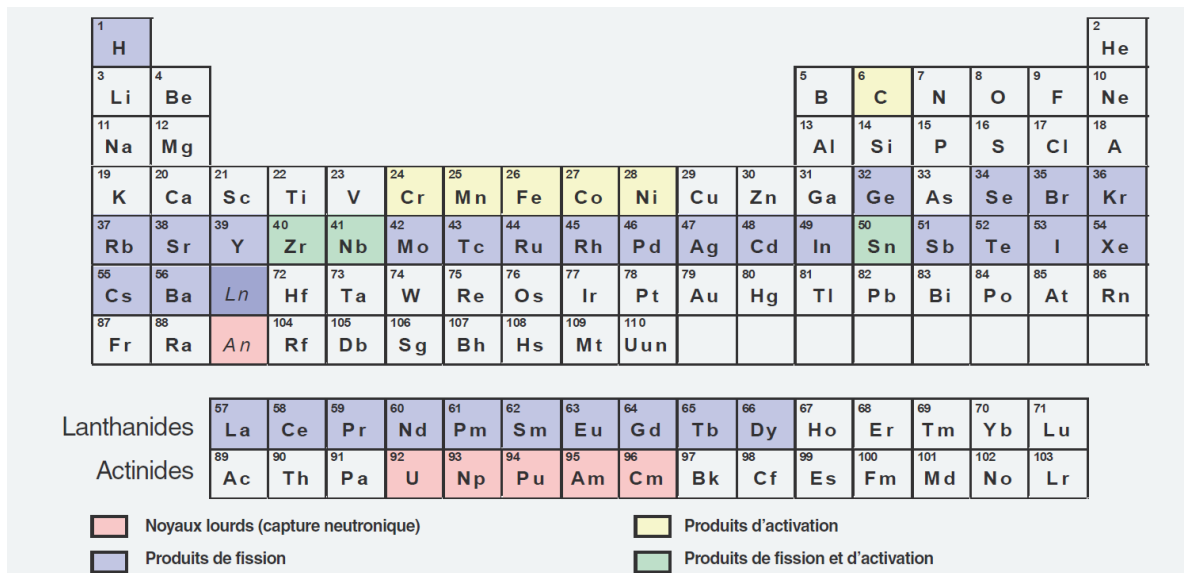


**Figure I-1.** Schéma d'un crayon combustible (utilisé dans la majorité des réacteurs de type REP) [1].

Au cours de l'irradiation en réacteur, la composition du combustible évolue. La fission de certains isotopes de l'uranium et du plutonium va donner naissance à plus d'une trentaine d'éléments, appelés produits de fission. Certains éléments comme le neptunium, l'américium et le curium, appelés actinides mineurs, initialement absents du combustible, vont être produits par des phénomènes de captures neutroniques. D'autres éléments, appelés produits

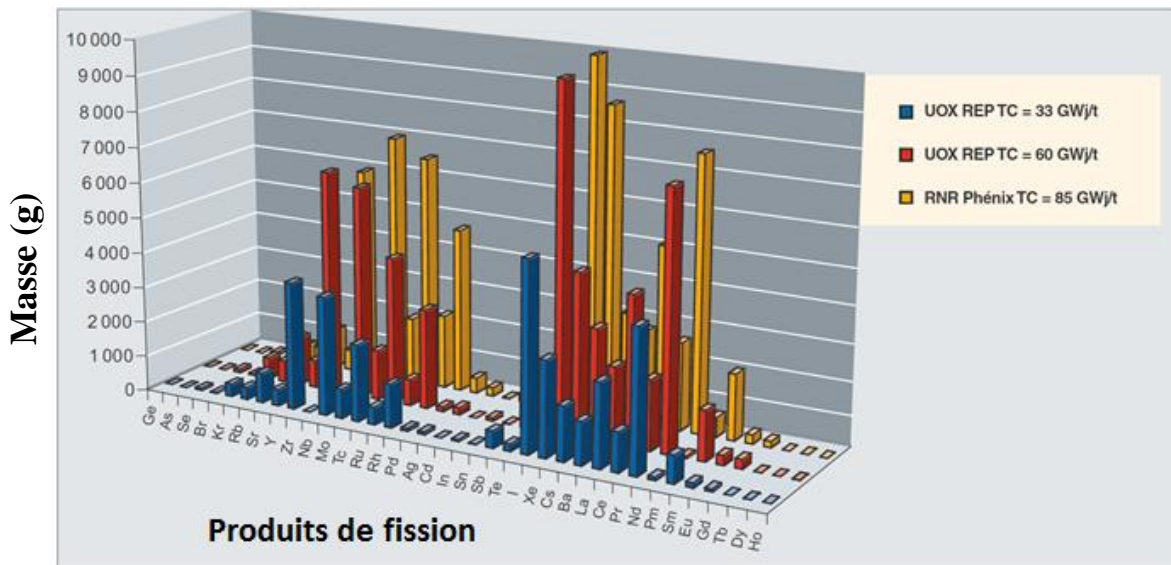


d'activations, sont également formés dans le combustible suite à des phénomènes de captures neutroniques au cours desquelles les matériaux constituant la gaine et l'assemblage vont capter des neutrons. A l'issue de sa période d'exploitation, le combustible contient près de 400 nouveaux nucléides (ou radio-isotopes) dont plus d'une centaine demeurent après une période de refroidissement en piscine de quelques années destinée à abaisser le taux d'activité du combustible par désintégration des isotopes à vie courte. La Figure I-2 présente les différents éléments présents dans un combustible irradié de type UOX ou MOX.



**Figure I-2.** Tableau périodique récapitulatif des différentes familles constituant un combustible UOX et MOX irradié [1].

Peu après son déchargement, le combustible UOX est constitué en moyenne de 95% d'uranium résiduel, 1% de plutonium et d'actinides mineurs et 4% de produits de fission. Les produits de fission formés vont être présents en quantités très variables dans le combustible. La Figure I-3 présente la composition en produits de fission de trois combustibles différents après irradiation.



**Figure I-3.** Évolution de la masse (g) des produits de fission formés pour différents combustibles. Les combustibles « RNR » représentent un troisième type de combustible utilisé pour les réacteurs à neutrons rapides de quatrième génération utilisant principalement des combustibles de type MOX et le sodium liquide comme fluide caloporteur. TC correspond au taux de combustion assimilé ici à la quantité d'énergie thermique par unité de masse de matière dite fissile (il est exprimé en Gigawatt jour par tonne de combustible) [1].

Parmi tous les éléments présents dans un combustible irradié, on distingue des éléments d'intérêt qu'il est particulièrement important de suivre pour la qualification et la validation des codes de calculs neutroniques. En fonction du type de combustible, UOX ou MOX, les teneurs de ces éléments varient. Le Tableau I-1 présente les proportions moyennes, calculées sur la base des combustibles analysés au LANIE, pour les deux types de combustibles UOX et MOX après irradiation.

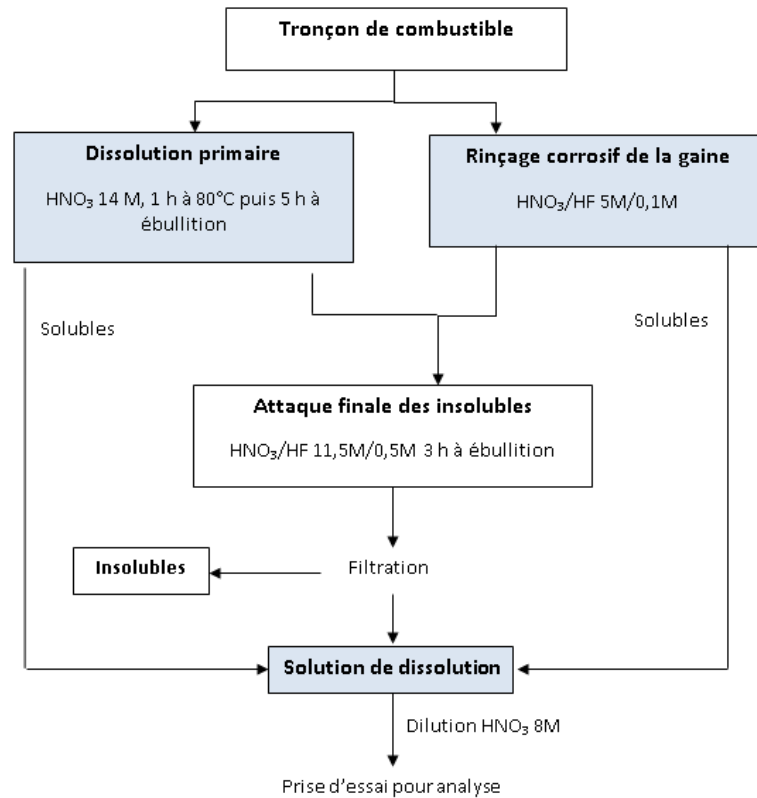
**Tableau I-1.** Tableau récapitulatif des proportions moyennes en U, Pu, Am, Cm, Nd et produits de fission et des rapports U/Pu et U/lanthanides pour des combustibles de type UOX et MOX.

	UOX	MOX
<b>Actinides majeurs</b>	93 %	93 %
<b>U</b>	91 %	87 %
<b>Pu</b>	1,3 %	5 %
<b>Am</b>	0,1 %	0,4 %
<b>Cm</b>	0,03 %	0,1 %
<b>Produits de Fissions</b>	7 %	7 %
<b>Nd</b>	0,8 %	0,7 %
<b>U/Pu</b>	70	20
<b>U/lanthanides</b>	45	45

Comme indiqué précédemment, la conception et la gestion des assemblages combustibles font appel à des codes de calcul neutronique servant à prévoir et à contrôler le comportement du combustible en fonctionnement dans un réacteur. Ces codes de calcul permettent de prédire l'évolution de la composition élémentaire et isotopique du combustible au cours du temps en fonction des conditions d'exploitation [2, 3]. Afin de pouvoir qualifier et valider ces codes, des mesures isotopiques et élémentaires en laboratoire sont régulièrement réalisées sur des tronçons de combustibles après leur passage en piscine de refroidissement. Les éléments d'intérêt pour la validation et la qualification des codes de calculs sont principalement l'uranium, le plutonium, les actinides mineurs (Np, Am, Cm) ainsi que des produits de fission (Nd, Cs, Eu, Gd, Sm, Ce,...). En particulier, le néodyme (Nd) et le césium (Cs) sont deux produits de fission d'intérêt car ils permettent de calculer précisément le taux de combustion. Le taux de fission du Nd, par exemple, est proportionnel au taux de combustion de l'assemblage et représente donc un bon indicateur de la puissance résiduelle de ce dernier.

## **I.2. Dissolution et composition chimique d'une solution de combustible irradié**

Chaque tronçon de combustible choisi pour être analysé est découpé et, après extraction mécanique de la gaine, dissous en cellules blindées dans les installations du Laboratoire d'Etude de Dissolution de Marcoule (LED). Toutes les dissolutions sont réalisées en milieu acide et selon les éléments à analyser, deux types de dissolution peuvent être mises en œuvre. Le premier type de dissolution appelé dissolution de type « COMIR » est illustré à la Figure I-4. Cette dissolution s'applique dans le cas où seule l'analyse isotopique et élémentaire des actinides (U, Pu, Am, Cm,...), des traceurs du taux de combustion (Nd, Cs), et plus généralement des lanthanides (Sm, Eu, Gd, Ce,...) est requise. Elle inclut une première phase de dissolution du combustible dans de l'acide nitrique 14 M et d'un rinçage de la gaine dans un milieu fortement corrosif composé d'acide nitrique (5 M) et d'acide fluorhydrique (0,1 M). Après filtration, la fraction solide résiduelle est finalement mise en solution selon une seconde étape de dissolution qui prévoit à nouveau l'utilisation d'un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique mais à des concentrations plus importantes (11,5 M et 0,5 M respectivement). Après une étape de filtration des insolubles (à J+1), la solution de dissolution obtenue est diluée. Des aliquotes de cette solution de dissolution diluée sont envoyées au LANIE pour la réalisation des analyses isotopiques et élémentaires.



**Figure I-4.** Synoptique d'une dissolution « COMIR » mise en place sur un combustible irradié au LED à Marcoule.

La solution de dissolution contient la quasi-totalité (> 99%) des actinides (U, Pu, Np, Am, Cm) et des lanthanides (du La au Ho). Les insolubles mentionnés sur la Figure I-4 sont principalement constitués d'éléments métalliques (Mo, Tc, Ru, Rh, Ag,...) qui nécessitent des reprises en acide chlorhydrique. Si l'analyse des éléments métalliques est requise, un deuxième type de dissolution comportant plusieurs étapes de reprise en milieu chlorhydrique est réalisé pour parvenir à leur dissolution complète.

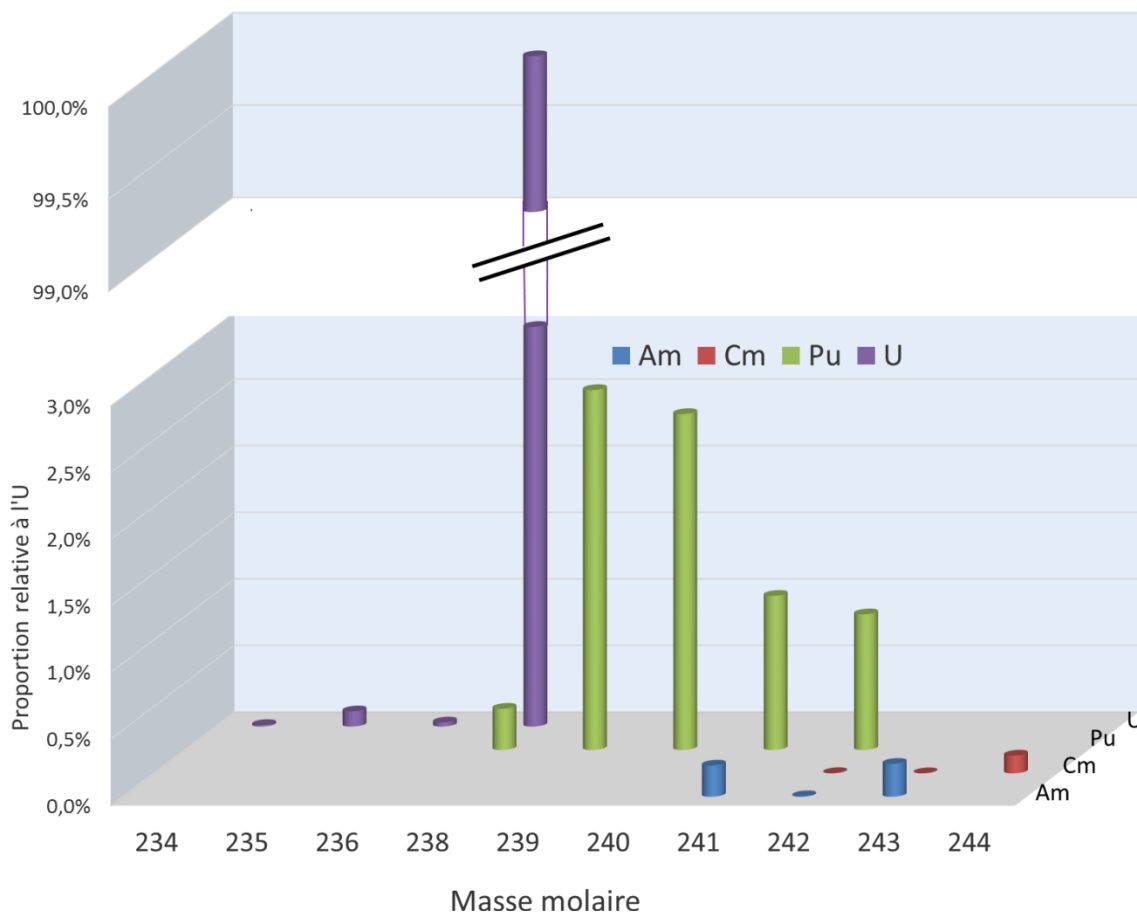
Les solutions diluées vont faire l'objet d'analyses isotopiques et élémentaires en BâG au LANIE. Dans la mesure où des incertitudes de l'ordre du pour mille sont requises sur les rapports isotopiques, les techniques de spectrométrie de masse en adéquation avec ces objectifs sont la spectrométrie de masse à thermo-ionisation, TIMS (cf. §I.3.3.3), ou à source plasma et multicollecion, ICPMS-MC (cf. chapitre II.2). Du fait de la séparation des ions en fonction de leur rapport masse/charge, les principales difficultés de mesures attendues sont liées aux interférences spectrales (même rapport  $m/z$ ) et non spectrales (effets de matrice) rencontrées dans un combustible après irradiation. La quasi-totalité des éléments présentent des interférences isobariques avec les éléments voisins en masse.

Des exemples des principales interférences spectrales rencontrées pour l'analyse de l'U, du Pu et du Nd dans des échantillons de combustibles irradiés sont présentés dans le Tableau I-2.

**Tableau I-2.** Principales interférences spectrales rencontrées pour l'uranium, le plutonium et le néodyme dans des combustibles irradiés.

Isotopes d'intérêts	Interférents principaux
$^{238}\text{U}$	$^{238}\text{Pu}$
$^{238,241,242}\text{Pu}$	$^{238}\text{U}$ , $^{241,242}\text{Am}$ , $^{242}\text{Cm}$
$^{142,144, 148,150}\text{Nd}$	$^{142}\text{Ce}$ , $^{144}\text{Ce}$ , $^{148,150}\text{Sm}$

La Figure I-5 illustre les proportions élémentaires relatives à l'uranium des principaux isotopes des actinides pouvant interférer dans un combustible de type MOX.



**Figure I-5.** Proportion des isotopes contenus dans le combustible irradié MOX E03 pour les actinides interférents entre eux (ici U, Pu, Am et Cm). Les valeurs sont indiquées en pourcent par rapport à la quantité d'uranium total.

Les TIMS et ICPMS-MC actuels ne présentent pas des résolutions suffisantes pour s'affranchir des interférences isobariques entre les éléments présents dans le combustible. Par exemple, dans le cas de l'interférence isobarique entre les isotopes 238 du Pu et de l'U, la résolution minimale nécessaire en spectrométrie de masse pour pouvoir résoudre l'interférence est de 190 000 ce qui est bien supérieur à la résolution maximale disponible à l'heure actuelle sur les dernières générations d'ICPMS-MC (environ 10 000 au maximum). D'autres stratégies analytiques doivent alors être envisagées. Des études ont montré qu'il était possible de résoudre certains problèmes d'interférences en utilisant des ICPMS-MC équipés d'une cellule de collision. Ces dispositifs instrumentaux permettent d'isoler un élément via l'ajout d'un gaz de réaction. Ainsi, Gourgiotis et al. [4] ont démontré que dans le cas de l'interférence  $^{238}\text{U}/^{238}\text{Pu}$  il était possible, de par la différence de réactivité de l'U et du Pu avec le  $\text{CO}_2$ , de lever cette interférence. Cependant, cette technique ne permet pas une analyse exhaustive de l'ensemble des éléments d'intérêt présents dans le combustible car elle dépend de la chimie des éléments et nécessite d'adapter le gaz de réaction en fonction des interférences à résoudre [4-7]. De plus, comme l'illustre la Figure I-5, le Pu possède d'autres isotopes susceptibles d'être interférés comme l'isotope 241 du Pu avec l'Am. Dans le cas de l'analyse de combustibles irradiés l'utilisation de protocoles de chimie séparative est donc privilégiée pour la résolution des problèmes d'interférences spectrales et non spectrales. Ces protocoles consistent à isoler les éléments d'intérêt afin d'obtenir une fraction purifiée de chaque élément avant leur analyse isotopique et élémentaire [8, 9].

### **I.3. Séparation et purification des actinides et des produits de fission du combustible irradié**

Comprendre les protocoles de chimie d'extraction et de séparation développés pour l'analyse des éléments d'intérêt dans le combustible impose au préalable de s'intéresser à leur chimie en solution.

### I.3.1. La physico-chimie des éléments d'intérêt

#### I.3.1.1. Les lanthanides

La famille des lanthanides regroupe les éléments du lanthane au lutétium. Leur chimie en solution est dominée par un état unique trivalent (+III). D'autres degrés d'oxydations comme le degré +IV pour le cérium (Ce) ou +II pour l'euporium et le lutétium sont également rencontrés sous certaines conditions mais ils font figures d'exception et leur stabilité n'est due qu'à l'adoption d'une configuration électronique hybridée plus stable comme celle du gaz rare Xe pour  $Ce^{4+}$ .

Les lanthanides présentent une très grande similitude physico-chimique entre eux. La seule distinction notable entre ces éléments résulte dans la diminution progressive de leur rayon ionique le long de leur période appelée contraction lanthanide. Elle est due au faible pouvoir d'écrantage de la sous-couche 4f vis-à-vis des couches externes 5 et 6. L'augmentation progressive de la charge nucléaire le long de la période s'accompagne d'une augmentation de la force d'attraction nucléaire à l'origine de cette contraction. Le rayon ionique du  $La^{3+}$  est estimé à 103 pm contre 86 pm pour le  $Lu^{3+}$  soit une diminution d'environ 15% le long de la période comme l'illustre la Figure I-6 qui représente le rayon ionique des lanthanides pour la période du La au Lu à un degré d'oxydation +3 [10].

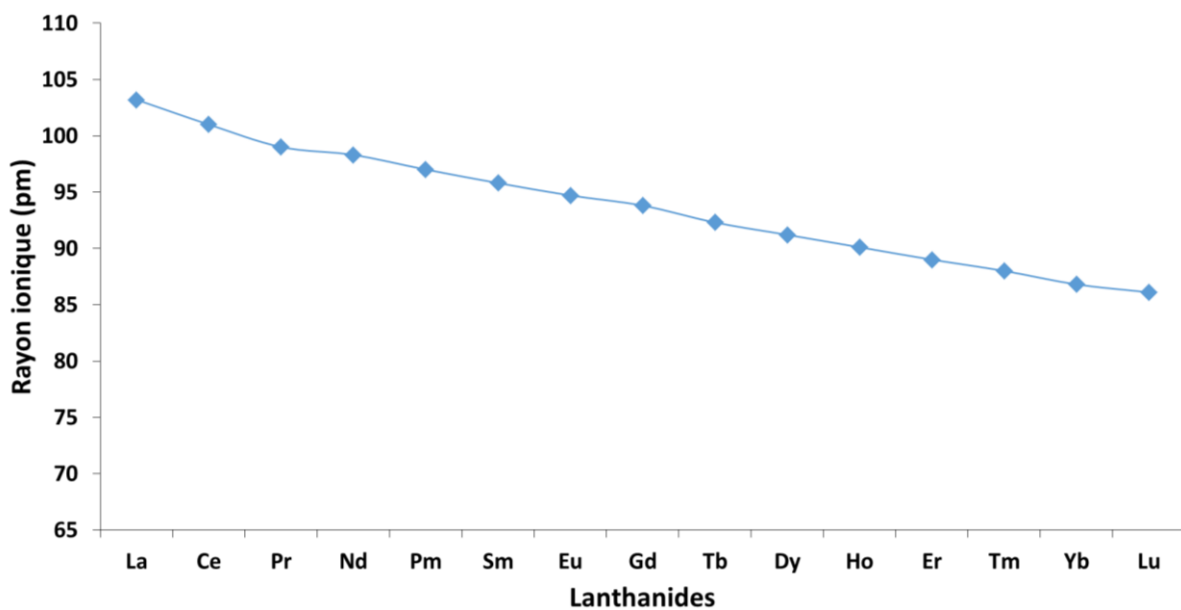


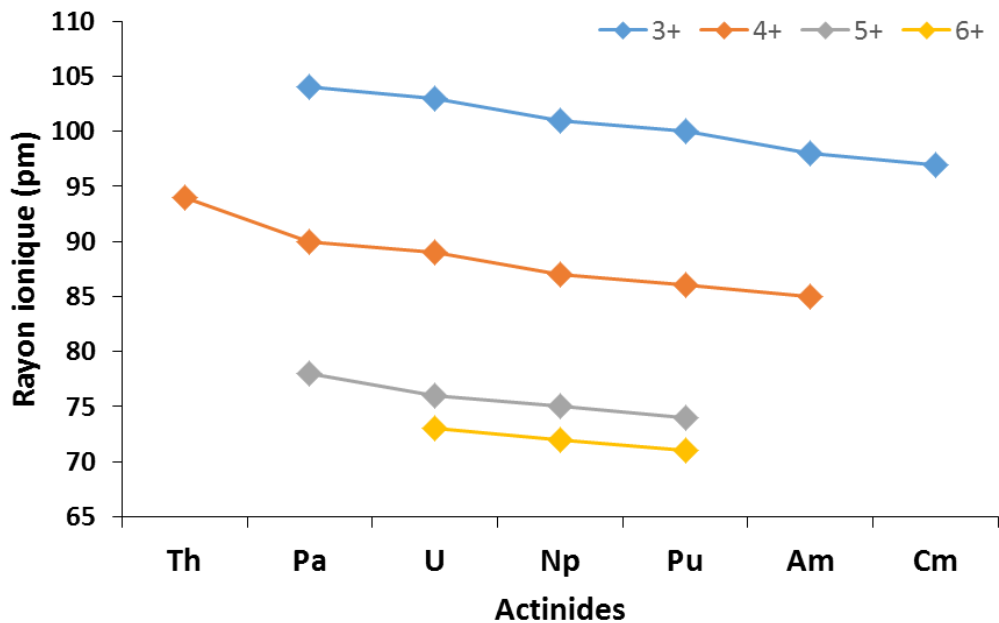
Figure I-6. Rayons ioniques des lanthanides oxydés au degré III [10].

La contraction lanthanide associée à l'augmentation de la charge nucléaire affecte la chimie de complexation des lanthanides en leur conférant une acidité de Pearson croissante. Ils forment préférentiellement des liaisons de coordination avec des composés qualifiés de bases dures présentant des doublets non liants tels que les molécules présentant les atomes de F, O, N ou S classés par force d'interaction. Sans l'effet de la contraction lanthanide et sa répercussion sur leur comportement complexant, la séparation chimique des lanthanides serait extrêmement difficile.

### I.3.1.2. Les actinides (uranium, plutonium et thorium)

#### I.3.1.2.1. Rayons ioniques et acidités

Les actinides appartiennent au bloc 5f et comme les lanthanides leur rayon ionique diminue le long de la période par remplissage progressif de la couche 5f qui se traduit par un effet de contraction. Par exemple, comme illustré à la Figure I-7, le rayon ionique passe de 94 pm pour Th(IV) à 86 pm pour Pu(IV) soit une diminution d'environ 10%.



		Rayon ionique (pm)							
		Actinides	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
Degré d'oxydation	3+			104	103	101	100	98	97
	4+		94	90	89	87	86	85	
	5+			78	76	75	74		
	6+				73	72	71		

**Figure I-7.** Rayons ioniques des actinides à différents degrés d'oxydation pour un nombre de coordination de 6 [11].



D'après le principe de Pearson [12], la plupart des actinides sont considérés comme des acides durs, en raison de leur faible rayon ionique et de leur forte électropositivité [13]. Ils vont donc préférentiellement interagir avec des bases dures, c'est-à-dire des composés possédant des atomes donateurs d'électrons comme les composés fluorés ou les donneurs oxygénés. Comme l'illustre la Figure I-7, le rayon ionique diminue avec le degré d'oxydation mais il diminue aussi le long de la série des actinides. A degré d'oxydation équivalent, il y a donc une augmentation de l'acidité (au sens de Pearson) des actinides en fonction de leur masse atomique.

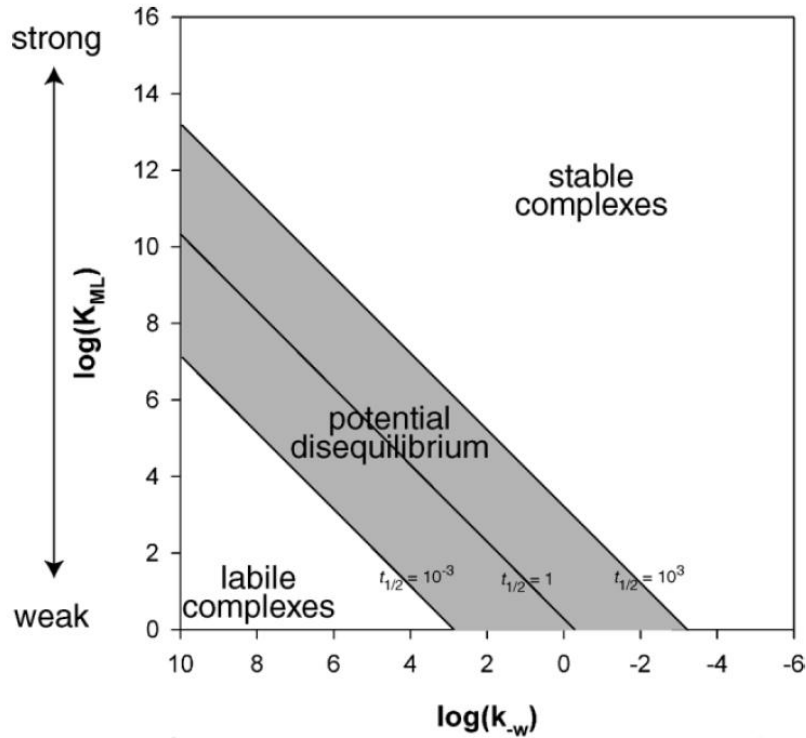
A la différence des lanthanides, la chimie des actinides est plus complexe en raison de la diversité des degrés d'oxydation existants et de la stabilité de ces degrés en solution. Le déficit d'électrons lié à l'état redox augmente l'effet de contraction qui est plus important entre deux états d'oxydation d'un même élément qu'entre deux actinides sous le même état d'oxydation (Figure I-7). La chimie en solution des actinides est donc dominée par leur degré d'oxydation en particulier pour les plus hauts degrés d'oxydation. Les actinides peuvent aussi interagir avec les composés azotés, notamment les nitrates qui sont souvent présents dans les matrices des solutions de combustibles irradiés.

#### **I.3.1.2.2. Chimie de coordination**

Les interactions entre les composés organiques présents en solution et les actinides vont avoir des impacts variables sur la stabilité des actinides en solution ainsi que sur leur degré d'oxydation. La thermodynamique et la cinétique de formation ou de stabilité des liaisons pouvant se former entre actinides et ligands permettent d'évaluer et de comparer les influences des composés organiques aussi appelés ligands lorsqu'ils interagissent avec des métaux ou d'autres éléments.

En lien avec la durée d'une analyse pour des séparations dites dynamiques comme la chromatographie liquide, les techniques électrocinétiques ou autres, Sonke et Salters [14] ont proposé un diagramme qui permet de définir selon la technique séparative employée le comportement « stable » ou « labile » d'une complexation métal-ligand (ML) en fonction de leur constante de cinétique de formation  $\log(k_w)$  et de leur constante thermodynamique de complexation  $\log(K_{ML})$ . Comme l'illustre la Figure I-8, un complexe avec un temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) très supérieur au temps de séparation ( $t_{sép}$ ) sera considéré comme « stable » alors qu'il apparaîtra comme « labile » dans le cas contraire ( $t_{1/2} \ll t_{sép}$ ). Une troisième zone est

représentée sur le diagramme qui correspond à une zone d'incertitude quant à l'équilibre qui régit la complexation où le comportement du complexe formé ne peut être affirmé ( $t_{1/2} \approx t_{\text{sép}}$ ).



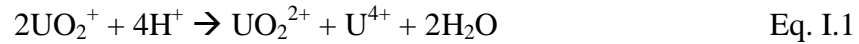
**Figure I-8.** Domaine de stabilité approximé pour les interactions métal-ligand (ML) durant une séparation de quelques minutes. Les zones grisées représentent les domaines pour lesquels le processus de complexation peut être en déséquilibre ( $0,001 < t_{1/2} < 1000$  s). [14]

Dans un protocole de chimie séparative, la définition des conditions de séparation va dépendre entre autres du caractère stable ou labile du complexe ou des complexes utilisés. Par exemple si la complexation ML est considérée comme stable le ligand pourra être seulement présent dans la solution échantillon alors que si la complexation est labile le ligand devra aussi être présent dans la phase liquide afin de pouvoir maintenir l'intégrité du complexe tout au long de l'analyse.

### I.3.1.2.3. Degré d'oxydation

#### *L'uranium*

L'uranium peut se trouver sous quatre degrés d'oxydation différents lorsqu'il est mis en solution. Ces formes oxydées pouvant exister en solution aqueuse vont de +3 à +6, cependant la forme tétravalente (U(IV)) et la forme hexavalente (U(VI)) sont beaucoup plus stables que les deux autres. En effet, l'uranium (V) se dismute facilement en U(VI) et U(IV) selon l'équation I.1.



L'U(III) est instable en solution, c'est un fort agent réducteur et il est ainsi lentement oxydé par l'eau ( $\text{H}^+$  en milieu acide et  $\text{H}_2\text{O}$  en milieu basique) et rapidement par l'oxygène de l'air. L'uranium (IV) s'oxyde lentement à l'air pour donner l'ion uranyle,  $\text{UO}_2^{2+}$ ; le taux d'oxydation est augmenté par la présence d'agents oxydants plus puissants que l'oxygène.

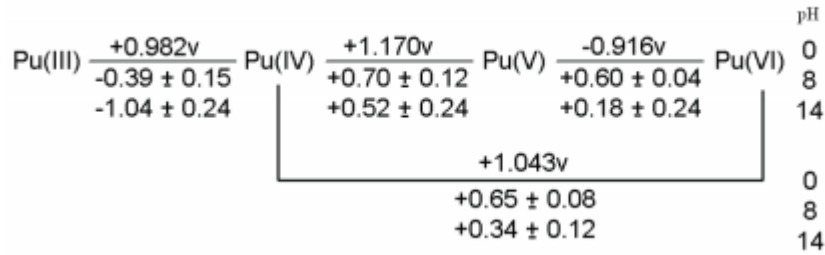
Ainsi U(IV) et U(VI) représentent la majorité des degrés d'oxydation de l'uranium étudiés en solution. L'uranium (VI) est l'état d'oxydation le plus stable en solution aqueuse ; le métal se trouve alors sous la forme d'ion uranyle. Dans l'eau, l'ion  $\text{U}^{6+}$  n'existe pas, il donne immédiatement  $\text{UO}_2^{2+}$ , l'ion uranyle qui permet la stabilisation de l'U(VI) dans l'eau suivant l'équation I.2.



L'uranium est présent dans le combustible sous sa forme dioxyde  $\text{UO}_2$ . Lors de la mise en solution du combustible en milieu acide nitrique l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  sera donc présent majoritairement en solution. D'après Milic et Suranji [15], le phénomène d'hydrolyse (principales formes hydrolysées :  $(\text{UO}_2)(\text{OH})^+$  et  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ ) débute à un pH supérieur à 2,5. En dessous de cette limite, l'U(VI) se présente exclusivement sous la forme  $\text{UO}_2^{2+}$ .

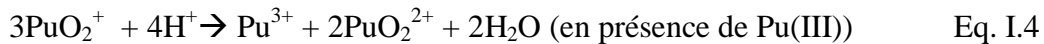
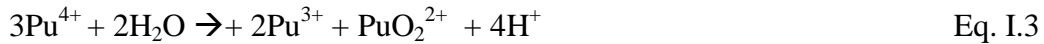
## Le plutonium

Le plutonium est l'actinide dont la chimie en solution est la plus complexe. Il peut être stable en solution aqueuse sous plusieurs degrés d'oxydation allant de l'état III à l'état VII. A l'exception du degré d'oxydation VII qui n'est stable que dans des conditions très basiques, les autres degrés peuvent coexister naturellement en solution. Cette situation est rendue possible par la proximité des potentiels des différents couples d'oxydo-réduction comme l'illustre la Figure I-9.

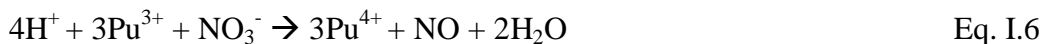


**Figure I-9.** Potentiels d'oxydo-réduction du plutonium à différents pH (0, 8, 14) [16].

En milieu acide, les degrés d'oxydation III et IV existent sous la forme d'ion aquo  $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$  et  $\text{Pu}^{4+}(\text{aq})$ . La forme la plus stable, en milieu acide, et la plus étudiée est celle de l'état d'oxydation IV (Pu(IV)). Cependant, le plutonium tétravalent est plus facilement hydrolysable que les autres états du plutonium et particulièrement au-dessus de pH 1. Une autre particularité du plutonium tétravalent qu'il partage avec le plutonium pentavalent (Pu(V)) est sa capacité à se dismuter en Pu(III) et Pu(VI) suivant les équations I.3, I.4 et I.5 [17].



Les conditions de dissolution du combustible sont favorables à une prédominance de la forme tétravalente en solution (solution d'acide nitrique concentré). Ainsi le plutonium est majoritairement sous forme Pu(IV) dans les solutions de combustible. La forme Pu(IV) est stabilisée par le très faible pH de la solution. De plus la présence de nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) stabilise la forme Pu(IV) par complexation et oxyde le Pu(III) en Pu(IV) suivant l'équation I.6 :



Dans le cas de la détermination des rapports isotopiques du Pu il est préférable de n'obtenir qu'un seul pic de migration du Pu avec la technique séparative et donc de mettre le Pu sous un seul degré d'oxydation. Cependant, les équilibres entre les différents degrés d'oxydation dépendent essentiellement de plusieurs paramètres comme la concentration en Pu, la force ionique, le pH, la température ou encore la présence de ligands. Or, certains de ces paramètres varient au cours d'un protocole de séparation, notamment la force ionique ou

le pH. Comme l'illustre l'exemple des nitrates, la présence d'un agent complexant peut non seulement favoriser l'oxydation ou la réduction d'une forme mais aussi en stabiliser une autre.

En milieu aqueux, le Pu(IV) forme rapidement des complexes avec des ions hydroxydes (OH<sup>-</sup>). En l'absence d'autres complexants, des complexes Pu(OH)<sup>3+</sup> se forment pour un pH inférieur à 0, à pH 1,5 il n'y a plus aucun Pu<sup>4+</sup> non complexé et à pH 3, les deux formes majoritaires sont Pu(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> et Pu(OH)<sub>3</sub><sup>+</sup> [18]. Le Pu(VI) est beaucoup plus stable vis-à-vis de l'hydrolyse, des complexes PuO<sub>2</sub>(OH)<sup>+</sup> ne se forment que vers un pH de 4 [19].

Des analogues chimiques sont souvent employés pour étudier le comportement des différents degrés redox du plutonium afin d'avoir des degrés d'oxydation plus stables mais aussi pour pouvoir travailler avec des éléments peu ou pas radioactifs. Ainsi l'euprium ou l'américium sont souvent utilisés sous leur degré III comme analogue du Pu(III). De même Th(IV) et U(VI) sont aussi souvent substitués à respectivement Pu(IV) et Pu(VI).

### **Le thorium**

Le thorium est très utilisé comme analogue chimique du Pu(IV) afin de pouvoir travailler hors BâG. Il ne possède qu'un seul degré d'oxydation stable en solution aqueuse, le degré tétravalent, sous la forme hydratée Th(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub><sup>4+</sup> [20]. Le thorium est considéré comme stable en solution dans la plupart des conditions tant que le pH demeure inférieur ou égal à 3 [21]. L'hydrolyse du thorium en solution aqueuse démarre vers pH 2-3 avec la formation de complexe Th(OH)<sup>3+</sup> [21-23]. La nature et la prédominance des différentes formes hydrolysées vont principalement dépendre du pH, de la force ionique et de la température du milieu [21, 22]. La présence (nature et concentration) d'un agent complexant va aussi influencer sur les formes hydrolysées du Th en solution [23, 24].

En conclusion, même si la chimie des lanthanides et des actinides est complexe les différences entre les éléments d'une même famille, aussi faibles soient elles, peuvent être exploitées pour permettre une séparation intra-période. La modification sélective de leur degré d'oxydation ou l'intégration de ligands modifiant leurs affinités avec les résines d'extraction permettent de différencier les propriétés physico-chimique des actinides et des lanthanides en solution afin de les séparer les uns des autres.

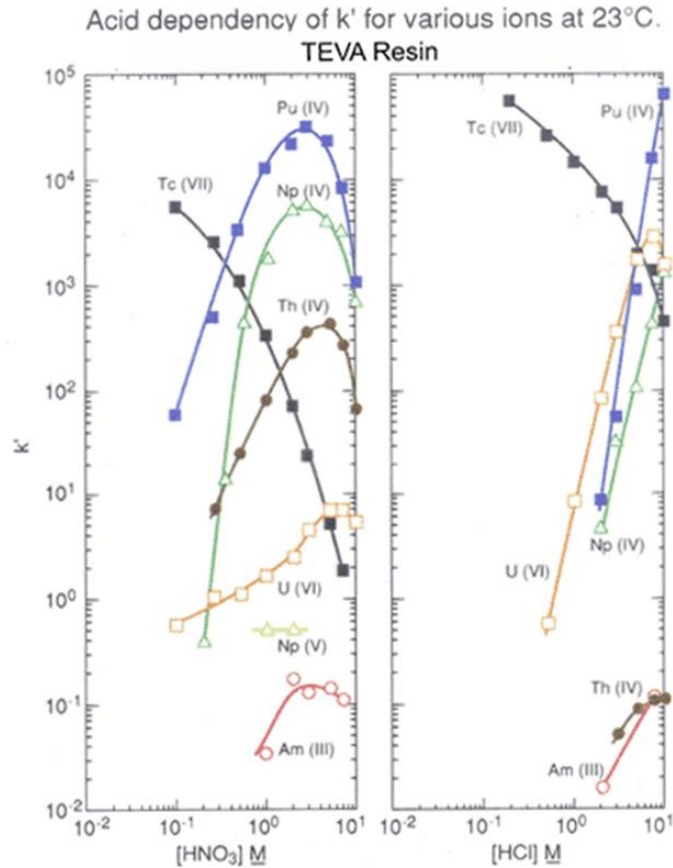
### **I.3.2. Séparation des actinides et lanthanides par chromatographie liquide dans le domaine du nucléaire**

Les techniques employées à ce jour pour la séparation et la purification des actinides et lanthanides dans des échantillons nucléaires, géologiques ou environnementaux sont nombreuses (co-précipitation, extraction liquide-liquide, chromatographie liquide) [25] et varient en fonction du type d'échantillon (matrice, quantité d'analytes,...), de la technique de caractérisation mise en œuvre et de l'application recherchée. Dans le cadre de la détermination de rapports isotopiques par spectrométrie de masse il est nécessaire de purifier les éléments afin de se départir principalement des interférences isobariques. Dans ce cadre, la chromatographie liquide est la technique séparative la plus répandue et notamment la chromatographie sur résine échangeuse d'ions [26, 27] ainsi que la chromatographie de partage qui utilise des résines appelées résines d'extraction. Cette partie est consacrée à une courte revue bibliographique des séparations existantes actuellement en chromatographie liquide en se focalisant sur des applications sur les combustibles irradiés et les actinides. Cet état de l'art nous apparaît important afin de repositionner les séparations existantes par chromatographie et de situer leurs limitations actuelles vis-à-vis des objectifs de réduction des quantités de matières et des volumes de déchets.

#### **I.3.2.1. Les chromatographies d'échange d'ions et d'extraction**

L'utilisation de séparations sur résines échangeuses d'ions ou d'extraction est le moyen le plus utilisé pour séparer individuellement les actinides de leur matrice de départ. La chromatographie sur résines échangeuses d'ions est une technique séparative employant des groupes fonctionnels adsorbés en surface la résine. Les résines échangeuses d'ions sont utilisées comme phase stationnaire en chromatographie. Elles sont composées de groupements fonctionnels chargés négativement (anioniques :  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CO}_2^-$ , ...) ou positivement (cationiques :  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ , ...) auxquels sont associés des contre-ions ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , ...). Les contre-ions peuvent être remplacés par des ions de même charge. Le principe de la séparation sur résines réside sur cet échange de contre-ions. La séparation des actinides s'effectue avec des résines cationiques ou anioniques car les actinides forment des complexes anioniques ou cationiques en milieu très acide (complexes avec les nitrates ou les chlorates par exemple). Dans le cas de résines anioniques, l'affinité du cation pour les groupements fonctionnels de la résine augmente avec la charge et diminue lorsque le rayon hydrodynamique du cation augmente. L'élution des éléments s'effectue avec des solutions

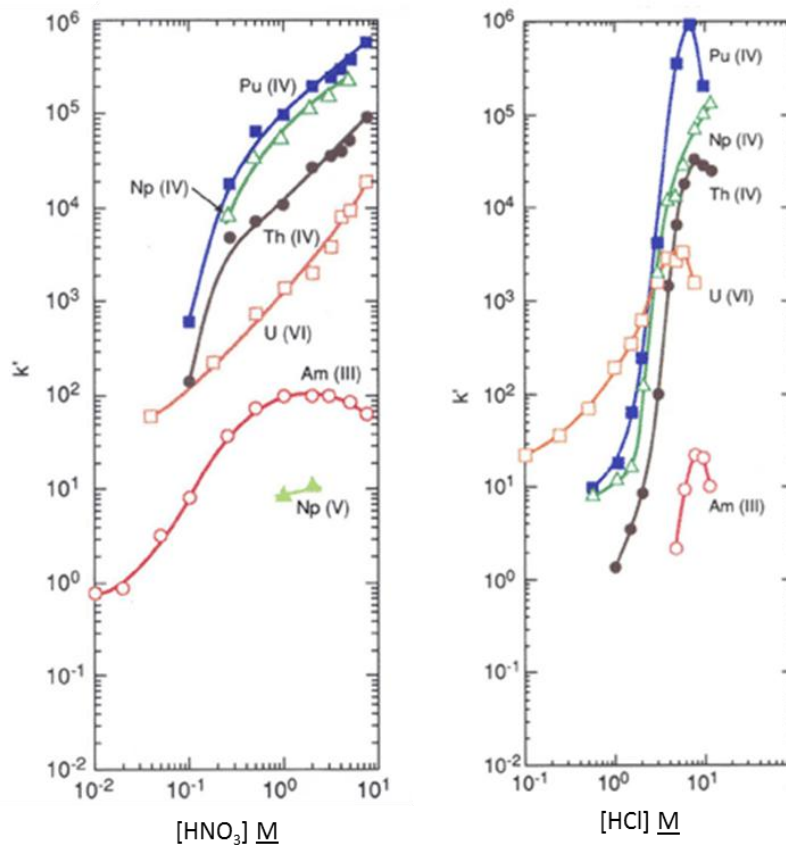
d'acides plus ou moins concentrées. De manière générale, les actinides sont bien retenus lorsque l'acidité de la phase mobile est forte et sont décrochés de la résine en augmentant progressivement l'acidité de la phase mobile comme l'illustre le profil de rétention présenté à la Figure I-10 pour la résine TEVA (aliphatique amine quaternaire) qui est une des plus utilisées et qui est similaire à la résine AG1-X4 aussi très utilisée dans le domaine du nucléaire.



**Figure I-10.** Profil d'évolution du facteur de rétention ( $k'$ ) du Pu(IV), Np(IV), Th(IV), U(VI), Np(V), Am(III) et Tc(VII) en fonction de la concentration du milieu en acide nitrique et en acide chlorhydrique pour la résine TEVA [27].

La chromatographie d'extraction est à mi-chemin entre l'extraction liquide-liquide et la chromatographie liquide. Le processus de séparation utilise un extractant (composé organique) imprégné ou greffé sur un support inerte (silice poreuse ou polymère organique). Parmi les résines en chromatographie d'extraction les plus utilisées, nous retrouvons les résines TRU (l'oxyde d'octylphenyl-N,N-di-isobutylcarbamoylephosphine dissous dans du tri-n-butyl phosphate), UTEVA (diamyl amylophosphonate) et TOPO (oxyde de t-octylphosphine) [26-31]. Les actinides sont retenus sur la résine par complexation avec l'extractant adsorbé

sur le support de la résine. L'éluion des actinides est ensuite obtenue en faisant varier l'acidité du milieu afin de défavoriser la complexation entre les actinides et l'extractant et ainsi réduire la rétention des actinides, comme l'illustre la Figure I-11. Dans certains cas, l'ajout d'un ou plusieurs agents complexants (DTPA, acide lactique, acide oxalique,...) à la phase mobile peut permettre de faciliter l'éluion des éléments les plus retenus [32, 33]. En effet, l'introduction d'un complexant supplémentaire va affecter l'interaction actinide/extractant.



**Figure I-11.** Profil d'évolution du facteur de rétention ( $k'$ ) du Pu(IV), Np(IV), Th(IV), U(VI) et Am(III) en fonction de la concentration du milieu en acide nitrique et en acide chlorhydrique pour la résine TRU [26].

Comme l'illustrent les Figure I-10 et Figure I-11, que ce soit en chromatographie d'échange d'ions ou d'extraction, l'acidité du milieu affecte considérablement la rétention des actinides. De plus, la nature de l'acide utilisé a aussi un fort impact sur l'interaction entre la résine et les actinides. Les axes de développements actuels visant à améliorer/optimiser la séparation des actinides par chromatographie d'échange d'ions ou d'extraction consistent essentiellement à utiliser plusieurs colonnes en série contenant différentes résines [27, 34].



Ainsi, la séparation U, Th, Pu, Np, Am and Sr via le passage sur trois résines différentes disposées en série a permis d'analyser des échantillons environnementaux en moins de 24h [34]. Cependant, ces développements ne sont pas une solution à la problématique de réduction des volumes d'effluents car ce type de protocole séparatif se caractérise par une grande sélectivité mais de faibles efficacités. Ainsi, les quantités minimales d'éluant nécessaires pour chaque élément séparé demeurent de l'ordre de plusieurs millilitres. Un des moyens d'augmenter l'efficacité des séparations et donc de pouvoir réduire les échelles de volumes est de diminuer la taille des particules utilisées afin d'augmenter la surface efficace dans la colonne. La diminution de la taille des particules nécessite alors d'appliquer des pressions élevées dans le système afin d'obtenir des éluions dans des temps raisonnables (entre quelques minutes et une heure). Cela est envisageable par chromatographie liquide haute performance (HPLC).

### **I.3.2.2. La chromatographie liquide haute performance**

Certaines phases stationnaires anioniques utilisées en chromatographie d'extraction sont aussi disponibles sous des formats réduits adaptés pour l'HPLC. Le changement d'échelle entre la chromatographie d'extraction et l'HPLC permet non seulement d'obtenir de meilleures sélectivités et efficacités de séparation [35-39] mais présente aussi l'avantage de pouvoir être couplée directement la séparation à un spectromètre de masse à source plasma (ICPMS). Ainsi, les développements de séparation par HPLC dans le domaine du nucléaire se sont notamment intéressés au cas des lanthanides mais aussi à la séparation des actinides et plus particulièrement ces dernières années où la mise en place de couplages connaît un intérêt grandissant. Ces couplages permettent de réduire les temps d'analyse, les quantités analysables, les risques de contamination croisée ainsi que l'exposition à la radioactivité. La première séparation couplée avec un ICPMS a été réalisée en 1997 par Moreno et al. [37] dans le but de déterminer les concentrations en Np et en Pu dans des solutions simulées contenant de grandes quantités d'U similaires à des solutions de combustibles irradiés. Les précisions obtenues sur cette première étude étaient de l'ordre de quelques pour cent pour les tests effectués sur des solutions de combustibles UOX et MOX [37]. Les développements de séparations d'actinides par HPLC couplées avec une détection par ICPMS en ligne ont ensuite connu un essor au début des années 2000 [38, 40-42]. Ces développements ont tous mis en œuvre des séparations par chromatographie ionique (colonne CS10 et CS5A) et se sont focalisés sur les conditions de la phase mobile et la stabilisation du degré d'oxydation du Pu

[38, 40]. Ainsi, au fur et à mesure des développements, la composition de la phase mobile s'est complexifiée avec l'ajout d'agent complexant comme l'acide oxalique [41] puis des complexants moins forts mais offrant une meilleure sélectivité comme l'HIBA ont été utilisés d'abord par Wolf et al. [42] toujours en chromatographie ionique puis par Datta et al. [35]. C'est avec l'intégration de gradient de phase mobile s'appuyant plus sur les différences de complexation entre actinides que l'idée d'utiliser des colonnes avec des phases stationnaires différentes telles que les colonnes de phase inverse C18 est apparue. Depuis, les colonnes de type C18 sont souvent employées pour les développements de séparation des actinides ainsi que les études de spéciation par HPLC [35, 36, 43, 44].

En ce qui concerne la séparation des lanthanides par chromatographie liquide, les premières applications n'étaient basées que sur la différence de rayon ionique entre les lanthanides via l'utilisation de résines échangeuses d'ions. Les sélectivités entre éléments et la qualité de ces séparations restaient limitées. La séparation des lanthanides avec de meilleures sélectivités repose sur l'utilisation d'agents complexants. Ainsi, la première séparation de cinq lanthanides en présence de trois actinides a été réalisée en 1956 [45] avec l'utilisation de l'acide alpha-hydroxyisobutyrique (HIBA) comme agent complexant. La formation in-situ d'équilibres de complexation permet en effet d'accroître la sélectivité du support de séparation en déplaçant le mécanisme de rétention non plus sur les seuls cations en solution mais sur l'ensemble des formes complexées plus facilement discernables. Depuis, de nombreux travaux ont été réalisés afin de trouver l'agent complexant offrant les meilleures sélectivités entre lanthanides. De nos jours, différents types d'agents complexants sont utilisés pour améliorer des séparations par chromatographie liquide, mais l'HIBA et l'acide 2,2-hydroxyméthylbutyrique (HMBA) se sont imposés comme les complexants incontestables pour les séparations de lanthanides dans le nucléaire [35, 46-49].

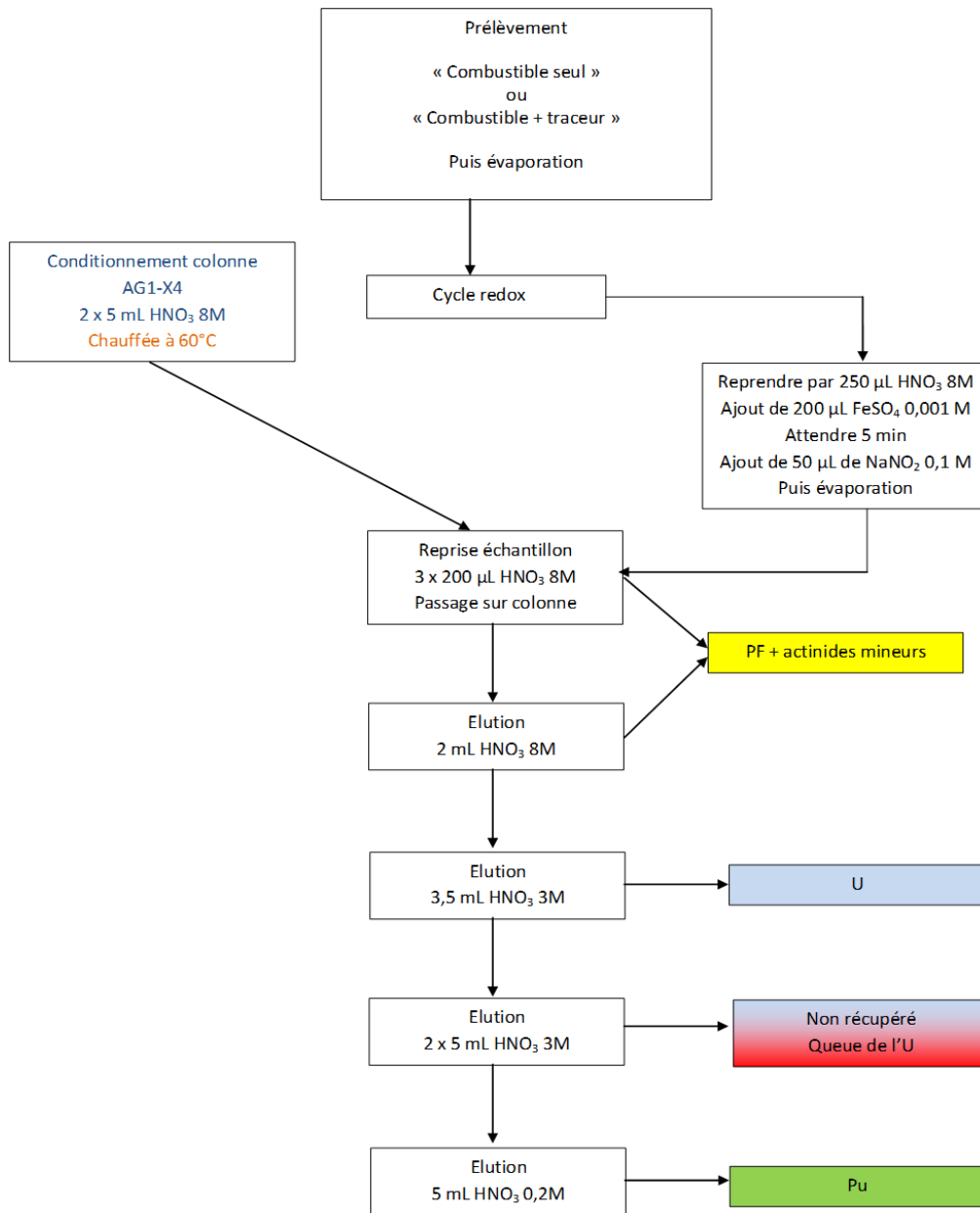
Après un aperçu de l'état de l'art des différentes séparations des éléments présents dans un combustible existant dans la littérature, nous allons maintenant présenter en détail le protocole d'analyse actuellement en vigueur au LANIE pour la détermination de la composition isotopique des lanthanides et actinides dans des combustibles irradiés.

### **I.3.3. Protocole analytique mis en œuvre au LANIE**

Le protocole de purification classiquement utilisé au LANIE repose sur deux étapes de chimie séparative consécutives.

### **I.3.3.1. Première étape de séparation**

La première étape vise à isoler l'uranium, le plutonium et les autres éléments (produits de fission + actinides mineurs). Pour cela, une séparation par chromatographie d'extraction sur support solide est réalisée à l'aide d'une résine échangeuse d'anions AG1-X4 (Cl<sup>-</sup>) constituée d'amines quaternaires qui vont permettre la rétention de composés anioniques en se substituant aux chlorures. Avant d'effectuer la séparation sur colonne, un cycle rédox est réalisé sur l'échantillon afin de s'assurer que le plutonium soit sous un seul degré d'oxydation (le degré IV) et ainsi éviter qu'il élué en partie avec les produits de fission ou l'U. Les formes complexées anioniques de l'U(VI) et du Pu(IV) avec les nitrates sont retenus sur la résine tandis que les autres éléments (les produits de fission (lanthanides) + actinides mineurs Am, Cm, Cs, Sr....) sont élués. L'U et le Pu sont successivement élués en utilisant des solutions de concentrations décroissantes en acide nitrique qui vont réduire la complexation de l'U puis du Pu avec les nitrates. Le synoptique du mode opératoire de la première étape de purification chimique des actinides et des produits de fission dans le cadre des mesures élémentaires et isotopiques sur combustibles irradiés [8] est présenté Figure I-12.

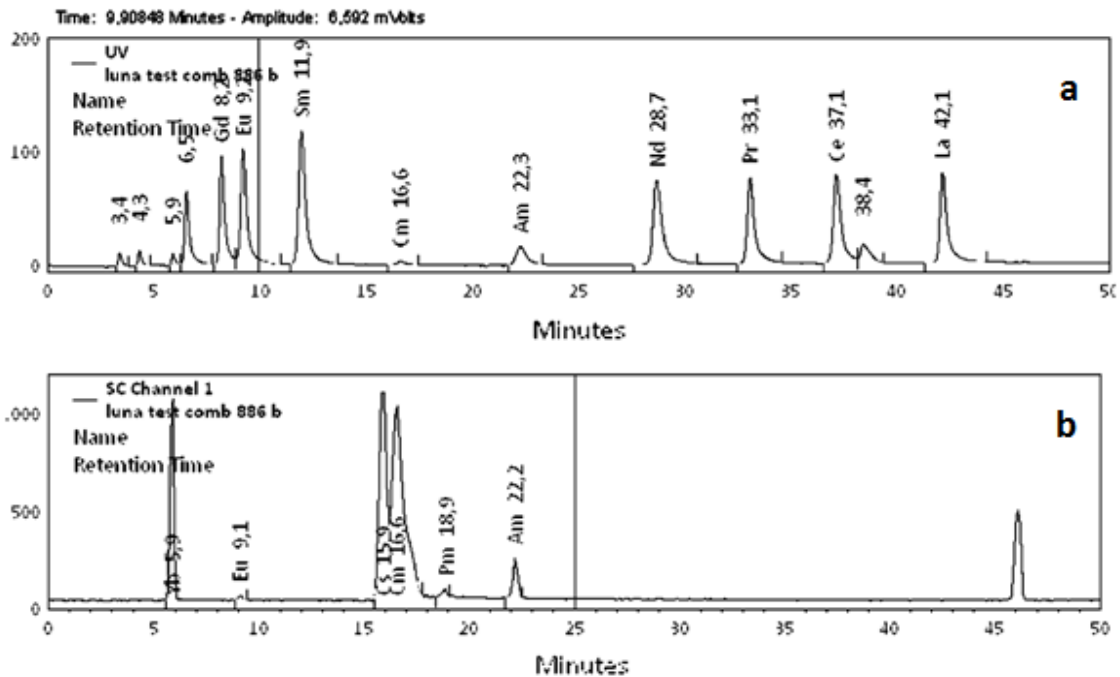


**Figure I-12.** Synoptique du mode opératoire pour la séparation U/Pu/ produits de fission (PF) + actinides mineurs par chromatographie d'extraction sur résine échangeuse d'ion en milieu nitrique.

### I.3.3.2. Deuxième étape de séparation

La fraction contenant les PF + actinides mineurs est ensuite traitée par HPLC afin d'isoler chacun des produits de fission d'intérêt pour leur analyse isotopique. La séparation est effectuée à l'aide d'une colonne échangeuse de cations de 4,6x250mm de granulométrie de 5 µm comportant des greffons benzyle sulfonates. La sélectivité intra période est obtenue en ajoutant un ligand dans la phase mobile, l'acide 2,2-hydroxyméthylbutyrique (HMBA) qui complexe plus ou moins fortement les lanthanides en solution dans la phase mobile et modifie

leur affinité avec la phase stationnaire de la colonne. Ainsi, les différences de complexation entre les lanthanides/actinides mineurs et l'HMBA vont permettre d'obtenir des temps de rétention différents pour chacun des éléments et permettre la collecte de fractions élémentaires purifiées en sortie de colonne. Selon l'élément, le suivi de leur élution est réalisé par détection UV/Vis (Figure I-13a) (via l'ajout d'un ligand chromophore, i.e. l'arsenazo III,  $\lambda=580\text{nm}$ ), et par scintillation liquide (Figure I-13b), comme l'illustrent les chromatogrammes présentés sur la Figure I-13. Ces deux chromatogrammes de la Figure I-13 montrent que les lanthanides sont parfaitement séparés entre eux. Les lanthanides les plus lourds éluent les premiers, car ils sont moins retenus sur la colonne du fait de leur plus forte complexation avec l'HMBA. De plus, l'Eu et le Gd qui sont les deux lanthanides les plus difficiles à séparer sont suffisamment résolus pour obtenir des fractions pures pour l'analyse par spectrométrie de masse. L'Am et le Cm sont élués entre le Sm et le Nd et sont parfaitement séparés.



**Figure I-13.** Chromatogrammes de séparation des produits de fission contenus dans une solution de combustible avec détection par UV (a) et par scintillation liquide (b) [48].

Chaque fraction d'élément d'intérêt est collectée et évaporée puis analysée par TIMS ou ICPMS-MC.

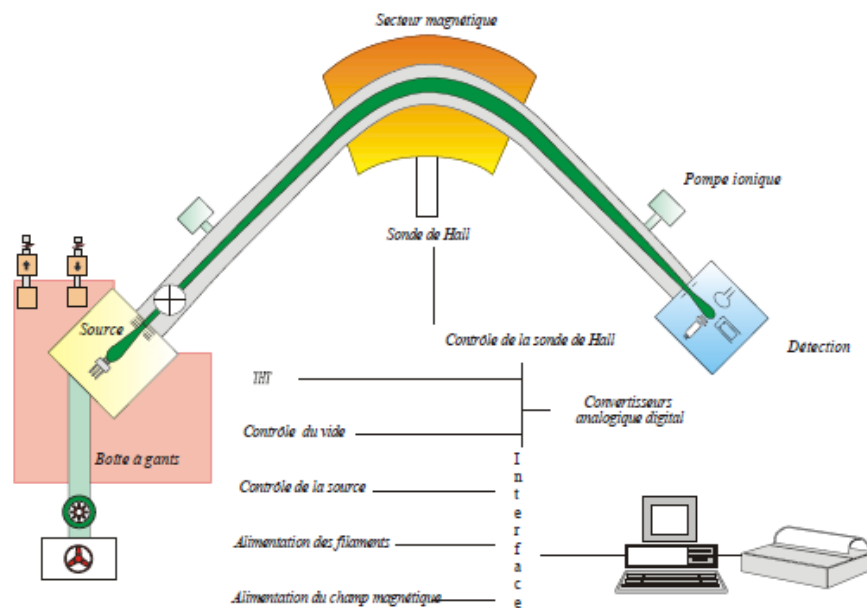
### I.3.3.3. Analyses isotopiques et élémentaires

Après purification des éléments, des mesures isotopiques et élémentaires sont réalisées sur les éléments d'intérêts. Les analyses élémentaires doivent être rendues en exprimant la

quantité de chaque élément d'intérêt relativement à la quantité d' $^{238}\text{U}$  et en déterminant aussi la concentration absolue en  $^{238}\text{U}$ . Les analyses élémentaires sont réalisées par la technique de dilution isotopique qui permet d'obtenir les meilleures incertitudes de mesures.

La technique actuellement utilisée au LANIE pour les mesures isotopiques de l'U et du Pu dans une solution de combustible irradié est la spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS). Cette technique permet d'obtenir les meilleures justesses possibles pour les mesures isotopiques des éléments présents dans un combustible irradié.

Un schéma simplifié de fonctionnement de l'instrument installé en boîte à gants (nucléarisé) est présenté sur la Figure I-14.



**Figure I-14.** Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'un TIMS nucléarisé.

La technique TIMS est basée sur l'atomisation et l'ionisation d'une quantité connue de l'élément d'intérêt déposée sur un filament porté sous vide à haute température (typiquement 1500 à 3000 K). L'échantillon est déposé sur le filament métallique (généralement en rhénium) sous forme liquide. Les dépôts classiques sont de l'ordre de quelques microlitres. Une fois l'acide évaporé, l'échantillon forme un dépôt solide sur le filament. Les quantités d'analyte nécessaires pour les dépôts sur les filaments varient en fonction de l'élément analysé. Ainsi pour l'isotopie de l'U, 2  $\mu\text{g}$  doivent être déposés alors que pour le Cm, 50 ng sont suffisant. Le Tableau I-3 présente les quantités déposées en fonction de l'élément analysé pour les protocoles d'analyse mis en place au LANIE. Le filament est ensuite chauffé par

effet Joule en faisant passer un courant à travers ce dernier. Le rendement d'ionisation est défini par la loi de Saha-Langmuir [50] et le taux d'ionisation atteignable va dépendre des propriétés de l'élément analysé. Les ions formés sont ensuite transmis dans le secteur magnétique ou analyseur dans lequel ils sont séparés en fonction de leur rapport masse sur charge. Les faisceaux d'ions ainsi formés sont ensuite recueillis par un bloc de détection. Le système de détection est constitué de cages de Faraday et d'un détecteur de Daly utilisé pour les comptages de faibles courants d'ions. Cet instrument est utilisé au laboratoire pour l'analyse isotopique de l'uranium, du plutonium de l'américium, du curium, du néodyme et du césium. Ces éléments possèdent de faibles potentiels de première ionisation, ce qui est compatible avec une analyse par TIMS. Néanmoins un des inconvénients majeur de la technique est le faible rendement d'ionisation obtenu et l'impossibilité de coupler les techniques séparatives avec ce type de spectromètre de masse.

**Tableau I-3.** Quantités d'éléments à déposer sur les filaments pour les analyses par TIMS au LANIE.

Element	U	Pu	Nd
Quantité déposée	2000 ng	500 ng	300 ng
Element	Cs	Am	Cm
Quantité déposée	25 ng	500 ng	50 ng

La principale source d'erreur lors des analyses sur TIMS est liée au fractionnement isotopique. Lors du chauffage du dépôt sous vide, les isotopes légers sont évaporés préférentiellement ce qui induit une erreur systématique sur la mesure (de l'ordre de quelques ‰) des rapports isotopiques.

La masse d'élément déposée sur le filament étant de quantité finie, ce fractionnement est dépendant du temps. Plusieurs méthodes permettent de tenir compte de ce phénomène :

- Une première méthode consiste à construire les procédures d'analyse à partir de standards isotopiques certifiés (correction externe). Dans ce cas, le standard et l'échantillon sont analysés dans des conditions strictement identiques. L'analyse du standard permet de déterminer un coefficient de correction applicable ensuite à l'échantillon étudié.

- L'autre méthode développée et employée pour les applications nucléaires est la consommation totale ou évaporation totale de l'échantillon. Le filament sur lequel a été déposé l'échantillon est chauffé jusqu'à ce que la totalité de l'échantillon soit ionisée. Cela permet d'intégrer le signal de tous les ions formés relatifs aux isotopes d'intérêt et conduit à des valeurs justes des rapports isotopiques.

Les rapports élémentaires  $^{148}\text{Nd}/^{238}\text{U}$ ,  $^{135}\text{Cs}/^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ ,  $^{244}\text{Cm}/^{238}\text{U}$ ,  $^{241}\text{Am}/^{238}\text{U}$ ,  $^{90}\text{Sr}/^{238}\text{U}$  ainsi que la teneur en U total sont déterminés au laboratoire en utilisant les méthodes d'analyses TIMS combinées à la dilution isotopique [51]. La technique de dilution isotopique par spectrométrie de masse est une méthode de dosage quantitative d'éléments ou d'espèces. Son principe est applicable pour tout élément possédant au moins deux isotopes et consiste à ajouter dans l'échantillon à doser, une quantité connue d'une solution contenant un (dilution isotopique simple) ou plusieurs éléments (double ou multiple dilution isotopique) de composition isotopique différente, appelée solution traceur. Cette dernière est parfaitement caractérisée en isotopie et en concentration. La mesure de l'isotopie dans l'échantillon et dans le mélange échantillon-traceur permet, par l'intermédiaire des équations de bilan isotopique, d'obtenir la concentration initiale de l'élément (cas de la dilution isotopique simple) ou le rapport atomique (cas de la dilution isotopique double).

#### **I.4. Conclusion**

Ce premier chapitre a présenté la chimie des principaux éléments présents dans un combustible après irradiation en se focalisant sur les éléments d'intérêts pour la qualification et la validation des codes neutroniques. Le protocole analytique pour la mesure isotopique et élémentaire de combustibles irradiés nécessite de séparer les éléments d'intérêt avant leur analyse. A l'heure actuelle au LANIE une première séparation est réalisée sur résine échangeuse d'ions afin d'isoler l'U et le Pu tandis que les produits de fission et actinides mineurs sont récupérés dans une troisième fraction puis séparés les uns des autres lors d'une seconde étape par HPLC. L'analyse de chaque fraction purifiée est ensuite réalisée par TIMS permettant d'obtenir des incertitudes de quelques pour mille sur les rapports isotopiques. Ce niveau d'incertitude nécessite d'être maintenu afin de ne pas dégrader la qualité des données fournies aux neutroniciens. Cependant, et c'est tout l'enjeu de ce travail de thèse, ce protocole reste perfectible au regard des quantités de matière nécessaires, des durées de manipulation et de la production de déchets liquides associée. Le Tableau I-4 dresse un bilan des grandeurs de



temps, de matière et de déchets liquides associés à l'analyse d'un combustible de type MOX au LANIE pour la première étape de séparation et l'analyse de l'U et du Pu. Nous avons choisi l'exemple d'un combustible que l'on caractérisera dans le dernier chapitre de la thèse.

**Tableau I-4.** Synthèse des concentrations, volumes d'effluent et temps nécessaires pour une analyse d'U et de Pu avec la première étape de séparation U-Pu-PF sur résine échangeuse d'ions.

		Chromatographie + TIMS	
		MOX U/Pu = 13	
Volume total d'effluents consommé		20-50 mL	
Concentration (ppm)	U	300	
	Pu	23	
Quantité minimale	U	2 µg	
	Pu	500 ng	
	Prise d'essai	25 µL (volume d'échantillon)	
Temps (heures)	Cycle Redox	2h	
	Séparation	4h <sup>*1</sup> + 4h	
	Analyse	9h <sup>*2</sup>	
	Temps total (heures)	19h	

Ces valeurs serviront de référence et seront comparées à la fin du manuscrit à celles obtenues avec la nouvelle approche analytique développée pour remplacer la première étape du protocole actuellement en place au LANIE.

\*1 en comptant les étapes de lavage et conditionnement de la résine

\*2 en comptant l'introduction des échantillons dans le TIMS

## I.5. Références Bibliographiques

1. Abonneau, E., P. Baron, C. Berthon, L. Berthon, A. Béziat, I. Bisel, L. Bonin, E. Bossé, B. Boullis, J.-C. Broudic, M.-C. Charbonnel, N. Chauvin, C. Den Auwer, B. Dinh, J. Duhamet, J.-M. Esclaine, S. Grandjean, P. Guilbaud, D. Guillaneux, D. Guillaumont, C. Hill, J. Lacquement, M. Masson, M. Miguirditchian, P. Moisy, M. Pelletier, A. Ravenet, C. Rostaing, V. Royet, A. Ruas, É. Simoni, C. Sorel, A. Vaudano, L. Venault, D. Warin, and A. Zaetta, *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé: La séparation des actinides – Application à la gestion des déchets*. Monographie DEN, ed. CEA. 2008.
2. *Spent nuclear fuel assay data for isotopic validation. State-of-the-art Report.*, in *Nuclear Science*. 2011, Nuclear Energy Agency.
3. San-Felice, L., R. Eschbach, and P. Bourdot, *Experimental Validation of the DARWIN2.3 Package for Fuel Cycle Applications*. Nucl. Technol., 2013. **184**(2): p. 217.
4. Gourgiotis, A., M. Granet, H. Isnard, A. Nonell, C. Gautier, G. Stadelmann, M. Aubert, D. Durand, S. Legand, and F. Chartier, *Simultaneous uranium/plutonium separation and direct isotope ratio measurements by using CO<sub>2</sub> as the gas in a collision/reaction cell based MC-ICPMS*. J. Anal. At. Spectrom., 2010. **25**(12): p. 1939.
5. Granet, M., A. Nonell, G. Favre, F. Chartier, H. Isnard, J. Moureau, C. Caussignac, and B. Tran, *Cs–Ba separation using N<sub>2</sub>O as a reactant gas in a Multiple Collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer collision-reaction cell: Application to the measurements of Cs isotopes in spent nuclear fuel samples*. Spectrochim. Acta B, 2008. **63**(11): p. 1309.
6. Guéguen, F., A. Nonell, M. Granet, G. Favre, H. Isnard, and F. Chartier, *Eu isotopic measurements with in situ Eu/Gd/Sm separation using O<sub>2</sub> as a reactant gas in collision/reaction cell based MC-ICP-MS*. J. Anal. At. Spectrom., 2010. **25**(2): p. 201.
7. Isnard, H., M. Aubert, P. Blanchet, R. Brennetot, F. Chartier, V. Geertsen, and F. Manuguerra, *Determination of <sup>90</sup>Sr / <sup>238</sup>U ratio by double isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometer with multiple collection in spent nuclear fuel samples with in situ <sup>90</sup>Sr / <sup>90</sup>Zr separation in a collision-reaction cell*. Spectrochim. Acta B, 2006. **61**(2): p. 150.
8. Chartier, F., M. Aubert, and M. Pilier, *Determination of Am and Cm in spent nuclear fuels by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry and isotope dilution thermal ionization mass spectrometry after separation by high-performance liquid chromatography*. Fresenius J. Anal. Chem., 1999. **364**: p. 320.
9. Isnard, H., R. Brennetot, C. Caussignac, N. Caussignac, and F. Chartier, *Investigations for determination of Gd and Sm isotopic compositions in spent nuclear fuels samples by MC ICPMS*. Int. J. Mass Spectrom., 2005. **246**(1-3): p. 66.
10. Cotton, S., *The Lanthanides - Principles and Energetics*, in *Lanthanide and Actinide Chemistry*. 2006, John Wiley & Sons, Ltd. p. 9.
11. Shannon, R.D., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallogr. Sect. A, 1976. **32**(SEP1): p. 751.
12. Pearson, R.G., *Hard and soft acids and bases*. J. Am. Chem. Soc., 1963. **85**(22): p. 3533.
13. Vitorge, P., *Chimie des actinides*, Technique de l'ingénieur, 1999.
14. Sonke, J.E. and V.J.M. Salters, *Disequilibrium effects in metal speciation by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS); theory, simulations and experiments*. Analyst, 2004. **129**(8): p. 731.
15. Milić, N.B. and T.M. Šuranji, *Hydrolysis of the uranyl ion in sodium nitrate medium*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1982. **489**(1): p. 197.
16. Choppin, G.R., *Utility of oxidation state analogs in the study of plutonium behavior*. Radiochim. Acta, 1999. **85**(3-4): p. 89.
17. Cleveland, J.M., *The chemistry of plutonium*. 1979: American Nuclear Society.
18. Walther, C., H.R. Cho, C.M. Marquardt, V. Neck, A. Seibert, J.I. Yun, and T. Fanghänel, *Hydrolysis of plutonium(IV) in acidic solutions: no effect of hydrolysis on absorption-spectra of mononuclear hydroxide complexes*. Radiochim. Acta, 2007. **95**(1): p. 7.

19. Reilly, S.D. and M.P. Neu, *Pu(VI) Hydrolysis: Further Evidence for a Dimeric Plutonyl Hydroxide and Contrasts with U(VI) Chemistry*. Inorg Chem, 2006. **45**(4): p. 1839.
20. Persson, I., *Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures?* Pure Appl. Chem., 2010. **82**(10): p. 1901.
21. Teksöz, S., Ç. Acar, and P. Ünak, *Hydrolytic Behavior of Th<sup>4+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, and Ce<sup>3+</sup> Ions at Various Temperatures*. J. Chem. Eng. Data, 2009. **54**(4): p. 1183.
22. Ekberg, C., Y. Albinsson, M.J. Comarmond, and P.L. Brown, *Studies on the Complexation Behavior of Thorium(IV). 1. Hydrolysis Equilibria*. J Solution Chem, 2000. **29**(1): p. 63.
23. Sasaki, T., Y. Takaoka, T. Kobayashi, T. Fujii, I. Takagi, and H. Moriyama, *Hydrolysis constants and complexation of Th(IV) with carboxylates*. Radiochim. Acta, 2008. **96**(12): p. 799.
24. Kobayashi, T., T. Sasaki, I. Takagi, and H. Moriyama, *Solubility of Thorium(IV) in the Presence of Oxalic and Malonic Acids*. J. Nucl. Sci. Technol., 2009. **46**(11): p. 1085.
25. Kim, C.-S., C.-K. Kim, P. Martin, and U. Sansone, *Determination of Pu isotope concentrations and isotope ratio by inductively coupled plasma mass spectrometry: a review of analytical methodology*. J. Anal. At. Spectrom., 2007. **22**(7): p. 827.
26. Horwitz, E.P., R. Chiarizia, M.L. Dietz, H. Diamond, and D.M. Nelson, *Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography*. Anal. Chim. Acta, 1993. **281**(2): p. 361.
27. Horwitz, E.P., M.L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S.L. Maxwell, and M.R. Nelson, *Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions*. Anal. Chim. Acta, 1995. **310**(1): p. 63.
28. Macsik, Z., J. Groska, N. Vajda, S. Vogt, G. Kis-Benedek, C.S. Kim, A. Maddison, and D. Donohue, *Improved radioanalytical method for the simultaneous determination of Th, U, Np, Pu and Am(Cm) on a single TRU column by alpha spectrometry and ICP-MS*. Radiochim. Acta 2013. **101**(4): p. 241.
29. Vajda, N. and C.K. Kim, *Determination of transuranium isotopes (Pu, Np, Am) by radiometric techniques: a review of analytical methodology*. Anal. Chem., 2011. **83**(12): p. 4688.
30. Vajda, N., A. Törvényi, and G. Kis-Benedek, *Development of extraction chromatographic separation procedures for the simultaneous determination of actinides*. Radiochim. Acta 2009. **97**(1): p. 9.
31. Morgenstern, A., C. Apostolidis, R. Carlos-Marquez, K. Mayer, and R. Molinet, *Single-column extraction chromatographic separation of U, Pu, Np and Am*. Radiochim. Acta, 2002. **90**(2): p. 81.
32. Quidelleur, S., M. Granet, I. Laszak, H. Isnard, E. Pons-Branchu, R. Brennetot, and C. Caussignac, *One step U-Pu-Cs-Ln-steel separation using TRU preconditioned extraction resins from Eichrom for application on transmutation targets*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2009. **280**(3): p. 507.
33. Jia, G., D. Desideri, F. Guerra, M.A. Meli, and C. Testa, *Determination of plutonium and americium in moss and lichen samples*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1997. **220**(1): p. 15.
34. Habibi, A., C. Vivien, B. Boulet, C. Cossonnet, R. Gurriaran, M. Gleizes, G. Cote, and D. Larivière, *A rapid sequential separation of actinides and radiostrontium coupled to ICP-MS and gas proportional counting*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2016. **310**(1): p. 217.
35. Datta, A., N. Sivaraman, T.G. Srinivasan, and P.R. Vasudeva Rao, *Rapid separation of lanthanides and actinides on small particle based reverse phase supports*. Radiochim. Acta, 2010. **98**(5): p. 277.
36. Kumar, P., S. Paul, P.G. Jaison, V.M. Telmore, D. Alamelu, and S.K. Aggarwal, *HPLC Method for Determination of Th, U and Pu in Irradiated (Th, Pu)O<sub>2</sub> using Mandelic Acid as an Eluent*. Radiochim. Acta, 2014. **102**(11): p. 973.
37. Moreno, J.M.B., M. Betti, and J.I. Garcia Alonso, *Determination of Neptunium and Plutonium in the Presence of High Concentrations of Uranium by Ion Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 1997. **12**(3): p. 355.

38. Perna, L., F. Bocci, L. Aldave de las Heras, J. De Pablo, and M. Betti, *Studies on simultaneous separation and determination of lanthanides and actinides by ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry combined with isotope dilution mass spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 2002. **17**(9): p. 1166.
39. Röllin, S., U.B. Eklund, and K. Spahiu, *Separation of actinide redox species with cation exchange chromatography and its application to the analysis of spent fuel leaching solutions*. Radiochim. Acta, 2001. **89**(11-12): p. 757.
40. Solatie, D., P. Carbol, M. Betti, F. Bocci, T. Hiernaut, V.V. Rondinella, and J. Cobos, *Ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) and radiometric techniques for the determination of actinides in aqueous leachate solutions from uranium oxide*. Fresenius J. Anal. Chem., 2000. **368**(1): p. 88.
41. Reboul, S.H., E.H. Borai, and R.A. Fjeld, *Sequential separation of actinides by ion chromatography coupled with on-line scintillation detection*. Anal Bioanal Chem, 2002. **374**(6): p. 1096.
42. Wolf, S.F., D.L. Bowers, and J.C. Cunnane, *Analysis of high burnup spent nuclear fuel by ICP-MS*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2005. **263**(3): p. 58.
43. Datta, A., N. Sivaraman, T.G. Srinivasan, and P.R.V. Rao, *Single-stage dual-column hplc technique for separation and determination of lanthanides in uranium matrix: application to burnup measurement on nuclear reactor fuel*. Nucl. Technol., 2013. **182**(1): p. 84.
44. Jaison, P.G., P. Kumar, and M.V. Telmore *Liquid chromatographic studies on the behaviour of Pu(III), Pu(IV) and Pu(VI) on a RP stationary phase in presence of  $\alpha$ -Hydroxyisobutyric acid as a chelating agent*. Radiochim. Acta, 2017. **105**(4): p. 295.
45. Choppin, G.R. and R.J. Silva, *Separation of the lanthanides by ion exchange with alpha-hydroxy isobutyric acid*. J. Inorg. Nucl. Chem., 1956. **3**(2): p. 153.
46. Tsakanika, L.V., M.T. Ochsenkühn-Petropoulou, and L.N. Mendrinou, *Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC*. Anal. Bioanal.Chem., 2004. **379**(5): p. 796.
47. Kumar, P., P.G. Jaison, D.R.M. Rao, V.M. Telmore, A. Sarkar, and S.K. Aggarwal, *Determination of lanthanides and yttrium in high purity dysprosium by rp-hplc using alpha-hydroxyisobutyric acid as an eluent*. J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol., 2013. **36**(11): p. 1513.
48. Goutelard, F., C. Caussignac, R. Brennetot, G. Stadelmann, and C. Gautier, *Optimization conditions for the separation of rare earth elements, americium, curium and cesium with HPLC technique*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2009. **282**(2): p. 669.
49. Dufek, P., M. Vobecký, J. Holík, and J. Valášek, *Separation of some rare earths and transplutonium elements by high-performance liquid chromatography on Ostion cation exchanger*. J. Chromatogr. A, 1988. **435**: p. 249.
50. Langmuir, I. and K.H. Kingdon, *Thermionic Effects Caused by Vapours of Alkali Metals*. Proc. Royal Soc. London. A 1925. **107**(741): p. 6.
51. Heumann, K.G., *Isotope dilution mass spectrometry (IDMS) of the elements*. Mass Spectrom. Rev., 1992. **11**(1): p. 41.

## Chapitre II: Techniques analytiques

<b>II.1. L'électrophorèse capillaire (EC)</b>	<b>40</b>
<b>II.1.1. Principe général de l'EC</b>	<b>40</b>
II.1.1.1. Le flux électroosmotique	41
II.1.1.2. Le flux électrophorétique	43
II.1.1.3. Critères de séparation	45
II.1.1.4. L'électrolyte de support	47
<b>II.1.2. Préconcentration en EC</b>	<b>48</b>
II.1.2.1. Préconcentration par amplification du champ électrique (FASS)	50
II.1.2.2. Préconcentration par injection de large volume (LVSS)	51
II.1.2.3. L'isotachophorèse capillaire (ITP)	52
<b>II.1.3. Etat de l'art sur la séparation des actinides par électrophorèse capillaire (EC)</b>	<b>57</b>
<b>II.2. Spectrométrie de masse à source plasma et multicollection (ICPMS-MC)</b>	<b>62</b>
<b>II.2.1. Principe de l'ICPMS-MC</b>	<b>63</b>
II.2.1.1. Système d'introduction	63
II.2.1.2. La torche à plasma	64
II.2.1.3. Le système d'extraction et de focalisation	65
II.2.1.4. L'analyseur	66
II.2.1.5. Le système de détection	66
<b>II.2.2. Couplage EC-ICPMS-MC</b>	<b>69</b>
II.2.2.1. Conditions et contraintes	69
II.2.2.2. Le système d'interface	70
<b>II.2.3. Mesures isotopiques et phénomènes induits</b>	<b>72</b>
II.2.3.1. Problématique de la mesure isotopique en couplage	72
II.2.3.2. Interférences en ICPMS	72
II.2.3.3. Biais de masse	74
II.2.3.4. Dérives isotopiques	75
<b>II.3. Conclusion</b>	<b>78</b>
<b>II.4. Références Bibliographiques</b>	<b>79</b>



Afin de substituer la première étape de séparation de l'U, du Pu et des produits de fission (PF) + actinides mineurs présentée au chapitre précédent par une nouvelle approche analytique, le choix de la technique séparative s'est tout de suite posé. La technique retenue doit permettre de réduire au maximum les volumes de déchets liquides et solides et les temps d'analyse tout en conservant les mêmes performances analytiques. Les méthodes électrocinétiques de séparation fonctionnent sur le principe de migration des ions soumis à un champ électrique et permettent de réduire de façon significative les volumes de déchets liquides ainsi que les quantités d'échantillon nécessaires aux analyses en passant de quelques centaines de microlitres par minute à des débits de quelques dizaines de microlitres par minute. Ces techniques nous apparaissent donc les plus adaptées à notre problématique de réduction des volumes de déchets liquides et de quantité d'éléments consommés pour une analyse. De plus ces techniques séparatives sont facilement transposables en microsystème séparatif et peuvent couplées à une technique de spectrométrie de masse dédiée à la mesure de rapports isotopiques telle que l'ICPMS-MC. La faisabilité du couplage entre les techniques électroséparatives et l'ICPMS pour des mesures isotopiques a d'abord été mise en évidence par Pitois et al. [1] puis l'intérêt de ce type de couplage pour les mesures de hautes précisions a ensuite été démontré par Vio et al. [2]. Ces auteurs ont développé une séparation par isotachophorèse capillaire (ITP) qui a été couplée à un ICPMS-MC et a permis de déterminer l'isotopie du Nd et du Sm dans un échantillon avec de faibles incertitudes sur les rapports isotopiques mesurés. Ces développements permettent de substituer la deuxième étape du protocole analytique du LANIE pour les combustibles irradiés. Notre étude portera entre autres sur la transposition de la première étape de séparation par une méthode électrophorétique.

Dans ce chapitre nous entrerons tout d'abord en détails sur le principe des techniques électrophorétiques en se focalisant sur les méthodes de préconcentrations possibles par cette technique. Ces méthodes présentent un intérêt majeur dans le cadre de notre problématique d'analyse d'éléments à l'état de traces. Dans un second temps les principes de l'ICPMS-MC seront présentés. Dans cette partie nous nous attarderons sur les conditions du couplage avec l'EC puis nous aborderons les différentes corrections à prendre en compte afin d'obtenir des mesures isotopiques avec les meilleures incertitudes et justesses possibles.

## II.1. L'électrophorèse capillaire (EC)

Afin de bien comprendre tous les paramètres influant sur une séparation par électrophorèse capillaire, il est nécessaire de présenter le principe de la technique ainsi que tous les facteurs impactant le comportement du fluide et des ions en solution.

### II.1.1. Principe général de l'EC

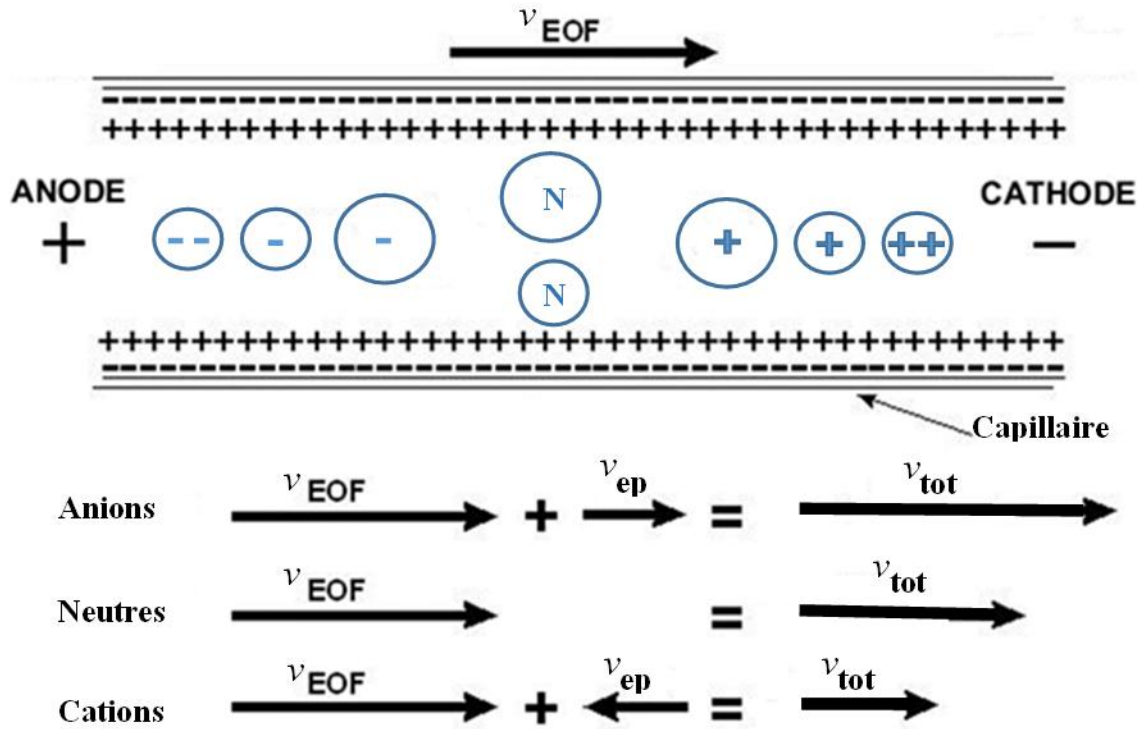
L'électrophorèse capillaire est une méthode séparative basée sur la migration d'espèces chargées dans un milieu conducteur auquel est appliqué un champ électrique. Deux mécanismes de transport différents vont influencer le déplacement des ions dans le milieu, la migration électrophorétique et le flux électroosmotique. La première est directement liée à l'effet du champ électrique sur les espèces chargées. Elle varie en fonction de leurs géométries et de leurs charges. A l'inverse, le flux électroosmotique possède le même impact sur toutes les espèces du milieu qu'elles soient chargées ou pas. De plus, son effet est indirect et dépend des caractéristiques du système de séparation (classiquement un capillaire de silice fondue) ainsi que de celles du milieu conducteur. Le milieu conducteur utilisé en électrophorèse capillaire est appelé électrolyte de support (ou en anglais, BGE : background électrolyte).

Ainsi la vitesse apparente d'une espèce (i) dans un capillaire soumis à une différence de potentiel dépend de sa vitesse de migration électrophorétique ( $v_{ep(i)}$ ) et du flux électroosmotique au sein du capillaire ( $v_{EOF}$ ).

Soit: 
$$v_{(i)} = v_{ep(i)} + v_{EOF} \quad \text{Eq. II. 1}$$

Cependant seule la migration électrophorétique peut permettre de séparer des espèces en solution. De plus, le flux électroosmotique peut être opposé à la migration électrophorétique et perturber la séparation des espèces chargées. C'est pourquoi, il est souvent nécessaire de le supprimer ou de le réduire afin de pouvoir obtenir la meilleure séparation possible. Une illustration est donnée à la Figure II-1.

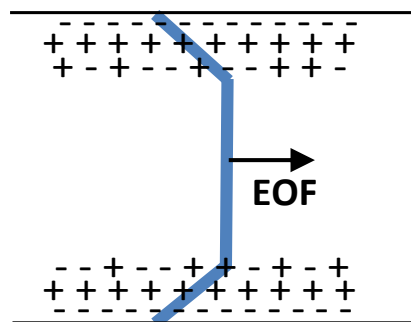




**Figure II-1.** Schéma illustrant l'ordre de sortie des espèces dans le cas d'une séparation cationique.

### II.1.1.1. Le flux électroosmotique

A la différence des séparations par chromatographie liquide haute performance, les séparations par électrophorèse du fait de leur profil atypique d'écoulement ne sont pas sujettes à l'anisotropie d'écoulement, comme l'illustre la Figure II-2, ce qui leur confère un meilleur facteur d'efficacité de séparation.



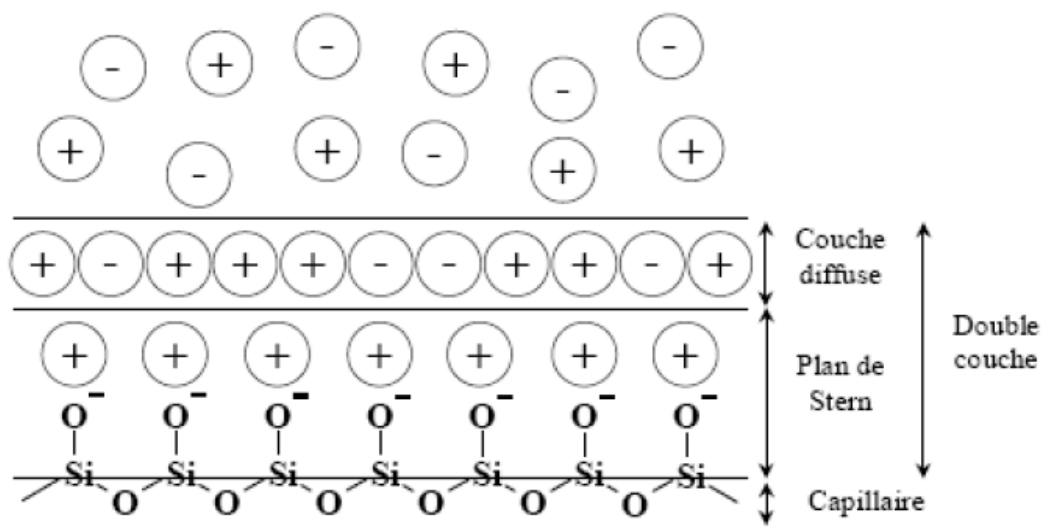
**Figure II-2.** Schéma du profil d'écoulement de l'EOF en EC.

Le flux électroosmotique correspond au déplacement de l'ensemble du contenu du système de séparation (soit l'électrolyte de support en EC) lorsque qu'une tension est appliquée au système. Ce flux est dû à l'adsorption sur la surface du système de séparation d'ions en solution. Son sens de déplacement peut être opposé ou identique au sens de migration électrophorétique et nuire à la séparation des espèces chargées.

Dans le cas d'un capillaire de silice vierge, la déprotonation des fonctions silanols intervient pour des pH supérieurs à 2. La charge apparente négative de la surface du capillaire conduit à l'adsorption de cations de la solution d'électrolyte qui forme un empilement de charges ayant une structure en double couche (Figure II-3). La première correspond à une couche fixe théorisée par Stern en 1924 et appelée le plan de Stern [3]. La densité de cations formant la première couche étant insuffisante pour neutraliser la surface du capillaire, une seconde couche appelée couche de Gouy-Chapman ou couche diffuse, mobile, [4, 5] se forme. Bien que cette couche possède une charge globale positive, elle se compose d'un mélange de cations et d'anions. La formation de cette double couche engendre une différence de potentiel très proche de la paroi du capillaire. Cette grandeur est appelée potentiel de surface ou potentiel zêta dont la formule est présentée ci-dessous :

$$\zeta = \frac{\sigma \times \delta}{\epsilon} \quad \text{Eq. II. 2}$$

- Avec  $\zeta$  : potentiel zêta (V)  
 $\sigma$  : densité de charge par unité de surface ( $C.m^{-2}$ )  
 $\delta$  : épaisseur de la double couche (m)  
 $\epsilon$  : constante diélectrique de l'électrolyte de support ( $F.m^{-1}$ )



**Figure II-3.** Représentation schématique de la double couche ionique à l'interface électrolyte-capillaire [6].

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée aux deux extrémités du capillaire les cations de la couche diffuse migrent vers la cathode. Ils génèrent ainsi l'écoulement de l'électrolyte dans cette même direction appelé flux électroosmotique (EOF) dont la vitesse est donnée par l'équation II.3.

$$v_{EOF} = \mu_{EOF} \times E = \frac{\varepsilon \times \zeta}{\eta} \times E \quad \text{Eq. II. 3}$$

Avec  $\mu_{EOF}$  : la mobilité électroosmotique ( $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )  
 E: le champ électrique appliqué ( $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ )  
 $\eta$  : la viscosité du milieu (Pa.s)

Compte tenu de l'équation II.3, le sens et l'intensité d'écoulement dépendent de la chimie de surface du système d'analyse et de la composition de l'électrolyte de séparation. Il est important de pouvoir maîtriser sa contribution et de l'ajuster pour les besoins de la problématique posée. Pour cela plusieurs solutions peuvent être envisagées, l'une d'elles étant de modifier la chimie de surface des parois du système afin de diminuer, d'inverser ou de neutraliser la densité de charge à sa surface. Une autre option consiste à ajuster la composition de l'électrolyte support en faisant varier le pH, la force ionique ou bien encore l'ajout d'un modificateur organique [7].

Le flux électroosmotique possède le même impact sur la vitesse des analytes, il ne permet pas de les séparer. La séparation en électrophorèse capillaire repose donc essentiellement sur la différence de mobilité électrophorétique entre les analytes.

### II.1.1.2. Le flux électrophorétique

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à une espèce chargée dans un milieu conducteur, l'espèce est mise en mouvement dans le milieu par la force électrique ( $F_{elec}$ ).

$$F_{elec} = |z| e E \quad \text{Eq. II. 4}$$

Avec Z la valeur arithmétique de la charge de l'ion, e sa charge élémentaire (C) et E le champ électrique ( $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ ).

Mais l'espèce subie aussi une force de friction du milieu, la force de Stokes qui s'applique pour toute particule de rayon hydrodynamique r qui s'écoule dans un milieu de viscosité  $\eta$  à une vitesse électrophorétique constante  $v(ep)$  la force de Stokes s'exprime comme suit :

$$F_{stockes} = -6\pi \eta r v_{ep} \quad \text{Eq. II. 5}$$

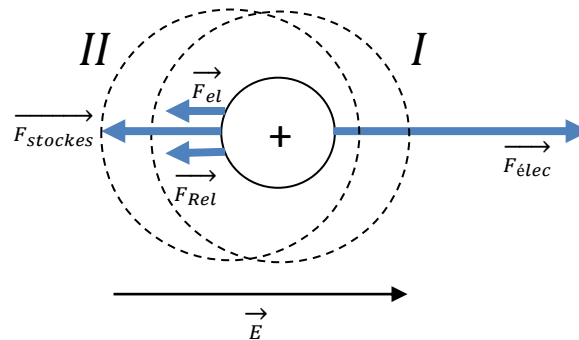
Ainsi, la mobilité électrophorétique d'une espèce chargée est proportionnelle à sa densité de charge:

- plus sa charge est élevée, plus sa mobilité électrophorétique sera grande.
- plus son rayon apparent est faible, moins elle est impactée par les forces de friction du milieu qui s'opposent à son déplacement et donc plus sa mobilité électrophorétique sera grande.

Deux autres forces interviennent également. Elles résultent de la formation d'une atmosphère ionique autour de l'ion, appelé ion central. Sa charge est opposée à celle de l'ion central. Ainsi les ions de l'atmosphère se déplacent dans le sens inverse de l'ion central. Dans leur déplacement ils entraînent des molécules de solvant. Cela va créer une force de friction supplémentaire sur l'ion central appelée force de retard électrophorétique ( $F_{el}$ ). La deuxième force est due à la déformation de l'atmosphère ionique. Cela entraîne le déplacement du centre des charges de l'atmosphère qui ne coïncide plus avec l'ion central, comme l'illustre la Figure II-4. Cette force est appelée force de relaxation ( $F_{Rel}$ ).

En régime stationnaire, les forces se retrouvent en équilibre :

$$F_{élec} + F_{stockes} + F_{el} + F_{Rel} = 0 \quad \text{Eq. II. 6}$$



**Figure II-4.** Schéma bilan des forces agissant sur une particule chargée positivement dans un champ électrique. La symétrie de l'atmosphère ionique initiale I s'est déplacée en II sous l'effet du champ électrique [8].

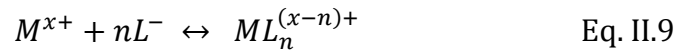
La force de retard électrophorétique dépend de la concentration. En supposant que les ions en solution sont fortement dilués, il est possible de négliger cette force. De plus la force de relaxation est aussi négligeable en solutions fortement diluées. L'expression de la vitesse électrophorétique ( $v_{ep}$ ) devient alors:

$$v_{ep(i)} = \frac{|z_{(i)}|e}{6\pi \eta r} \times E = \mu_{ep(i)} \times E \quad \text{Eq. II. 7}$$

Le terme  $\mu_{ep(i)}$  correspond à la mobilité électrophorétique de l'ion dans les conditions de l'analyse. Cette mobilité est fonction de la charge de l'élément. Dans le cas où le soluté existe sous différentes formes  $j$  en solution, la valeur de la mobilité électrophorétique globale de l'espèce se traduit par la somme des mobilités absolues  $\mu_{ij}^0$  de chacune des formes  $j$  pondérées par leur abondance en solution  $\chi_{ij}$  telle que :

$$\mu_{ep(i)} = \sum \chi_{ij} \mu_{ij}^0 \quad \text{Eq. II.8}$$

Ce genre de traitement s'applique dans le cas de la séparation de complexes labiles comme ceux impliquant la complexation des lanthanides et actinides. Ce procédé est largement utilisé en électrophorèse capillaire où la sélectivité de la séparation est augmentée en ajoutant à l'électrolyte de séparation un agent complexant anionique  $L^-$ . Au contact de cations métalliques  $M^{x+}$ , des complexes se forment selon l'équation :



Les formes  $M^{x+}$ ,  $ML_1^{(x-1)+}$ ,  $ML_2^{(x-2)+}$ , ...,  $ML_n^{(x-n)+}$  coexistent en solution dans des proportions définies par leurs constantes de formation respectives  $K_1, K_2, \dots, K_n$ . Typiquement, les complexants utilisés sont des acides faibles disposant d'une constante d'équilibre de dissociation qui doit être pris en compte dans le calcul des proportions des formes en solution. Au final, la mobilité électrophorétique moyenne des éléments analysés est fonction :

- de la nature du complexant
- des constantes de complexation
- de la concentration du complexant
- du pH

Un choix convenable du ou des complexants permet d'accroître la sélectivité à un niveau suffisamment élevé pour permettre une séparation.

### II.1.1.3. Critères de séparation

Comme en chromatographie, la qualité d'une séparation en électrophorèse peut être évaluée en fonction des deux paramètres que sont l'efficacité et la résolution.

### II.1.1.3.1. L'efficacité

Par analogie avec la chromatographie liquide, l'efficacité en électrophorèse capillaire est définie par le nombre de plateaux théoriques (N). Ils représentent le degré d'élargissement des pics au fur et à mesure du déplacement des analytes dans le capillaire. En électrophorèse capillaire, la combinaison du front plat d'écoulement en l'absence de phase stationnaire permet d'atteindre des niveaux théoriques d'efficacité de plusieurs milliers de plateaux par unité de longueur (Equation II.10).

$$N = \frac{\mu_{ep} + \mu_{EOF}}{2D} \times \frac{l}{L} \times U \quad \text{Eq. II. 10}$$

Avec  $D$  : coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$l$  : longueur de capillaire à la détection (m)

$L$  : longueur totale de capillaire (m)

$U$  : la différence de potentiel (V)

En pratique, l'existence de phénomènes externes comme l'effet Joule à l'origine d'un échauffement radial du capillaire sont aussi à l'origine de l'élargissement des pics et peut expliquer le fait que les efficacités obtenues expérimentalement sont inférieures à celles théoriques.

### II.1.1.3.2. La résolution

La résolution permet d'évaluer la qualité d'une séparation en quantifiant le degré de séparation de deux analytes distincts. Elle s'exprime théoriquement en fonction des mobilités électrophorétiques des analytes, du flux électroosmotique et du facteur d'élargissement des pics au travers de la grandeur d'efficacité ( $R_s$ ).

$$R_s = \frac{\Delta\mu_{ep}}{\overline{\mu_{ep}} + \mu_{EOF}} \times \frac{\sqrt{N}}{4} \quad \text{Eq. II. 11}$$

Avec  $\overline{\mu_{ep}}$  : mobilité électrophorétique moyenne des deux analytes à séparer

Dans l'équation II.11, le remplacement du terme d'efficacité par son expression suivant l'équation II.10 permet d'obtenir l'équation proposée par Terabe [9] :

$$R_s = \sqrt{\frac{U}{32D}} \times \sqrt{\frac{l}{L}} \times \frac{\Delta\mu_{ep}}{\sqrt{(\overline{\mu_{ep}} + \mu_{EOF})}} \quad \text{Eq. II. 12}$$

L'efficacité et la résolution d'une séparation dépendent de paramètres instrumentaux tels que la longueur du capillaire et la position du détecteur (lorsque celui-ci est positionné en

amont de la sortie, i.e. conductimétrie ou détection UV). Ainsi, l'augmentation de la  $R_s$  en EC est obtenue en augmentant le chemin de séparation ce qui permet à la différence de mobilité électrophorétique entre les éléments de s'exprimer davantage. Toutefois, les valeurs des mobilités apparaissent comme les facteurs prépondérants. Leurs valeurs peuvent être modifiées au travers de la composition de l'électrolyte support.

#### II.1.1.4. L'électrolyte de support

L'électrolyte support est un milieu liquide conducteur dans lequel les analytes se déplacent. Sa formulation doit permettre la discrimination des analytes en fonction de la vitesse de migration dans le milieu. Il joue aussi un rôle sur l'EOF qui va varier en fonction par exemple du pH et de la force ionique de l'électrolyte.

La valeur de la différence de potentiel (U) appliquée au système peut être exprimée par la loi d'Ohm étendue  $U = RI$  avec I l'intensité du courant et R la résistance du milieu qui dépend entre autres de la conductivité spécifique k de l'électrolyte dont la formule est donnée par l'équation II.13 [10] :

$$k = F \sum_{i=1}^n (|z_i| \times \mu_{ep(i)} \times C_i) \quad \text{Eq. II.13}$$

Avec k : conductivité de l'électrolyte ( $C.V^{-1}.m^{-1}.s^{-1}$ )

$C_i$  : concentration en ions i ( $mol.m^{-3}$ )

$z_i$  : charge de l'ion i

$\mu_{ep(i)}$  : mobilité électrophorétique de l'ion i ( $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ )

F : constante de Faraday ( $C.mol^{-1}$ )

Les paramètres à prendre en compte dans le choix de l'électrolyte sont:

- Le pH de la solution : ce dernier peut engendrer des déplacements de protons au sein du système s'il varie. De plus le pH va déterminer la forme chimique de certains analytes possédant des fonctions protonables ou déprotonables
- La force ionique : d'après les travaux de Kok [6] , elle modifie le potentiel zéta pour des capillaires en silice de telle sorte que plus la force ionique est grande et plus le flux électroosmotique est faible. Sa formule est :  $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (C_i z_i^2)$
- L'effet Joule ; il correspond à un échauffement généré par la différence de potentiel appliquée au système ; Il conduit à la formation d'un gradient de température entre le

centre du capillaire et les parois externes et son impact sur les mobilités électrophorétiques est estimé à environ 2% de variation par °C.

### II.1.2. Préconcentration en EC

La sensibilité obtenue en électrophorèse capillaire est limitée par les très faibles volumes d'injection impliqués. Il est en effet recommandé que ceux-ci n'excèdent pas 1 % du volume du capillaire pour éviter une détérioration de la forme des pics et une perte de résolution. Cependant, il existe une grande variété de techniques de préconcentration en électrophorèse capillaire permettant d'augmenter la quantité d'échantillon injectée [11-16]. Ces méthodes de préconcentration peuvent être divisées en deux grandes catégories : les techniques simplement basées sur la manipulation des phénomènes de migration électrophorétique et les techniques impliquant l'utilisation d'effets chromatographiques avec la rétention des analytes en amont de leur séparation. Cela peut être réalisé principalement de deux manières, soit de façon statique, en greffant une phase stationnaire en début de capillaire par exemple, soit de façon dynamique via l'ajout de micelles dans l'électrolyte qui vont temporairement retenir les analytes en réduisant significativement leurs mobilités électrophorétiques. Cette dernière technique est appelée sweeping. Seules les techniques de préconcentration basées sur des phénomènes électrophorétiques seront abordées dans la suite de ce chapitre.

Les techniques de préconcentration basées sur des phénomènes électrophorétiques reposent sur la vitesse des analytes entre différentes zones conduisant à l'ajustement de leur concentration selon la loi de régulation de Kohlrausch (KRF). Cette loi est définie dans le cas de la migration d'ions libres en solution dans un électrolyte fort mono ou polyvalent de pH compris entre 3 et 10 et s'exprime de la manière suivante [10] :

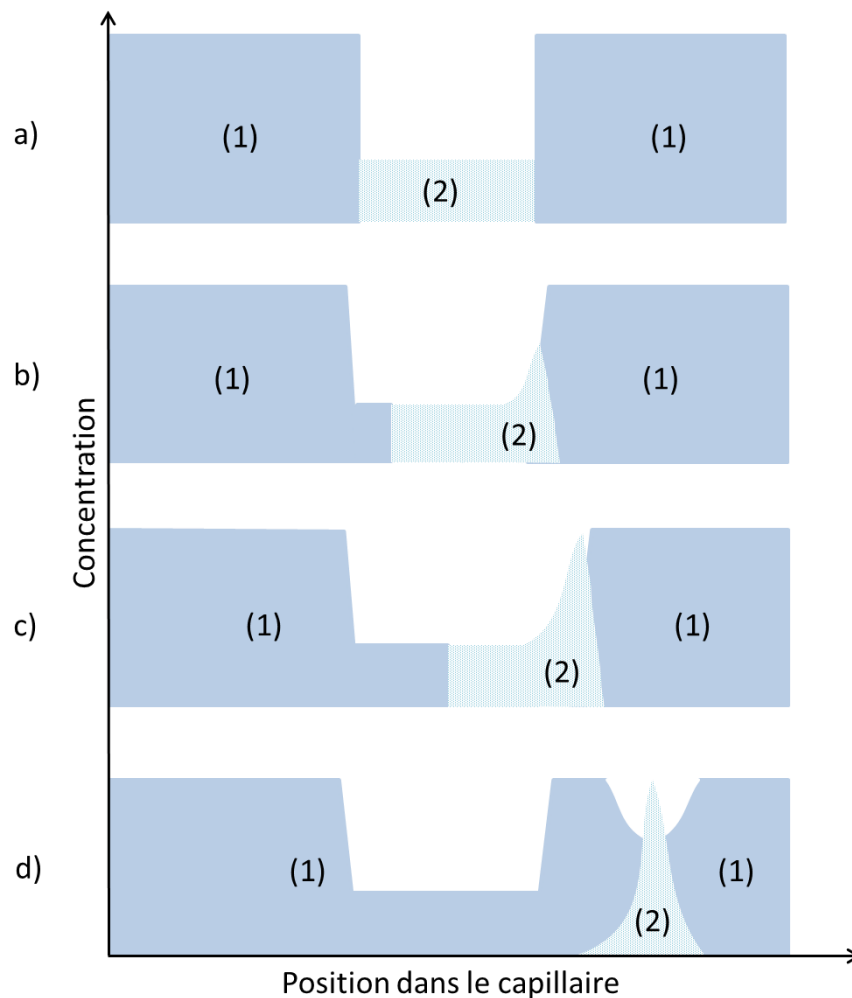
$$KRF(x) = \sum_{i=1}^n \frac{|z_i| C_i(x, t)}{\mu_{ep(i)}} = cst \quad \text{Eq. II. 14}$$

Avec  $n$  le nombre de composés ioniques dans le système,  $C_i$  représentant la concentration en ion  $i$  pour un électrolyte fort ou la concentration totale des espèces relative à un électrolyte faible monovalent,  $z_i$  est le nombre de charge de l'ion  $i$ ,  $\mu_{ep(i)}$  est la valeur absolue de la mobilité absolue d'un ion présent en un point  $x$  du capillaire et à un temps  $t$ .

Selon la fonction KRF, une valeur  $w(x)$  localement invariante dans le temps est définie en chaque un point  $x$  du système de séparation. Lorsque la ddp est appliquée aux



bornes du système, le processus de migration se met alors en place. Comme les mobilités électrophorétiques sont constantes, c'est la concentration de l'électrolyte qui va être modifiée afin de maintenir  $w(x)$  constant. Ainsi, lorsque (2) migre dans la zone (1), dont la valeur  $w(1)$  est supérieure à celle de la zone dont il sort ( $w(2)$ ), la concentration de l'échantillon augmente pour s'adapter au KRF. Au même moment, le phénomène inverse se produit pour (1) lorsqu'il atteint la zone où se trouvait initialement (2). La valeur de  $w(2)$  étant plus faible que  $w(1)$  une dilution de (1) se produit alors, comme le montre la Figure II-5 b) et c). Cet effet de dilution n'est que transitoire et l'électrolyte (1) revient à sa concentration initiale lorsque la zone initiale de l'électrolyte (2) est passée, comme l'illustre la Figure II-5 d).



**Figure II-5.** Illustration de l'effet du principe KRF lors de l'application d'une ddp dans un système comptant deux zones avec des ions de concentration et de mobilité électrophorétique différentes. a) situation initiale, de b) à d) processus de réarrangement. (1) et (2) mono-ion complètement dissocié.

Bien que l'expression de la KRF ainsi donnée ne soit pas applicable à tout type d'électrolyte, elle permet néanmoins d'expliquer les phénomènes d'ajustement des

concentrations des analytes lors des différentes méthodes de préconcentration. En effet, même si les phénomènes de préconcentration peuvent être expliqués de manière simplifiée par un simple changement de vitesse résultant de variations d'équilibre chimique ou de champ électrique, les variations des concentrations au sein du capillaire sont régies par des lois respectant la KRF.

### II.1.2.1. Préconcentration par amplification du champ électrique (FASS)

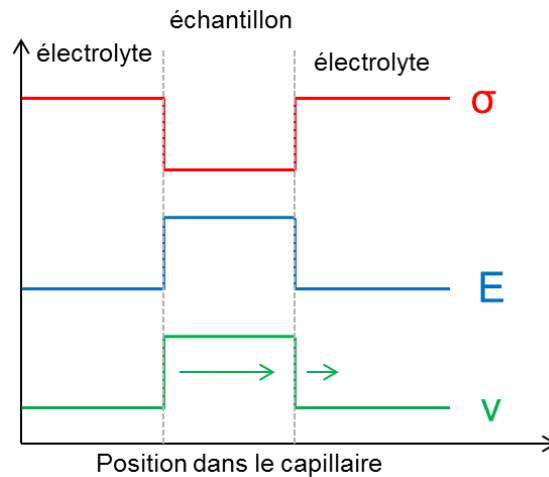
La technique de préconcentration par amplification du champ électrique (FASS, Field Amplified Sample Stacking) a été introduite en 1979 par Mikkers et al. [17]. Cette méthode de préconcentration consiste à introduire l'échantillon par injection hydrodynamique dans un capillaire rempli d'un électrolyte de séparation de plus forte conductivité que l'échantillon. Le champ électrique régnant dans une zone ( $E_i$ ) est inversement proportionnel à sa conductivité ( $\sigma_i$ ) :

$$E_i = \frac{J}{\sigma_i} \quad \text{Eq. II. 15}$$

où J représente la densité de courant dans le capillaire.

Les analytes migrent donc rapidement dans la zone échantillon qui comme l'illustre la Figure II-6, possède une conductivité plus faible que l'électrolyte et donc une valeur locale de champ électrique plus élevée ( $v_{ep} = \mu_{ep} \times E$ ).

Ainsi lorsqu'ils pénètrent dans l'électrolyte qui, comme le montre la Figure II-6, possède une forte conductivité et donc un faible champ électrique, les ions sont ralentis du fait de cette chute de la valeur du champ électrique local. A la fin du processus de FASS, les analytes sont rassemblés dans une zone étroite et concentrée à la frontière entre la zone injectée et l'électrolyte, ce qui permet d'injecter de plus grands volumes d'échantillon.



**Figure II-6.** Représentation du principe de la préconcentration par amplification de champ (FASS). Avec  $v$  la vitesse électrophorétique,  $E$  le champ électrique local et  $\sigma$  la conductivité locale. La longueur des flèches est proportionnelle à leur vitesse  $v$ .

Cependant, Burgi et Chien ont montré que le volume d'injection optimal est limité à environ 10 % du capillaire et que la différence de conductivité entre l'électrolyte et l'échantillon devait être, idéalement, d'un facteur 10 environ [18, 19]. Pour des volumes d'injection ou des rapports de conductivité plus élevés, les écoulements laminaires, qui résultent de la différence de vitesses électroosmotiques locales entre la zone échantillon et l'électrolyte, deviennent en effet trop importants et entraînent une détérioration de la forme des pics et une perte de résolution. Généralement, la technique de FASS permet d'améliorer la sensibilité d'un facteur 5 à 10 [20]. Un moyen d'améliorer ce facteur est l'utilisation de solvants organiques pour l'injection de l'échantillon. Cela permet de réduire la constante diélectrique de la zone de l'échantillon et de ce fait sa conductivité. De plus, les solvants organiques peuvent permettre de réduire la viscosité du milieu. Ainsi, l'accélération de la mobilité dans la zone échantillon est amplifiée et il est possible de dépasser un facteur 10 en rendement de préconcentration [21, 22].

### II.1.2.2. Préconcentration par injection de large volume (LVSS)

Lorsqu'il est nécessaire d'injecter un très large volume d'échantillon pour atteindre le facteur de préconcentration voulu, une autre technique fonctionnant de la même façon que la FASS est mise en œuvre, la préconcentration de large volume d'échantillon, LVSS (Large Volume Sample Stacking). Elle a été développée par Burgi et Chien [23, 24] et permet de préconcentrer dans le capillaire des volumes d'échantillon pouvant aller jusqu'à 95% du volume du capillaire de séparation. Cette technique nécessite d'appliquer un champ électrique

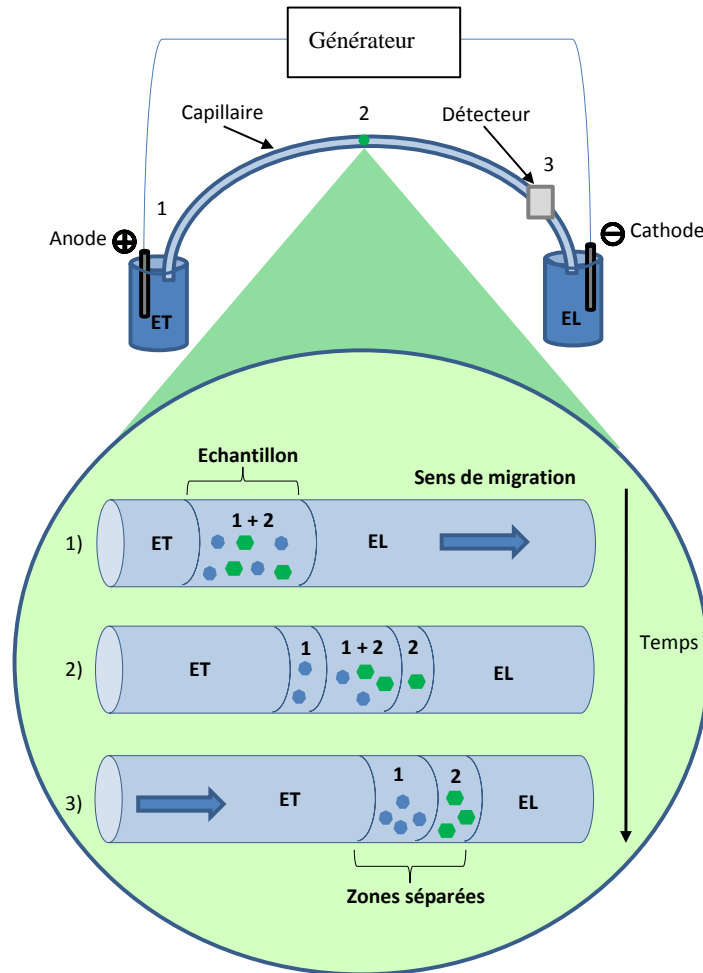
de polarité inverse de celui utilisé pour la séparation afin de préconcentrer les espèces ayant une vitesse électrophorétique de direction opposée au flux électroosmotique du capillaire. De plus, l'évolution de la valeur du courant dans le capillaire doit être suivie attentivement afin d'arrêter le processus avant que l'échantillon n'atteigne l'extrémité du capillaire.

### **II.1.2.3. L'isotachophorèse capillaire (ITP)**

Le nom isotachophorèse vient du grec et signifie déplacement d'échantillon (phorèse, foresqai) à la même (iso) vitesse (tacho, tachoz) [25]. Ce nom fait référence à l'état final de la séparation appelé état quasi-stationnaire durant lequel tous les éléments se déplacent dans le système à une vitesse constante et homogène.

#### **II.1.2.3.1. Principe général**

La principale et la plus importante différence de l'isotachophorèse (ITP) vis-à-vis des autres techniques électrophorétiques est l'utilisation d'un système d'électrolyte discontinu. Il est constitué de deux électrolytes alors que les autres techniques n'emploient qu'un seul électrolyte (système continu). Les deux électrolytes viennent « encadrer » l'échantillon contenant les analytes à séparer. L'électrolyte de tête (l'électrolyte leader, EL) doit avoir la mobilité électrophorétique la plus élevée du système. A l'inverse, l'électrolyte terminal (ET) doit avoir la mobilité électrophorétique la plus faible. La Figure II-7 détaille le déroulement d'une séparation ITP.



**Figure II-7.** Représentation d'une séparation de deux cations par ITP.

Au tout début de la séparation, les analytes 1 et 2 se trouvent mélangés dans la zone d'échantillon mixte comprise entre l'EL et l'ET.

- 1) Sous l'effet d'un champ électrique les ions présents dans l'échantillon vont se réorganiser en créant un gradient de mobilité électrophorétique entre l'EL et l'ET et se concentrer chacun en une zone distincte purifiée.
- 2) La concentration des analytes 1 et 2 dans leur zone respective se poursuit jusqu'à obtenir une séparation complète soit deux zones monoélémentaires. La séparation atteint ainsi un état stable dit « quasi-stationnaire » (3).

L'échantillon est localisé entre deux électrolytes différents : l'EL et l'ET. L'EL a un rôle crucial car il régule la vitesse de migration, le processus de préconcentration et l'efficacité de la séparation. L'ET dont la mobilité électrophorétique est la plus faible du système a pour fonction de fermer le circuit électrique. Toutes les zones d'analyte purifié formées sont adjacentes les unes aux autres. Si un analyte passe d'une zone à une autre, il va être alors

soumis à un champ électrique plus ou moins grand que celui de sa zone ce qui va entraîner son retour dans cette dernière. Par ailleurs compte tenu du principe de KRF et des différences de mobilités électrophorétiques entre les analytes, chaque zone aura une concentration qui lui est propre. Le facteur de préconcentration va dépendre pour chaque analyte de la concentration de l'EL et de sa mobilité électrophorétique. En effet, en considérant que tous les ions sont monochargés, le principe de KRF donne l'équation Y à l'équilibre :

$$\frac{C_{L,EL}}{\mu(EL)} + \frac{C_{X,EL}}{\mu(X)} = \frac{C_{1,1}}{\mu(1)} + \frac{C_{X,1}}{\mu(X)} = \dots = \frac{C_{i,i}}{\mu(i)} + \frac{C_{X,i}}{\mu(X)} \quad \text{Eq.II.16}$$

Avec  $C_{L,EL}$  la concentration de l'électrolyte leader dans sa zone (EL),  $C_{X,EL}$  la concentration du contre-ion (X) dans la zone de l'EL,  $C_{i,i}$  la concentration de l'ion i dans sa zone (i),  $C_{X,i}$  la concentration du contre-ion (X) dans sa zone (i) et  $\mu(i)$  la mobilité électrophorétique de i.

D'après le principe d'électroneutralité :

$$C_{L,EL} = C_{X,EL} = C_{EL} \text{ et } C_{i,i} = C_{X,i} = C_i \quad \text{Eq.II.17}$$

En appliquant ce principe, l'équation 24 devient :

$$C_{EL} \times \left( \frac{1}{\mu(EL)} + \frac{1}{\mu(X)} \right) = C_i \times \left( \frac{1}{\mu(i)} + \frac{1}{\mu(X)} \right) \quad \text{Eq.II.18}$$

Soit :

$$C_i = C_{EL} \times \frac{\mu(i)}{\mu(EL)} \times \frac{(\mu(EL) + \mu(X))}{(\mu(i) + \mu(X))} \quad \text{Eq.II.19}$$

Cette dernière équation II.19 illustre l'impact de la concentration et de la mobilité électrophorétique de l'ion leader dans le processus de préconcentration des analytes ainsi que l'influence du contre-ion.

### II.1.2.3.2. Le système électrolytique en ITP

En isotachophorèse, comme dans toutes les techniques électrophorétiques, la différence de mobilité apparente entre les ions d'intérêt permet leur séparation. Faire varier la composition de l'EL peut permettre d'accentuer la différence de mobilité des ions de l'échantillon.

### L'électrolyte leader (EL)

Le premier critère de sélection pour l'électrolyte leader est une grande mobilité électrophorétique (supérieure à celles des analytes).

D'après Everaert, Beckers et Verheggen [25] quatre critères jouent sur les séparations par ITP:

- La différence de mobilité électrophorétique absolue des espèces ioniques à séparer,
- La différence de pKa des espèces ioniques,
- Le solvant ou mélange de solvants utilisé dans le cas d'espèces faiblement solubles,
- La différence de degré de complexation, dans le cas où un ligand est utilisé.

Les actinides sont des ions inorganiques ils n'ont donc pas de pKa. Cependant, la valeur du pH du système électrolytique a une influence sur leur forme hydrolysée, notamment leur degré d'oxydation, et leur solubilité dans le milieu. La différence de mobilités électrophorétiques absolues des actinides est souvent insuffisante pour pouvoir les séparer sans employer un agent complexant. Les constantes de formation de complexes entre un ligand et les actinides peuvent être différentes, ce qui permet de faire varier les mobilités apparentes des espèces ioniques qui forment des complexes. Ce critère est donc essentiel pour pouvoir séparer les actinides par ITP. L'agent complexant est introduit en tant que contre-ion ou co-ion dans l'électrolyte leader.

En plus d'avoir une influence sur la solvation des actinides en solution, le pH choisi va déterminer le degré de dissociation de l'ion leader et du ou des contre-ions de l'EL. Ainsi la valeur du pH de l'EL va impacter la complexation des ions d'intérêt avec les contre-ions de la séparation. Dans le cas des actinides, un pH acide (entre 2 et 3) est nécessaire pour pouvoir maintenir les espèces en solution et se prémunir de tout risque d'hydrolyse ou de formation d'oxopolymères insolubles. Cependant, les complexants d'intérêt tels que les ions acétates ou formates possèdent des pKa supérieurs à la valeur de pH fixé pour garder les actinides en solution. Il est donc nécessaire de fortement concentrer l'électrolyte en agent complexant afin d'avoir une quantité suffisante de forme dissociée.

### L'électrolyte terminal (ET)

Comme pour l'EL, le critère principal de sélection de l'ET est sa mobilité apparente qui doit être inférieure à celles des autres espèces du système [26].

Parmi les types d'ET les plus employés, il y a :

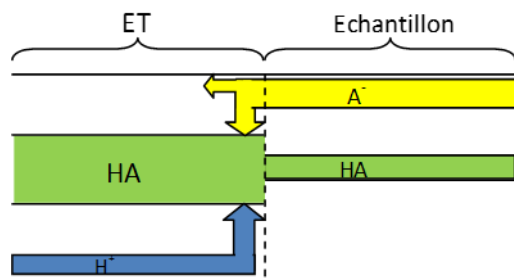
- Les composés ioniques constitués de grandes chaînes alkyles [27, 28]
- Les composés zwitterioniques [28, 29],
- Les protons  $H^+$  [30-34].

Les composés ioniques constitués de grandes chaînes alkyles ont souvent une faible mobilité électrophorétique. Ils ne possèdent qu'une seule charge et leur longues chaînes alkyles leur confèrent une taille importante ce qui limite leur mobilité (ex : le tetrabutylammonium) [27, 28].

Les composés zwitterioniques possèdent un groupement carboxylique et une fonction amine chacun disposant d'un pKa et dont la moyenne correspond à la valeur du point isoélectrique (PI) de la molécule. Selon que le pH est inférieur, supérieur ou égale au PI, la charge apparente de la molécule sera respectivement positive, négative ou nulle. Ainsi, le choix d'un composé zwitterionique de PI légèrement supérieur au pH de travail permettra de disposer d'un composé terminal de très faible mobilité électrophorétique. En contre partie, la dépendance au pH de ces composés impose une parfaite maîtrise du pH tout au long de la séparation.

L'utilisation des ions  $H^+$  comme électrolyte terminal a longuement été étudiée dans les années 80 et 90 entre autres par Bocek et Everaert [30-34]. A priori, leur emploi comme ions leader est plus propice du fait de leur très grande mobilité [7]. Dans ce cas-là ils sont introduits dans le système par l'intermédiaire d'un acide fort tel que l'acide chlorhydrique et sont employés dans des situations où les ions à séparer ont eux-mêmes de très grandes mobilités ( $NH_4^+$  ou  $K^+$  [32]). Cependant, les ions  $H^+$  peuvent également être utilisés comme ET. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un acide faible comme électrolyte terminal. L'utilisation de ce composé comme ion dans l'électrolyte leader permet de contrôler la concentration en ion  $H^+$  à l'interface électrolyte terminal / échantillon par l'intermédiaire d'un équilibre acido-basique. Lors de leur pénétration dans la zone échantillon les ions  $H^+$  vont se recombinaison avec la forme basique du contre ion migrant en sens opposé au sens de migration des analytes ce qui entraîne une chute de leur mobilité, comme l'illustre la Figure II-8. La concentration de l'EL en contre-ion doit être correctement ajustée afin que la mobilité apparente des ions  $H^+$  (i.e la quantité de protons dissociés) soit suffisamment faible [31].



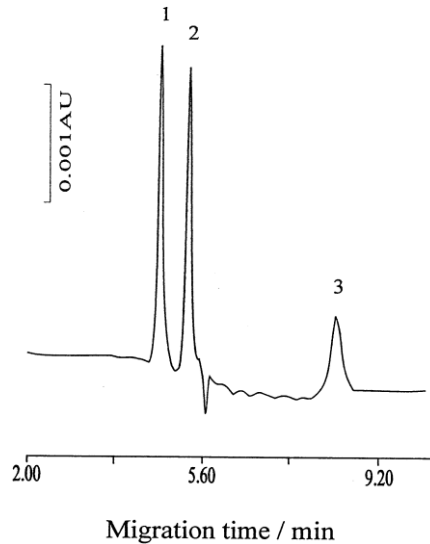


**Figure II-8.** Diagramme schématique de frontière échantillon-ET avec les ions  $H^+$  comme ions terminaux. La reformation de la forme acide HA permet de diminuer la mobilité apparente des ions  $H^+$  [31].

### II.1.3. Etat de l'art sur la séparation des actinides par électrophorèse capillaire (EC)

Même si aucune étude de séparation de l'U et du Pu par EC ou ITP n'a été réalisée jusqu'à maintenant dans le but de réaliser des mesures isotopiques par spectrométrie de masse, de nombreuses études par EC se sont intéressées à la complexation et la spéciation des actinides dans différents milieux [35-47]. Ces études peuvent fournir des informations sur le comportement de l'uranium et du plutonium notamment en électrophorèse capillaire. De plus, les études de séparation de l'uranium et du thorium (considéré comme un analogue chimique du Pu(IV)) peuvent apporter des informations utiles à la mise en œuvre de la séparation entre l'U et le Pu [35, 41].

Les premières séparations de U et Th par EC ont été développées à la fin des années 90 [48, 49]. Ces développements visaient à séparer de faibles quantités de lanthanides contenus dans une matrice chargée en uranium et thorium simulant les proportions typiques de combustibles irradiés. Ainsi, Liu et al. ont mis en évidence la faisabilité de la séparation de l'U et du Th (et d'un mélange de lanthanides) par EC en utilisant de l'acide 2-(2-arsenophenylazo)-1,8-dihydroxyl-7-(4-chloro-2,6-dibromophenylazo)-naphthalene-3,6-disulfonique (DBC-As) comme agent complexant et un mélange d'acétate de sodium (AcONa) et d'acide chlorhydrique (HCl) comme système d'électrolyte [48]. La séparation optimale obtenue est illustrée à la Figure II-9. Dans cette étude, le ligand choisi a deux rôles puisqu'il permet aussi de détecter les actinides et lanthanides par UV.

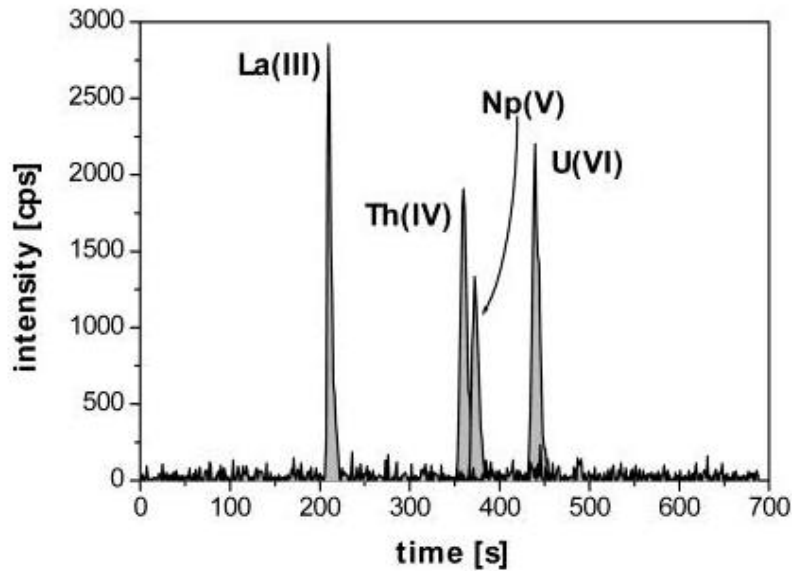


**Figure II-9.** Séparation de lanthanides(III) (2), Th(VI) (1) et U(VI) (3) obtenue par électrophorèse capillaire. Conditions :  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  d'AcONa-HCl,  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de DBC-As, pH 3,0 [48].

En 1998, Macka et al. ont démontré que la séparation de l'U, du Th et des lanthanides pouvait être obtenue par EC en utilisant comme électrolyte un mélange d'arsenazo III (AzIII) et de citrate de TRIS à pH 4,3 [49]. Pour ces deux dernières études, la séparation optimale de U et Th n'était pas forcément l'objectif principal de l'étude qui visait avant tout à séparer les lanthanides d'une matrice chargée en U et de séparer les lanthanides entre eux si possible. Dans la même optique, Öztekin et al. ont développé la séparation par EC des lanthanides dans une matrice UOX-Th [50]. Les conditions de cette séparation furent reprises et re-optimisées plus tard par Shiri-Yekta et al. afin de séparer l'U, du Th ainsi que de différentes terres rares par EC en combinant deux agents complexants, le 2-thenoyltrifluoroacétone (HTTA) et l'acide 2-hydroxyisobutyrique (HIBA) [43]. Le deuxième complexant (l'HTTA) est utilisé principalement pour permettre une détection UV des éléments cependant il semble avoir aussi un impact sur l'efficacité de la séparation.

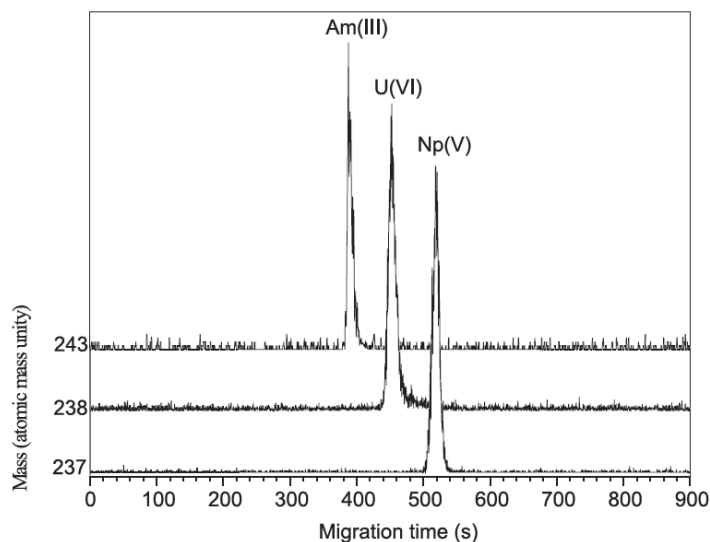
Le thorium, très stable sous le degré d'oxydation +4 en solution, peut être utilisé comme analogue du Pu(IV) pour le développement de séparation du Pu vis-à-vis d'autres actinides ou bien d'autres degrés d'oxydation (Pu(III) et Pu(VI) par exemple) [7, 41, 43]. Ainsi en 2003, Kuczewski et al. ont mis au point la séparation de l'U(VI) et du Th(IV) par EC (Figure II-10). Le développement de cette méthode avait pour objectif principal d'étudier les différents degrés d'oxydation du plutonium et du neptunium. L'électrolyte employé pour l'étude est une solution d'acide acétique (AcOH) concentré ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH non ajusté : 2,47) [41]. L'acide acétique sert d'électrolyte et sa base conjuguée l'ion acétate est utilisée comme

ligand pour à la fois permettre la séparation et l'étude de la spéciation du Pu au cours du temps.



**Figure II-10.** Séparation du La(III), Th(IV), Np(V) et de l'U(VI) obtenue par électrophorèse capillaire. Conditions : acide acétique 1 mol.L<sup>-1</sup>, pH : 2,47[41].

A l'instar du Th, le neptunium (Np) peut aussi être utilisé comme analogue du Pu. Il peut exister en solution sous le degré d'oxydation +4 et/ou +5. Le Np va être plutôt employé sous forme Np(V) comme analogue du Pu(V) parfois plus instable en solution. La séparation de l'U et du Np par EC a été réalisée en même temps que la séparation entre l'U et le Th par Kuczewski et al. Ils ont obtenu la séparation de l'U(VI), du Np(V) ainsi que du Th(IV) et du La(III) avec un simple électrolyte contenant 1 mol.L<sup>-1</sup> d'acide acétique (AcOH) à pH : 2,47 non ajusté [41]. Ambard et al. ont développé la séparation d'Am(III), Np(V) et U(VI) par EC comme analogues des états +3, +5 et +6 d'oxydation du Pu (Figure II-11). Après optimisation avec des analogues chimiques, la méthode a ensuite été utilisée pour l'étude de la spéciation redox du plutonium. La séparation a pu être obtenue avec un électrolyte contenant 0,05 mol.L<sup>-1</sup> d'alanine et dont le pH est tamponné à 2,4 [35]. Dans ces conditions d'études, il n'a pas été possible de maintenir l'oxydation complète du Pu en Pu(VI) à cause du caractère réducteur de l'alanine. Le TRIS a donc été utilisé comme alternative par la suite en ajustant le pH à 5,5.



**Figure II-11.** Séparation de l'Am(III), du Np(V) et de l'U(VI) obtenue par électrophorèse capillaire. Conditions : 0,05 mol.L<sup>-1</sup> d'alanine, pH: 2,4 [35].

Comme en chromatographie, les développements des séparations sont délicats à maîtriser en raison de la complexité de la chimie du Pu en solution. Lorsque des analogues chimiques ont été utilisés pour le développement des conditions d'étude de spéciation, les analogies avec le Pu se sont révélées approximatives lorsque celui-ci a été introduit et les conditions de séparation ont dû être ré-optimisées. Par exemple pour Kuczewski et al. U(VI), Th(IV), Np(V) et La(III) ont servi d'analogues aux différents états d'oxydation de Pu. Lors de l'introduction du Pu dans les conditions de séparation optimisées il a été constaté que l'ordre de migration prédit par les analogies ne correspondait pas en ce qui concerne le Pu(IV). De même, Ambard et al. ont développé la séparation d'Am(III), Np(V) et U(VI) par EC comme analogues des états +3, +5 et +6 d'oxydation du Pu dans le but d'étudier ensuite la spéciation redox du plutonium, cependant les conditions d'électrolyte ont dû être modifiées car le plutonium était soumis à un changement redox non-désiré.

De nombreux travaux ont aussi été réalisés sur l'étude de la spéciation et la complexation du Pu et du Np par EC. Ces travaux ont surtout porté sur la détermination des constantes de stabilité des complexes du Pu, Np, de l'U ou bien encore de l'Am avec différents composés organiques tels que les carbonates ou les nitrates [35, 38, 45-47]. Ces recherches ont aussi permis de calculer les mobilités électrophorétiques des complexes ( $An^{n+}[A]_m$ ). En plus de ces travaux, en 2015, une étude de l'évolution de la spéciation du Pu a été réalisée en s'appuyant sur les travaux Kuczewski et al. [41]. Cette étude a permis

d'étudier, de séparer et de quantifier l'évolution des différents états redox du plutonium et du neptunium au cours du temps et en présence d'un potentiel agent redox, le fer [39].

Le Tableau II-1 résume les conditions d'électrolytes employées pour les séparations les plus significatives rencontrées dans la littérature.

**Tableau II-1.** Récapitulatif des conditions expérimentales pour la séparation d'actinides par électrophorèse capillaire.

Séparation	Solution d'électrolyte	Source
<b>Th(IV), U(VI), La(III) et Np(V)</b>	1 mol.L <sup>-1</sup> d'acide acétique (AcOH), pH: 2,47	[41]
<b>Th, U et Lanthanides</b>	0,02 mol.L <sup>-1</sup> d'AcONa-HCl, 0,2 mol.L <sup>-1</sup> de DBC-As, pH 3,0	[48]
<b>Th, U et Lanthanides</b>	0,025 mol.L <sup>-1</sup> AzIII dans 0,015 mol.L <sup>-1</sup> d'acide citrique et 0,02 mol.L <sup>-1</sup> Tris (pH 4,3) - Lu et Yb non séparés ainsi que Gd, Eu et Sm	[49]
<b>Th, U et Lanthanides</b>	0,001 mol.L <sup>-1</sup> 2-thenoyltrifluoroacetone (HTTA), 0,05 mol.L <sup>-1</sup> HIBA, 0,005 mol.L <sup>-1</sup> NaNO <sub>3</sub> , 5% de méthanol, pH 5,2	[43]
<b>U(VI), Np(V) et Am(III)</b>	0,05 mol.L <sup>-1</sup> d'alanine, pH: 2,4	[35]
<b>Oxydes de Pu Oxydes de Np</b>	1 mol.L <sup>-1</sup> d'AcOH, pH: 2,47	[41]
<b>Oxydes de Pu</b>	0,05 mol.L <sup>-1</sup> d'alanine, pH: 2,4 et 0,05 mol.L <sup>-1</sup> de bis-TRIS, pH: 5,5	[35]

L'HIBA a également été employé comme complexant ou co-complexant par Shiri-Yekta et al [43] pour la séparation de l'U et du Th par EC. Ce complexant est souvent utilisé dans la phase mobile pour les développements de séparation de l'U et du Pu ou du Th par HPLC [51-54]. Cet électrolyte/complexant constitue une première piste pour le développement d'une méthode électrophorétique (EC et/ou ITP) de séparation des actinides. De plus, d'après les résultats de Kuzcewski, l'acide acétique apparaît comme un autre électrolyte/complexant envisageable pour la séparation par EC ou ITP des actinides.

De multiples travaux ont permis d'étudier le comportement du Pu par EC que ce soit à travers l'étude d'analogues chimiques ou l'étude de ses nombreuses formes oxydées présentes en solution. Les difficultés principales de l'étude du Pu résident dans la stabilisation de ses différentes formes oxydées. Compte tenu de sa radiotoxicité et des conditions particulières qu'impose sa manipulation seule l'utilisation d'analogues chimiques permet par la formulation d'hypothèses de progresser dans la compréhension de la chimie séparative de cet élément.

Dans cette partie nous avons développé les aspects qui concernent la séparation des éléments d'intérêt, les lanthanides et les actinides en amont de leur analyse. Nous allons maintenant nous intéresser à la mesure isotopique des actinides après séparation, ce qui nécessite de disposer d'une technique qui peut être couplée à l'EC et qui permette de réaliser des mesures isotopiques et élémentaires à des incertitudes de quelques pour mille.

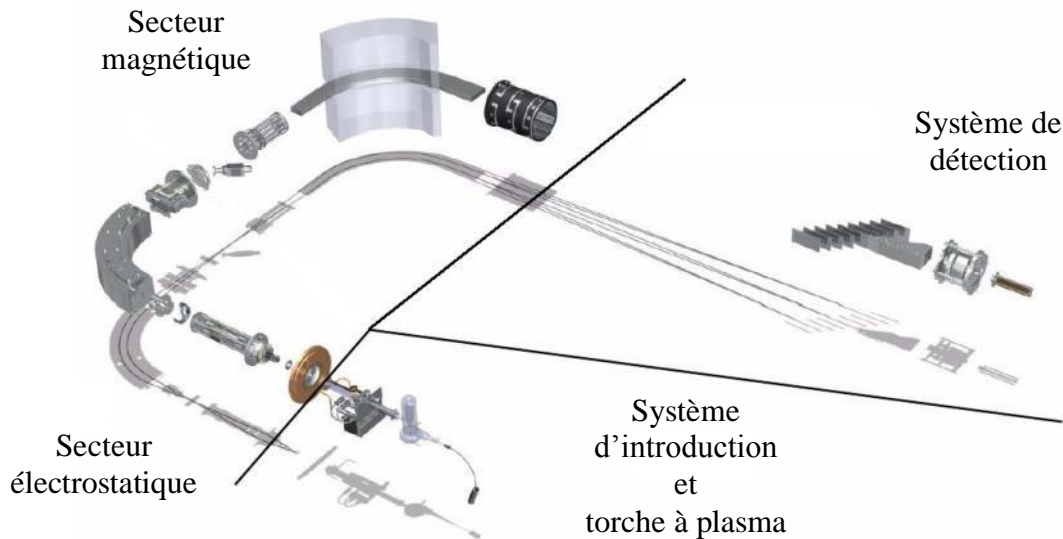
## **II.2. Spectrométrie de masse à source plasma et multicollection (ICPMS-MC)**

Dans le cas de l'analyse isotopique et élémentaire par dilution isotopique des actinides et lanthanides dans un combustible irradié la technique de référence est la spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS). Elle permet d'obtenir une grande précision des mesures, de l'ordre du pour mille ou inférieure mais est limitée en termes de rendement et potentiel d'ionisation. L'apparition dans les années 1990 de l'ICPMS-MC [55-57] a permis à la fois d'avoir accès à la composition isotopique d'éléments à forts potentiels de première ionisation mais également d'analyser des quantités d'éléments réduites en raison du haut rendement d'ionisation de la source plasma. Un des grands avantages de l'ICPMS-MC par rapport au TIMS est qu'il permet le couplage direct avec une technique séparative. Les couplages entre les techniques de chromatographie liquide ou gazeuse et l'ICPMS-MC se sont beaucoup développés ces dernières années que ce soit pour des applications environnementales, géologiques ou nucléaires [58-63]. Dans le cas particulier d'échantillons de combustibles irradiés des couplages directs de l'HPLC avec l'ICPMS-MC pour des mesures isotopiques d'actinides et de certains produits de fission ont été réalisées [62, 64, 65]. Dans le cas du Pu, par exemple, des premières mesures en couplage direct HPLC-ICPMS-MC ont été réalisées par Günther et al. [65] dans des solutions de combustibles irradiés. La séparation mise en place a permis la résolution de l'interférence de  $^{238}\text{U}$  sur le  $^{238}\text{Pu}$  et d'obtenir des rapports isotopiques à des incertitudes de l'ordre du pour mille. Le couplage de l'électrophorèse capillaire avec l'ICPMS-MC en B<sub>à</sub>G est un challenge dont les performances analytiques sont entièrement à explorer et seule l'étude décrite au début de ce chapitre s'y est pour l'instant intéressée [2]. Dans cette partie nous détaillerons d'un point de vue technique l'ICPMS-MC utilisé au cours de la thèse. Nous rentrerons ensuite plus en détails sur le couplage de l'EC avec l'ICPMS-MC tout d'abord du point de vue de l'interface de couplage puis nous introduirons la problématique de la gestion des signaux transitoires générés par la technique

pour la mesure de rapports isotopiques, signaux qui doivent être maîtrisés afin d'atteindre les meilleures incertitudes de mesure possibles.

### II.2.1. Principe de l'ICPMS-MC

L'ICPMS-MC sur lequel ont été réalisés les mesures isotopiques dans cette thèse est un Neptune Plus haute résolution de la société Thermo Fischer Scientific [66]. Les différentes parties de l'instrument sont schématisées à la Figure II-12.



**Figure II-12.** Schéma d'un ICPMS-MC Neptune Plus [66]

#### II.2.1.1. Système d'introduction

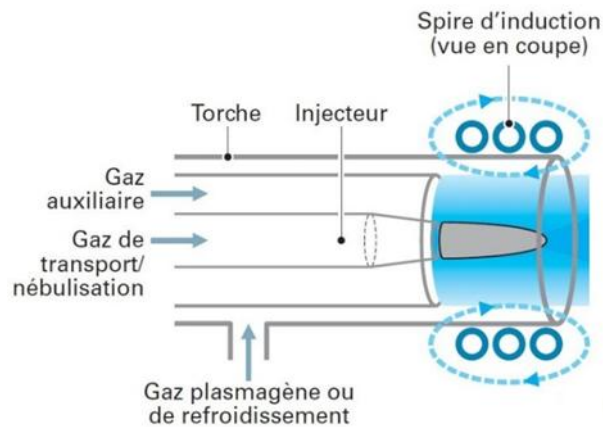
Dans le cas d'échantillons liquides, la solution doit être introduite dans le plasma sous forme d'aérosol afin d'obtenir la meilleure ionisation possible. L'aérosol est obtenu grâce à un nébuliseur qui sert à transformer le liquide en brouillard de fines gouttelettes. En mode conventionnel le nébuliseur est le plus souvent de type pneumatique, c'est-à-dire que l'aérosol est formé par l'interaction entre l'échantillon liquide et un flux de gaz d'argon. La mise en contact de ces deux flux permet la formation d'un aérosol dont les gouttes sont de tailles variables. Afin d'uniformiser la taille des gouttes introduites dans le plasma, l'aérosol va d'abord être filtré durant son passage dans une chambre de nébulisation. Les gouttes les plus grosses vont être drainées hors de la chambre alors que les plus légères vont être emportées par le flux d'argon vers le plasma où elles sont désolvatées et vaporisées. Les éléments sont ensuite excités et ionisés. Le Neptune Plus est classiquement équipé d'un système d'introduction stable correspondant à une chambre double passage constituée d'une chambre

cyclonique et d'une chambre double de Scott ainsi que d'un micro-nébuliseur dont les débits utilisés sont de l'ordre de la centaine de microlitres par minute.

### II.2.1.2. La torche à plasma

En sortie de la chambre, l'échantillon est introduit dans la torche à plasma via un injecteur afin d'être atomisé et ionisé. L'un des grands avantages de l'ICPMS réside dans sa source d'ionisation, un plasma radiofréquence (RF). En effet, le plasma RF est un gaz partiellement ionisé mais électriquement neutre au niveau macroscopique. Le potentiel d'ionisation élevé de l'argon (15,76 eV) permet l'ionisation de plus de 80% des éléments du tableau périodique [67].

Le système permettant la formation du plasma est composé d'une torche formée de trois tubes de quartz concentriques entourés d'une spire d'induction reliée à un générateur RF (d'une fréquence de 27.12 MHz), comme l'illustre la Figure II-13 [68]. Le champ inductif autour des spires permet d'ioniser le flux d'argon passant dans la torche mais aussi de maintenir l'énergie du plasma qui possède une température supérieure à 8000 °C [67].



**Figure II-13.** Schéma d'une torche à plasma avec sa spire d'induction [68].

Le rôle de la torche est d'abord de contenir le plasma et de guider l'échantillon jusqu'au centre du plasma. Chacun des 3 tubes de quartz possède un rôle particulier dans la génération et la stabilisation du plasma :

- l'injecteur est le tube central, il dirige l'aérosol depuis la chambre de nébulisation vers le centre du plasma [68].
- le tube intermédiaire véhicule le gaz auxiliaire. Il permet de positionner le plasma afin d'éviter qu'il soit directement en contact avec la torche.
- le tube extérieur véhicule le gaz plasmagène [69].



Ainsi, lors de sa traversée du plasma, l'échantillon est vaporisé, atomisé, ionisé et confiné dans un canal central. Puis les ions sont transmis à l'analyseur via une série de cônes qui vont assurer la transition d'un milieu à pression atmosphérique vers le vide poussé de l'analyseur [68].

### II.2.1.3. Le système d'extraction et de focalisation

Afin d'effectuer cette transition, le Neptune Plus est équipé d'une interface « classique » faisant intervenir deux cônes, en nickel ou en platine, percés d'un orifice (voir Figure II-14). Chacun des deux cônes possède une forte résistance thermique et est chimiquement inerte. Le premier cône, appelé échantillonneur, vient prélever les ions dans le plasma. Le deuxième cône, appelé écorceur, possède un orifice de diamètre plus petit que l'échantillonneur et permet de prélever le centre du jet supersonique créé dans l'interface sous pression réduite.

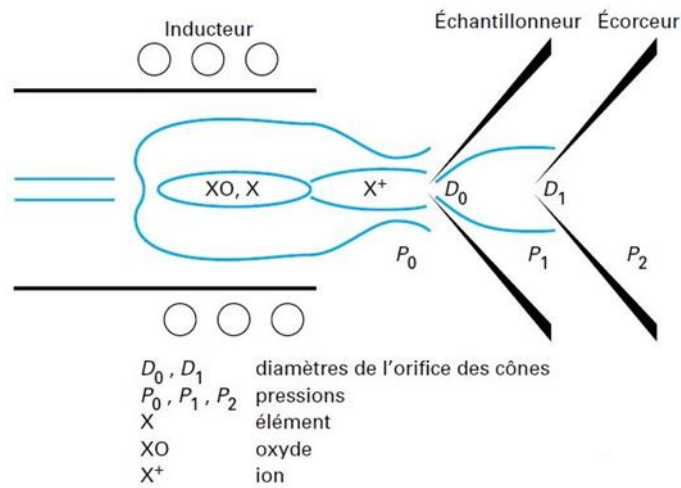


Figure II-14. Interface échantillonneur-écorceur [70].

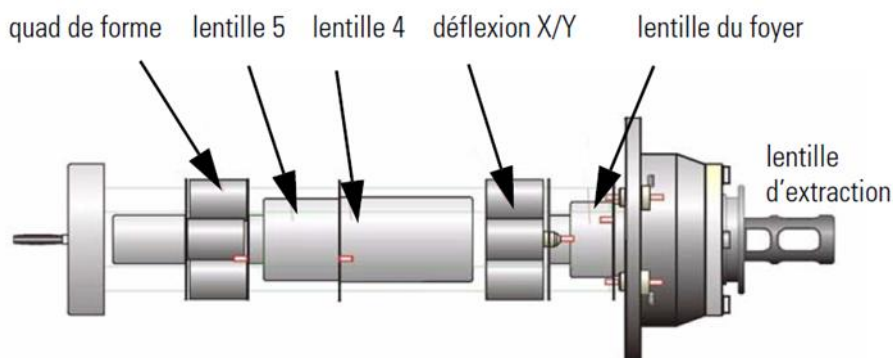


Figure II-15. Système de lentilles de transfert du Neptune Plus [66].

En sortie de l'écorceur, le faisceau d'ions traverse un système de lentilles électrostatiques, dites « de transfert » servant à accélérer les ions jusqu'à une énergie cinétique de 5 keV et les focaliser afin de maximiser la transmissions des ions vers l'analyseur [71]. Ces lentilles ont aussi pour rôle de minimiser la transmission des photons et des neutres vers l'analyseur et réduisent ainsi le bruit de fond. Sur le Neptune Plus, le faisceau d'ions va d'abord être extrait (lentille d'extraction) puis focalisé (lentille de focalisation), centré par un quadripôle de déflexion X/Y, accéléré par les lentilles 4 et 5 (voir Figure II-15) et enfin un deuxième quadripôle va adapter la forme du faisceau à la fente d'entrée de l'analyseur [66].

#### **II.2.1.4. L'analyseur**

L'analyseur à secteur magnétique permet la dispersion spatiale des ions suivant leur rapport  $m/z$  (masse sur charge) grâce à l'utilisation d'un champ électromagnétique placé perpendiculairement au faisceau d'ions. Les paramètres « optiques » du secteur magnétique peuvent être définis de façon à obtenir un spectre de masse présentant des pics dont le sommet est plat (plateau). La mesure des intensités au centre de ce plateau permet l'acquisition de signaux de très bonne stabilité. Sur l'ICPMS-MC Neptune, le secteur magnétique est précédé d'un secteur électrostatique (configuration de Nier-Johnson). Cette configuration permet de sélectionner tout d'abord les ions en fonction de leur énergie cinétique via le secteur électrostatique puis en fonction de leur rapport  $m/z$  lors de leur passage dans le secteur magnétique.

Avant d'atteindre le secteur électrostatique les ions passent par un système de fente, appelée « fente d'entrée ». Cette fente de taille réglable permet de modifier le pouvoir de résolution de l'appareil et de travailler soit en basse, moyenne ou haute résolution [66]. Ainsi il est possible d'atteindre en haute résolution des résolutions allant jusqu'à 10 000.

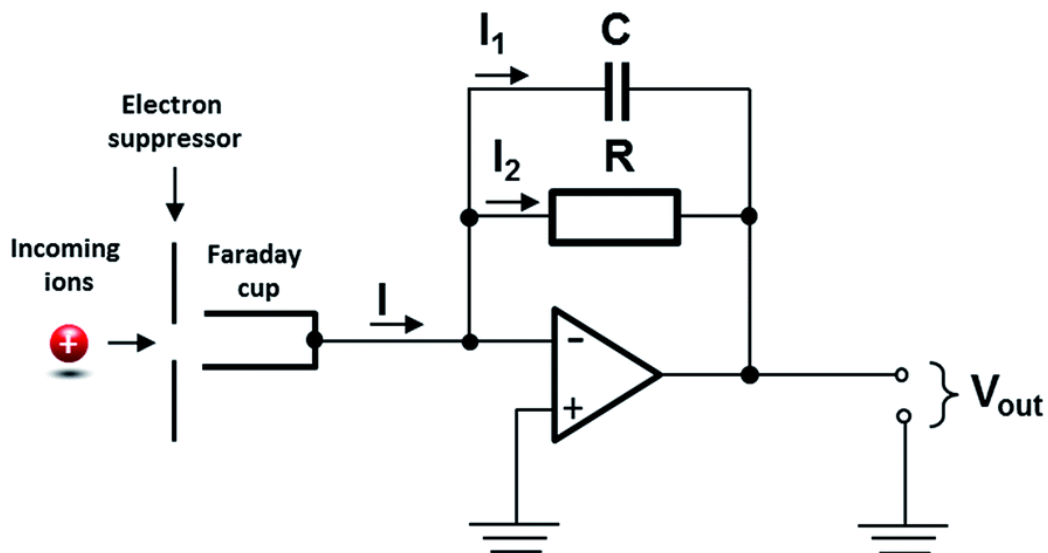
#### **II.2.1.5. Le système de détection**

Le Neptune Plus est constitué d'un système de détection à multicollection (MC). La mesure en multicollection permet de s'affranchir des instabilités temporelles du signal dues au plasma puisque les signaux de tous les isotopes sont acquis simultanément. Le système multicollecteur de l'ICPMS-MC Neptune Plus se compose de neuf cages de Faraday, une

cage centrale fixe entourée en hautes et en basses masses de quatre cages mobiles. L'instrument possède aussi la possibilité d'utiliser en position centrale un multiplicateur d'électron à dynode discrète ainsi que quatre multiplicateurs d'électrons en position basse mais qui ne seront pas utilisés au cours de cette thèse. Les caractéristiques des deux types de détecteurs sont détaillées afin de souligner leurs spécificités qui joueront un rôle important lors de l'étude des signaux transitoires.

### II.2.1.5.1. Les cages de Faraday

Le principe de fonctionnement d'une cage de Faraday est assez simple et correspond à un circuit RC. En heurtant le fond de la cage, les ions se déchargent et vont générer un courant appelé courant de neutralisation. Ce courant est très faible d'où la nécessité d'utiliser une résistance de très grande valeur, généralement de  $10^{11}$  ohm [72] reliée à la cage afin que l'amplificateur opérationnel du circuit puisse convertir le courant en tension, comme l'illustre la Figure II-16. Un condensateur monté en parallèle de la résistance permet de décharger cette dernière. Le signal est ensuite transmis à un convertisseur tension/fréquence. Un suppresseur d'électrons peut être ajouté devant la cage de Faraday afin de limiter l'émission d'électrons secondaires qui entraîne une sur ou sous-estimation du courant en fonction de la charge des ions mesurés.



**Figure II-16.** Schéma électrique d'un détecteur de Faraday. C, R et I sont respectivement le condensateur, la résistance et le courant d'ions ; D'après la loi de courant de Kirchhoff  $I = I_1 + I_2$ , où  $I_1$  et  $I_2$  sont les courants traversant le condensateur et la résistance [73].

Ce type de montage présente un inconvénient majeur, son temps réponse qui correspond à la constante de temps du circuit RC ( $\tau$ ). Cette grandeur doit être connue précisément car elle se répercute sur les temps d'analyse lors d'acquisition de signaux transitoires. La constante de temps ( $\tau$ ), propre à chaque amplificateur, peut être déterminée via la mesure du temps de décharge du système [73, 74] et fera l'objet d'une discussion plus approfondie en chapitre V (partie V.1.2.3.). L'augmentation de la résistance du système d'amplification permet d'augmenter la sensibilité de la cage de Faraday [75-77]. Cependant, cette augmentation de sensibilité s'accompagne d'un temps de réponse plus long du fait qu'une résistance plus grande nécessite plus de temps pour se décharger.

Le grand avantage des cages de Faraday est leur robustesse et l'obtention de mesures très précises et très stables dans le temps. Lors de l'acquisition de mesures en multicollecion une calibration automatique des gains est effectuée et les reproductibilités obtenues sont de l'ordre de la dizaine de ppm [57, 78]. Le Neptune Plus possède une gamme de signal de 0 à 50 V et son principe de calibration des gains assure une stabilité de quelques ppm.

L'inconvénient des cages de Faraday est leur limite de détection pour la mesure de faibles courants d'ions. D'important progrès ont été réalisés ces dernières années en termes de sensibilité notamment grâce à la possibilité de connecter les cages à des résistances toujours plus grandes. Les résistances  $10^{12}$  et  $10^{13}$  ohm commencent ainsi à démontrer tout leur potentiel pour de nombreuses applications [75-77]. Dans le cas de l'acquisition de signaux transitoires, leur temps de réponse de l'ordre de 1s pour les résistances de  $10^{12}$  ohm et plusieurs secondes pour les résistances de  $10^{13}$  ohm demeure un frein à leur utilisation.

#### **II.2.1.5.2. Les multiplicateurs d'électrons secondaires à dynode discrète (SEM)**

Malgré la possibilité d'améliorer la sensibilité des cages de Faraday via l'utilisation de plus grandes résistances, les multicollecteurs sont souvent équipés d'un ou plusieurs multiplicateurs d'électrons à dynodes discrètes. Les SEM sont des détecteurs basés sur le comptage d'électrons ou d'impulsions [79]. Le principe de fonctionnement des SEM repose sur deux principales étapes, la conversion des ions en électrons et la multiplication d'électrons.

Un des problèmes de ce type de détecteur est sa non-linéarité liée au comptage d'ions. Un temps mort existe entre le moment où un ion frappe le détecteur et le moment où cet ion

est comptabilisé. Ce temps correspond à un temps d'indisponibilité du détecteur qui doit être pris en compte au risque de sous-estimer le taux de comptage et donc le signal mesuré [80].

L'autre inconvénient des SEM est le phénomène de saturation qui peut aussi entraîner une sous-estimation du taux de comptage [81] et dans le cas de mesures isotopiques en mode SEM/Faraday une calibration précise du gain entre les deux détecteurs est nécessaire et les reproductibilités obtenues alors sont de l'ordre de 0.5%.

Malgré un gain en sensibilité les SEM restent contraignants pour l'analyse isotopique et ne sont utilisés que dans des cas spécifiques où la sensibilité des cages de Faraday est insuffisante. Les résistances  $10^{13}$  ohm n'ont pas encore démontré tout leur potentiel et pourraient permettre de s'affranchir de l'utilisation de SEM pour de nombreuses applications [82, 83].

## **II.2.2. Couplage EC-ICPMS-MC**

Le couplage direct de l'électrophorèse capillaire et l'ICP est apparu dans les années 90 avec le développement par Olesik et al. d'une interface EC-ICPMS [84] dans le but de pouvoir réaliser des études de spéciation avec une grande fréquence d'acquisition et avec des limites de détection les plus basses possibles. Trois facteurs sont à respecter pour pouvoir mettre en place une interface efficace. Tout d'abord, il est primordial de maintenir le contact électrique entre les deux extrémités du capillaire de séparation afin que la mise en mouvement des ions se déroule correctement. Ensuite l'effet d'aspiration induit par le nébuliseur doit être minimisé afin que l'efficacité de la séparation ne soit pas dégradée. De plus, le débit de fonctionnement de l'électrophorèse ( $< \mu\text{L}/\text{min}$ ) doit être compensé pour permettre une nébulisation stable.

### **II.2.2.1. Conditions et contraintes**

#### **II.2.2.1.1. Conductivité**

Classiquement, en EC, le circuit électrique est fermé en sortie du capillaire de séparation. Afin de conserver le contact électrique en bout de capillaire lors du couplage EC-ICP, Olesik et al, ont recouvert le bout de leur capillaire de séparation avec une peinture d'argent sur 4 à 5 cm [84]. Après eux, d'autres équipes ont amélioré un montage afin d'avoir un contact électrique avec un dispositif similaire aux montages effectués dans le cadre des couplages HPLC-ICP [85-89]. Ces montages se composent d'une connexion en T ou en croix

[35, 90-92]. Le contact électrique est ainsi assuré par un tube de platine inséré à une des entrées de la connexion dans lequel circule l'électrolyte de support. Un tube de platine est connecté à l'une des électrodes du générateur afin de fermer le circuit électrique. En plus d'assurer le contact électrique, l'électrolyte qui circule dans la connexion vient s'ajouter au flux en sortie du capillaire de séparation afin d'ajuster le débit de solution arrivant en bout de nébuliseur.

#### **II.2.2.1.2. Effet d'aspiration**

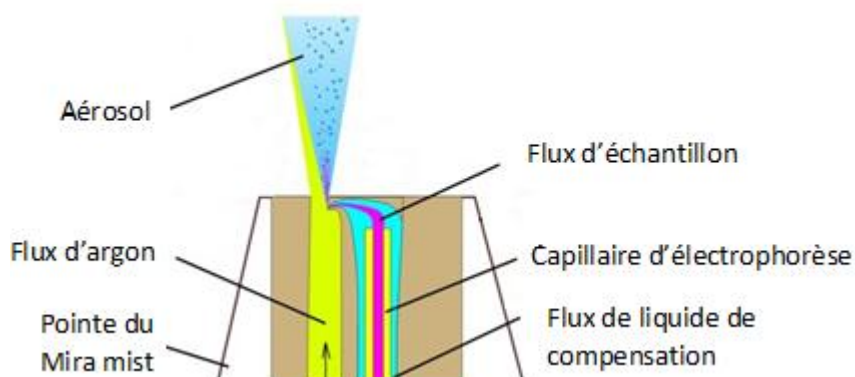
Lorsqu'un nébuliseur concentrique est utilisé avec les montages décrits précédemment, un autre problème apparaît, un effet d'aspiration induit par le flux d'argon en sortie du nébuliseur. Plusieurs solutions ont été envisagées afin de réduire, voire éliminer, cet effet d'aspiration. Tout d'abord, les montages mis en place visaient à adapter les micronébuliseurs concentriques classiquement utilisés en ICP, afin d'en limiter l'aspiration [84, 93]. Au fur et à mesure des études de nouveaux nébuliseurs ont été développés dont certains spécifiquement pour les couplages entre EC et ICP. Ils sont notamment conçus pour pouvoir accueillir le capillaire jusqu'au bout du nébuliseur et limiter ou supprimer les effets d'aspiration [87, 89].

#### **II.2.2.2. Le système d'interface**

##### **II.2.2.2.1. Nébuliseur**

En EC-ICPMS, l'ajout d'un liquide de compensation est nécessaire afin d'équilibrer les débits entre l'électrophorèse capillaire et l'ICP. Cependant cela entraîne un effet de dilution. Ainsi, l'efficacité de la nébulisation ainsi que les effets d'aspiration ont un large impact sur la sensibilité et la stabilité du signal obtenu en ICP. Pour les couplages EC-ICPMS, le montage utilisé au cours de cette thèse se compose d'un micro-nébuliseur commercialisé par Burgener. Le MiraMist CE® est un micro-nébuliseur à flux parallèles présenté à la Figure II-17. Il permet de gérer les différences de flux entre l'électrophorèse et l'ICP via l'ajout d'un flux de compensation par pression hydrodynamique combinée à l'utilisation d'un nébuliseur nécessitant des débits plus réduits pour fonctionner correctement (quelques  $\mu\text{L}$  seulement). Il s'agit du nébuliseur le plus utilisé dans le cadre du couplage entre électrophorèse capillaire et ICPMS [88]. L'aérosol est créé par l'interaction du liquide (en bleu) avec le flux de gaz (en jaune). Le MiraMist CE® est fabriqué en PTFE ce qui limite les pollutions qui pourraient survenir sur des surfaces en verre. Il a un diamètre assez large pour

pouvoir y introduire un capillaire et permet de travailler sur une gamme de débit de liquide nébulisé comprise entre cinq et quinze microlitres par minute. De plus, la configuration de ce type de nébuliseur fait qu'il n'y a pas ou très peu d'effets d'aspiration en sortie du capillaire [88, 94, 95].



**Figure II-17.** Schéma de fonctionnement d'un nébuliseur MiraMist CE® [96]

Il a été démontré que la position du capillaire ainsi que le débit de liquide de compensation influent sur la sensibilité du signal et la résolution des pics [94, 95]. Ainsi, ces paramètres doivent être optimisés pour obtenir la meilleure nébulisation possible. Ce type de nébuliseur est combiné avec une chambre de nébulisation permettant un transfert optimal de l'aérosol vers le plasma.

#### II.2.2.2.2. Chambres de nébulisation

Même si l'impact de la chambre de nébulisation est moindre comparé aux nébuliseurs, cette dernière a tout de même une influence sur la sensibilité et l'efficacité de la détection. Une chambre peu adaptée au couplage risque d'accentuer l'élargissement des pics par exemple. Afin de limiter le temps de passage des analytes dans la chambre, l'utilisation de chambre de petits volumes internes est préférable. De plus, il peut être avantageux de chauffer la chambre de nébulisation afin de permettre à 100% de l'aérosol d'atteindre le plasma et donc d'obtenir une plus grande sensibilité [97]. Les deux types de chambre de faibles volumes les plus communément utilisés sont les chambres cycloniques et les chambres linéaires. La différence en termes de gain entre les deux types de géométrie semble varier en fonction de l'application [97], même si les chambres linéaires permettent d'atteindre les plus faibles volumes morts [92] et donc un transfert plus rapide de l'aérosol vers le plasma. Ces points seront détaillés plus loin cette thèse et le choix de la chambre de nébulisation utilisée sera discuté.

### **II.2.3. Mesures isotopiques et phénomènes induits**

#### **II.2.3.1. Problématique de la mesure isotopique en couplage**

Dans le cas de l'acquisition de rapports isotopiques par ICPMS-MC, le type de signal obtenu peut être classé en deux modes. Le premier mode, le plus utilisé, est le mode continu. Comme son nom l'indique, ce mode consiste à acquérir un signal quasi-constant au niveau de son intensité pour les éléments analysés. Le deuxième mode, appelé mode transitoire, est souvent lié à un couplage entre une technique séparative et un ICPMS ou à l'injection directe de faibles quantités d'échantillon. Les signaux obtenus pour ce mode possèdent une intensité qui varie très significativement au cours du temps.

Quel que soit le mode d'acquisition, afin d'obtenir des rapports isotopiques justes il est nécessaire à la fois de disposer de fractions pures des éléments afin de se départir des interférences spectrales et non spectrales et de corriger les données mesurées du phénomène de biais de masse inhérent à la technique. Ce sont les deux points que nous aborderons tout d'abord. Puis nous nous focaliserons sur les points plus spécifiques liés à l'acquisition de signaux transitoires et aux phénomènes de dérives isotopiques préalablement mis en évidence lors de couplages avec l'ICPMS-MC.

#### **II.2.3.2. Interférences en ICPMS**

##### **II.2.3.2.1. Interférences spectrales**

Les interférences spectrales peuvent être classées en trois catégories, les interférences isobariques, polyatomiques et les doubles charges.

##### **Interférences isobariques**

Les interférences isobariques ont lieu lorsque les isotopes d'éléments différents possèdent des masses très proches. Il est alors très difficile voir souvent impossible de les séparer via l'analyseur. Les pouvoirs de résolution nécessaires pour s'affranchir de ce type d'interférences sont souvent très élevés, comme le montre le Tableau II-2 [98] qui illustre les interférences isobariques des isotopes du plutonium (Pu) avec ceux de l'uranium (U) et de l'américium (Am). Avec les valeurs de pouvoir de résolution indiquées dans le tableau, en mode haute résolution, le Neptune Plus ne permet pas résoudre les interférences isobariques présentées ici.



**Tableau II-2.** Masses atomiques des isotopes du Pu et des deux éléments proches en masse l'U et l'Am et pouvoir de résolution nécessaires pour s'affranchir des interférences isobariques.

Isotopes	234	235	236	238	239	240	241
U	234,040946	235,043923	236,045562	238,050782			
Pu				238,049553	239,052156	240,053807	241,056845
Am							241,056823
R				190 000			10 000 000

### Interférences polyatomiques

Les interférences polyatomiques résultent de la formation d'ions moléculaires dont la valeur du rapport  $m/z$  est très proche de celui d'un des isotopes d'intérêt. Ces espèces peuvent se former suite à une recombinaison dans le plasma entre les éléments de la matrice introduite et les espèces constituant le plasma (l'argon ou l'oxygène par exemple). Dans le cadre de l'analyse d'actinides, l'interférence polyatomique la plus critique correspond à la formation d'hydrures ( $MH^+$ ) qui, par exemple, dans le cas de l'uranium peut entraîner une surestimation de l' $^{236}U^+$  du fait de la formation de  $^{235}UH^+$ .

### Doubles charges

Certains éléments possèdent un potentiel d'ionisation assez bas pour être doublement ionisés par le plasma. Cela va les conduire à interférer avec la masse des éléments mono-chargés deux fois plus légers. Pour les actinides, le problème ne se pose pas car ils ne peuvent pas être interférés par des ions doublement chargés.

#### II.2.3.2.2. Interférences non spectrales (effets de matrice)

La matrice peut générer des molécules qui vont persister dans le plasma et créer des interférences polyatomiques. Mais, la matrice peut aussi avoir d'autres effets indésirables, plus difficiles à évaluer, sur l'analyse du composé d'intérêt. On peut ainsi observer une augmentation du bruit de fond, une variation du taux d'ionisation ou un changement dans la viscosité de l'échantillon. Cela peut avoir des conséquences importantes sur l'analyse, en particulier dans les cas où une précision importante des mesures isotopiques est requise. C'est la raison pour laquelle, par exemple, la matrice U/Pu est séparée des produits de fission avant l'analyse par ICPMS.

### II.2.3.3. Biais de masse

Le biais de masse est un phénomène propre à la technique ICPMS et conduit à des écarts entre les rapports isotopiques vrais et ceux mesurés.

#### II.2.3.3.1. Origine

Le biais de masse est essentiellement dû à un effet de charges d'espace : les particules chargées de même signe ont tendance à se repousser. Cet effet affecte les ions de l'échantillon lorsqu'ils sont concentrés au sein du plasma, dans l'interface et dans le flux d'ions traversant l'analyseur [99]. Les isotopes légers ayant une inertie plus faible vont avoir tendance à s'écarter du faisceau d'ion par rapport aux isotopes les plus lourds [100]. Ce phénomène peut être influencé par de nombreux paramètres tels que la forme du faisceau d'ions, la position de la torche ou la disposition des cônes d'extraction [99].

Dans le cas de la mesure isotopique de l'U, le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  sera sous-estimé d'un facteur relatif d'environ 2% par rapport à sa valeur vraie. La prise en compte du biais de masse et sa correction est donc nécessaire.

#### II.2.3.3.2. Corrections du biais de masse

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés dans la littérature [57] afin d'estimer le facteur de biais de masse  $\beta$  et de corriger les rapports isotopiques mesurés. Dans cette thèse la loi de correction utilisée sera la loi exponentielle dont l'équation permettant de calculer le facteur de biais de masse est la suivante [101].

$$\beta = \frac{\text{Ln}\left(\frac{R_{\text{vrai}}}{R_{\text{std}}}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{M_1}{M_2}\right)} \quad \text{Eq. II. 20}$$

$R_{\text{vrai}}$ , rapport isotopique vrai du standard isotopique;  $R_{\text{std}}$ , rapport isotopique mesuré du standard ;  $M_1/M_2$ , masses atomiques des isotopes étudiés ;  $\beta$ , facteur de biais de masse.

Cette correction de biais de masse peut être réalisée suivant plusieurs stratégies [100].

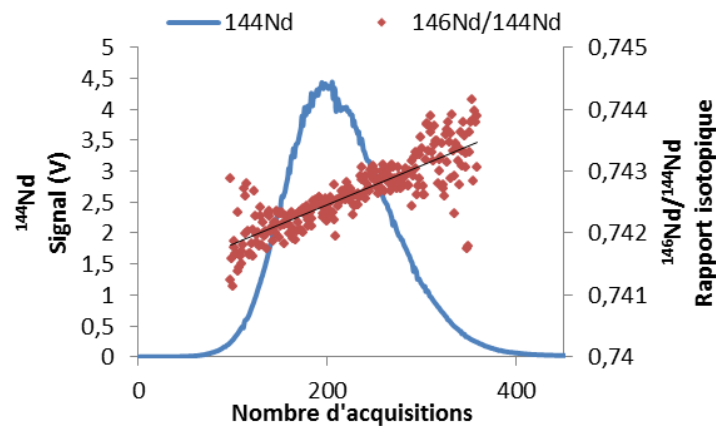
La première, est une méthode, dite de correction interne, suppose qu'au moins un des rapports isotopiques étudiés respecte l'abondance naturelle de l'élément. Ce rapport sera alors utilisé pour évaluer le facteur de biais de masse  $\beta$  et la correction sera faite en interne de la mesure [56, 102]. Dans le cas d'échantillons de combustibles irradiés, cette méthode ne peut pas être appliquée en raison de l'absence de rapports isotopiques invariants.

La deuxième méthode, dite de correction externe ou de « bracketing », consiste à encadrer l'échantillon par l'analyse de deux standards isotopiques. Le facteur de biais de masse  $\beta$  est ainsi évalué sur chaque standard, moyenné puis appliqué à l'échantillon. Cela permet de corriger tous les rapports isotopiques étudiés de l'échantillon. Cette méthode implique de garantir une très bonne stabilité du biais de masse au cours du temps et nécessite de mesurer les rapports isotopiques du standard au plus près de l'échantillon. Cette méthode permet aussi de s'assurer d'une très bonne justesse des mesures [56, 103].

Récemment, une nouvelle méthode de correction du biais de masse dédiée à la mesure en couplage entre techniques séparatives et ICPMS a été développée. Elle consiste à injecter un standard de référence en amont et en aval de l'élution du ou des pics des éléments d'intérêt. Cette nouvelle approche est appelée Intra Injection Sample-Standard Bracketing (IISB) et a été présentée pour la première fois pour la mesure isotopique du Nd par HPLC-ICPMS-MC en 2015 [62]. Une adaptation de cette méthode a été mise en place au cours de cette thèse et le montage expérimental, permettant de réaliser cette correction, sera présenté au chapitre V.

#### II.2.3.4. Dérives isotopiques

Le phénomène de dérive isotopique est propre aux acquisitions de signaux transitoires généralement issus des séparations en amont des analyses par ICPMS. De précédents travaux ont montré que, dans la grande majorité des cas, les rapports isotopiques sur ces signaux transitoires ne sont pas constants au cours du temps [64], comme l'illustre la Figure II-18.



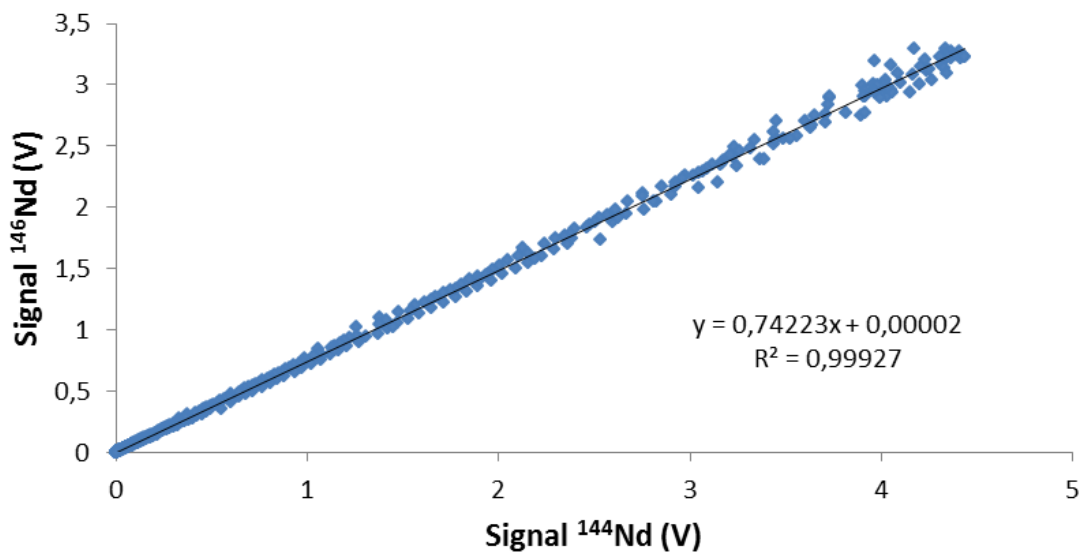
**Figure II-18.** Illustration du phénomène de dérive isotopique. Dérive observée sur le rapport  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  au cours de la détection du Nd après une séparation par électrophorèse capillaire.

Ce phénomène de dérive isotopique a très vite été constaté mais les origines de cette dérive n'ont été identifiées que plus tardivement. La première source de dérive isotopique mise en évidence est liée au système de détection de l'ICPMS-MC. Chaque amplificateur associé aux cages de Faraday possède un temps de réponse légèrement différent des autres [61]. Dans le cas d'amplificateurs équipés de résistance  $10^{11}$  ohm cette différence s'évalue à quelques millisecondes. Lors de l'acquisition de signaux transitoire, cette différence entraîne un décalage temporel entre les signaux des isotopes. Le début et la fin de l'acquisition du signal de deux isotopes seront décalés de quelques millisecondes [73]. La différence de temps de réponse peut être corrigée lors du traitement des données sous réserve d'avoir préalablement mesuré précisément le temps de réponse de chaque amplificateur utilisé [75]. La deuxième source à l'origine d'une dérive isotopique à avoir été identifiée est liée à la technique de séparation couplée à l'ICPMS-MC. Des travaux réalisés en couplage HPLC-ICPMS-MC sur des échantillons de Nd avec élution sur colonne échangeuse d'ions et complexation avec de l'HMBA ont montré un décalage temporel de l'élution des isotopes du Nd lié à la séparation chromatographique [62]. La possibilité de découpler la dérive instrumentale du fractionnement isotopique liée à la séparation a été démontrée en couplage LC-ICPMS-MC [104].

Même si le couplage entre chromatographie et ICPMS-MC est maintenant très développé pour l'analyse isotopique [60], peu d'études jusqu'à maintenant se sont intéressées au couplage entre techniques électrocinétiques et ICPMS pour la mesure de rapports isotopiques. Pitois et al. [1] se sont, par exemple, intéressés à la possibilité de coupler l'EC avec un ICPMS à secteur magnétique pour déterminer la concentration et les rapports isotopiques du césium ainsi que des lanthanides dans des solutions de combustibles nucléaires. Aucune mention de dérive isotopique n'a été faite dans la publication de leurs résultats. Une autre étude de mesure de rapports isotopiques en couplage entre une technique électrocinétique et l'ICPMS-MC a aussi été réalisée pour des applications dans le domaine du nucléaire. Vio et al. ont développé en 2012 une séparation de 13 lanthanides par isotachophorèse (ITP) [105]. Cette séparation a été couplée avec un ICPMS-MC afin de mesurer, entre autres, l'isotopie du Nd et du Sm [2]. Dans le cas de l'ITP les signaux obtenus étant quasi rectangulaires les rapports isotopiques peuvent être mesurés sur le plateau où le signal est continu et stable ce qui permet de se départir de la dérive instrumentale lié aux temps de réponses différents des détecteurs. Ainsi, au cours de cette étude, une dérive isotopique dépendante de la masse a pu être mise en évidence lors de la migration des

plateaux du Nd et du Sm. Au cours de la présentation des travaux du chapitre V, le fractionnement isotopique engendré lors de séparations par EC sera abordé plus en détails.

Les méthodes de correction de cette dérive isotopique ont été très discutées ces dernières années dans la littérature et trois méthodes de traitement du signal ont été développées et utilisées sur des signaux transitoires afin de s'affranchir des phénomènes de dérives isotopiques. Les deux premières méthodes ont été introduites très tôt dans la littérature. La méthode la plus intuitive consiste à traiter les données par intégration des aires de pics. Cette méthode est appelée PAI (Peak Area Intégration). Elle nécessite de choisir précisément le début et la fin du pic sélectionné [59] en réalisant un filtre préalable des données et de corriger des bruits de fond mesurés avant le pic. La seconde méthode a été introduite pour la première fois [106] dans le cas de couplage avec l'ablation laser. Elle est appelée méthode des pentes ou méthode de régression linéaire (LRS : Linear Regression Slope) [106]. Elle consiste à calculer les rapports isotopiques à partir de la valeur de la pente de la droite résultant du signal de l'isotope exprimé au numérateur en fonction du signal de l'isotope exprimé au dénominateur. Cette méthode est illustrée à la Figure II-19, où le rapport  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  est égal à la pente obtenue en exprimant le signal du  $^{146}\text{Nd}$  en fonction de celui du  $^{144}\text{Nd}$  ( $^{146}\text{Nd}=f(^{144}\text{Nd})$ ). Elle est aujourd'hui majoritairement utilisée car elle permet d'obtenir les meilleures justesses et reproductibilités de mesures. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas de prendre en compte le bruit de fond.



**Figure II-19.** Illustration de la méthode des pentes ou de régression linéaire.

Enfin la dernière méthode consiste à resynchroniser les signaux des isotopes et ainsi corriger le décalage temporel entre eux [61]. Une fois les données corrigées de la dérive isotopique, les rapports peuvent être calculés avec la méthode point par point. Pour cette méthode, il existe dans la littérature deux approches de correction différentes [61, 107]. Dans les deux cas, la resynchronisation s'effectue après interpolation des signaux entre les points. La première approche consiste à resynchroniser les signaux deux par deux en les décalant temporellement de telle sorte que la pente de la valeur du rapport isotopique au cours de l'élution/migration du pic soit la plus proche possible de 0 ou bien que la valeur de l'écart type entre les rapports mesurés soit la plus petite possible [61]. La deuxième façon de procéder est basée sur la même approche de décalage des signaux, cependant elle s'appuie sur la valeur du coefficient de détermination de linéarité ( $R^2$ ) de la droite formée par le tracé des intensités des signaux de deux isotopes (pente de la régression linéaire telle qu'illustré à la Figure II-19). Le tracé doit être le plus linéaire possible pour corriger au mieux la dérive isotopique ( $R^2$  le plus proche de 1) [107]. Les méthodes de correction seront abordées en détails au chapitre V et comparées entre elles dans le cadre de l'acquisition de signaux en EC-ICPMS-MC.

### II.3. Conclusion

L'électrophorèse capillaire apparaît comme la technique la plus adaptée pour permettre de combiner efficacité de séparation et minimisation des échelles. L'EC permet de séparer des espèces chargées grâce à leur différence de mobilité électrophorétique. Lorsque leurs mobilités électrophorétiques sont trop proches, comme cela peut être le cas pour les lanthanides et les actinides, l'utilisation de complexants organiques adaptés permet d'accroître leur différence de mobilités. Dans le but de mettre en place la meilleure séparation possible (en termes de résolution notamment) il est nécessaire d'évaluer l'impact des agents complexants envisagés sur la sélectivité entre les éléments d'intérêt. De plus, le couplage de l'électrophorèse capillaire avec l'ICPMS-MC reste un challenge dont les performances analytiques sont encore à déterminer ce qui constitue un objectif majeur de cette thèse. Ainsi, les spécificités du couplage de l'EC avec l'IPCMS-MC au niveau de l'interface de couplage puis sur la gestion des signaux transitoires générés par la technique pour la mesure de rapports isotopiques doivent être étudiés afin de maîtriser cette nouvelle approche et de pouvoir atteindre les meilleures incertitudes de mesure possibles.

## II.4. Références Bibliographiques

1. Pitois, A., L.A. de las Heras, and M. Betti, *Determination of fission products in nuclear samples by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS)*. Int. J. Mass. Spectrom., 2008. **270**(3): p. 118.
2. Vio, L., G. Crétier, F. Chartier, V. Geertsen, A. Gourgiotis, H. Isnard, P. Morin, and J.-L. Rocca, *Coupling between chip based isotachopheresis and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry for separation and measurement of lanthanides*. J. Anal. At. Spectrom., 2012. **27**(5): p. 850.
3. Stern, O., *Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht*. Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, 1924. **30**(21-22): p. 508.
4. Chapman, D.L., *A contribution to the theory of electrocapillarity*. Philos. Mag. A, 1913. **25**(148): p. 475.
5. Gouy, M., *Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte*. J. Phys. Theor. Appl., 1910. **9**(1): p. 457.
6. Kok, W., *Capillaries and the Electroosmotic Flow*, in *Capillary Electrophoresis: Instrumentation and Operation*. 2000, Vieweg+Teubner Verlag. p. 28.
7. Ambard, C., *La spéciation du plutonium à l'état de traces par le couplage électrophorèse capillaire-spectrométrie de masse à source plasma couplée par induction*, 2007, Thèse, Université Paris-Sud.
8. Mahenc, J. and V. Sanchez, *Électrophorèse*. Technique de l'ingénieur, 1980.
9. Wren, S., T.A. Berger, K.S. Boos, H. Engelhardt, E.R. Adlard, I.W. Davies, K.D. Altria, and R. Stock, *The Principles of Separation in CE*, in *The Separation of Enantiomers by Capillary Electrophoresis*, T.A. Berger, et al., Editors. 2001, Vieweg+Teubner Verlag. p. 15.
10. Hruska, V. and B. Gas, *Kohlrausch regulating function and other conservation laws in electrophoresis*. Electrophoresis, 2007. **28**(1-2): p. 3.
11. Kitagawa, F. and K. Otsuka, *Recent applications of on-line sample preconcentration techniques in capillary electrophoresis*. J. Chromatogr. A, 2014. **1335**: p. 43.
12. Malá, Z., L. Křivánková, P. Gebauer, and P. Boček, *Contemporary sample stacking in CE: A sophisticated tool based on simple principles*. Electrophoresis, 2007. **28**(1-2): p. 243.
13. Mala, Z., A. Slampova, L. Krivankova, P. Gebauer, and P. Bocek, *Contemporary sample stacking in analytical electrophoresis*. Electrophoresis, 2015. **36**(1): p. 15.
14. Quirino, J.P. and S. Terabe, *Sample stacking of fast-moving anions in capillary zone electrophoresis with pH-suppressed electroosmotic flow*. J. Chromatogr. A, 1999. **850**(1-2): p. 339.
15. Quirino, J.P. and S. Terabe, *Sample stacking of cationic and anionic analytes in capillary electrophoresis*. J. Chromatogr. A, 2000. **902**(1): p. 119.
16. Simpson Jr, S.L., J.P. Quirino, and S. Terabe, *On-line sample preconcentration in capillary electrophoresis: Fundamentals and applications*. J. Chromatogr. A, 2008. **1184**(1-2): p. 504.
17. Mikkers, F.E.P., F.M. Everaerts, and T.P.E.M. Verheggen, *High-performance zone electrophoresis*. J. Chromatogr., 1979. **169**(FEB): p. 11.
18. Burgi, D.S. and R.L. Chien, *Optimization in sample stacking for high-performance capillary electrophoresis* Analytical Chemistry, 1991. **63**(18): p. 2042.
19. Chien, R.L. and J.C. Helmer, *Electroosmotic properties and peak broadening in field-amplified capillary electrophoresis*. Analytical Chemistry, 1991. **63**(14): p. 1354.
20. Shihabi, Z.K., *Stacking and discontinuous buffers in capillary zone electrophoresis*. Electrophoresis, 2000. **21**(14): p. 2872.
21. Bächmann, K., B. Göttlicher, I. Haag, M. Hannina, and W. Hensel, *Sample stacking for charged phenol derivatives in capillary zone electrophoresis*. Fresenius J. Anal. Chem., 1994. **350**(6): p. 368.
22. Pinilla Gil, E., P. Ostapczuk, and H. Emons, *Determination of arsenic species by field amplified injection capillary electrophoresis after modification of the sample solution with methanol*. Anal. Chim. Acta, 1999. **389**(1-3): p. 9.

23. Burgi, D.S. and R.L. Chien, *Improvement in the method of sample stacking for gravity injection in capillary zone electrophoresis*. Anal. Biochem., 1992. **202**(2): p. 306.
24. Chien, R.L. and D.S. Burgi, *Sample stacking of an extremely large injection volume in high-performance capillary electrophoresis*. Analytical Chemistry, 1992. **64**(9): p. 1046.
25. Everaerts, F.M., J.L. Beckers, and T.P.E.M. Verheggen, *Isotachophoresis: Theory, Instrumentation and Applications*. 2011. Elsevier Science.
26. Hirokawa, T. and Y. Kiso, *Computer Simulation of Isotachophoresis: Application to the Determination of Physico-Chemical Constants and Separation Optimization*. Anal. Sci., 1992. **8**(6): p. 737.
27. Prest, J.E., S.J. Baldock, P.R. Fielden, N.J. Goddard, and B.J. Treves Brown, *Analysis of amino acids by miniaturised isotachophoresis*. J. Chromatogr. A, 2004. **1051**(1–2): p. 221.
28. Pospichal, J., P. Gebauer, and P. Bocek, *Measurement of mobilities and dissociation constants by capillary isotachophoresis*. Chem. Rev., 1989. **89**(2): p. 419.
29. Nukatsuka, I., M. Taga, and H. Yoshida, *Separation of lanthanides by capillary tube isotachophoresis using complex-forming equilibria*. J. Chromatogr. A, 1981. **205**(1): p. 95.
30. Bocek, P., P. Gebauer, and M. Deml, *Migration behavior of the hydrogen-ion and its role in isotachophoresis of cations*. J. Chromatogr., 1981. **217**: p. 209.
31. Boček, P., P. Gebauer, and M. Deml, *Concept of the effective mobility of the hydrogen ion and its use in cationic isotachophoresis*. J. Chromatogr. A, 1981. **219**(1): p. 21.
32. Gebauer, P., L. Křivánková, and P. Boček, *Inverse electrolyte systems in isotachophoresis : Impact of the terminating electrolyte on the migrating zones in cationic analysis*. J. Chromatogr. A, 1989. **470**(1): p. 3.
33. Gebauer, P. and P. Boček, *Complex formation in cationic isotachophoresis: termination of acidic systems*. J. Chromatogr. A, 1982. **242**(2): p. 245.
34. Beckers, J.L. and F.M. Everaerts, *General mathematical model for the steady state in isotachophoresis : Calculation of the effective mobility of terminating H<sup>+</sup> ions and two-buffer electrolyte systems*. J. Chromatogr. A, 1989. **480**: p. 69.
35. Ambard, C., A. Delorme, N. Baglan, J. Aupiais, F. Pointurier, and C. Madic, *Interfacing capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry for redox speciation of plutonium*. Radiochim. Acta, 2005. **93**(11): p. 665.
36. Aupiais, J., A. Delorme, and N. Baglan, *Determination of the absolute mobility and the equivalent ionic conductivity of NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> at 25 °C and at infinite dilution by capillary electrophoresis–inductively coupled plasma-mass spectrometry*. J. Chromatogr. A, 2003. **994**(1–2): p. 199.
37. Bonin, L., J. Aupiais, M. Kerbaa, P. Moisy, S. Topin, and B. Siberchicot, *Revisiting actinide–DTPA complexes in aqueous solution by CE-ICPMS and ab initio molecular dynamics*. RSC Adv., 2016. **6**(67): p. 62729.
38. Brunel, B., V. Philippini, M. Mendes, and J. Aupiais, *Actinide oxalate complexes formation as a function of temperature by capillary electrophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry*. Radiochim. Acta, 2015. **103**(1): p. 27.
39. Graser, C.H., N.I. Banik, K.A. Bender, M. Lagos, C.M. Marquardt, R. Marsac, V. Montoya, and H. Geckeis, *Sensitive Redox Speciation of Iron, Neptunium, and Plutonium by Capillary Electrophoresis Hyphenated to Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, 2015. **87**(19): p. 9786.
40. Janos, P., *Analytical separations of lanthanides and actinides by capillary electrophoresis*. Electrophoresis, 2003. **24**(12-13): p. 1982.
41. Kuczewski, B., C.M. Marquardt, A. Seibert, H. Geckeis, J.V. Kratz, and N. Trautmann, *Separation of plutonium and neptunium species by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry and application to natural groundwater samples*. Analytical Chemistry, 2003. **75**(24): p. 6769.
42. Leguay, S., T. Vercouter, S. Topin, J. Aupiais, D. Guillaumont, M. Miguiditchian, P. Moisy, and C. Le Naour, *New insights into formation of trivalent actinides complexes with DTPA*. Inorg. Chem., 2012. **51**(23): p. 12638.



43. Shiri-Yekta, Z., A. Nilchi, M.R. Yaftian, and H. Yousefnia, *Separation and direct UV detection of complexed lanthanides, thorium and uranyl ions with 2-thenoyltrifluoroacetone by using capillary zone electrophoresis*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2014. **302**(3): p. 1143.
44. Stöbener, N., S. Amayri, A. Gehl, U. Kaplan, K. Malecha, and T. Reich, *Sensitive redox speciation of neptunium by CE-ICP-MS*. Anal. Bioanal. Chem., 2012. **404**(8): p. 2143.
45. Topin, S., J. Aupiais, and N. Baglan, *Determination of the stability constants of nitrate complexes of Np (V) and Pu (V) using CE-ICP-MS*. Radiochim. Acta, 2010. **98**(2): p. 71.
46. Topin, S., J. Aupiais, N. Baglan, T. Vercouter, P. Vitorge, and P. Moisy, *Trace Metal Speciation by Capillary Electrophoresis Hyphenated to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Sulfate and Chloride Complexes of Np(V) and Pu(V)*. Analytical Chemistry, 2009. **81**(13): p. 5354.
47. Topin, S., J. Aupiais, and P. Moisy, *Direct determination of plutonium(V) and neptunium(V) complexation by carbonate ligand with CE-ICP-sector field MS*. Electrophoresis, 2009. **30**(10): p. 1747.
48. Liu, B., L. Liu, and J. Cheng, *Separation and determination of thorium, uranium and mixed rare-earth elements as their UV/Vis absorbing complexes by capillary zone electrophoresis*. Talanta, 1998. **47**(2): p. 291.
49. Macka, M., P. Nesterenko, P. Andersson, and P.R. Haddad, *Separation of uranium(VI) and lanthanides by capillary electrophoresis using on-capillary complexation with arsenazo III*. J. Chromatogr. A, 1998. **803**(1–2): p. 279.
50. Öztekin, N. and F.B. Erim, *Separation and direct UV detection of lanthanides complexed with cupferron by capillary electrophoresis*. J. Chromatogr. A, 2000. **895**(1): p. 263.
51. Wolf, S.F., D.L. Bowers, and J.C. Cunnane, *Analysis of high burnup spent nuclear fuel by ICP-MS*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2005. **263**(3): p. 581.
52. Datta, A., N. Sivaraman, T.G. Srinivasan, and P.R. Vasudeva Rao, *Rapid separation of lanthanides and actinides on small particle based reverse phase supports*. Radiochim. Acta, 2010. **98**(5): p.277.
53. Datta, A., N. Sivaraman, T.G. Srinivasan, and P.R.V. Rao, *Single-stage dual-column hplc technique for separation and determination of lanthanides in uranium matrix: application to burnup measurement on nuclear reactor fuel*. Nuclear Technology, 2013. **182**(1): p. 84.
54. Kumar, P., P.G. Jaison, D.R.M. Rao, V.M. Telmore, A. Sarkar, and S.K. Aggarwal, *Determination of lanthanides and yttrium in high purity dysprosium by rp-hplc using alpha-hydroxyisobutyric acid as an eluent*. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2013. **36**(11): p. 1513.
55. Halliday, A.N., D.C. Lee, J.N. Christensen, M. Rehkamper, W. Yi, X.Z. Luo, C.M. Hall, C.J. Ballentine, T. Pettke, and C. Stirling, *Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography*. Geochim. Cosmochim. Acta, 1998. **62**(6): p. 919.
56. Vance, D. and M. Thirlwall, *An assessment of mass discrimination in MC-ICPMS using Nd isotopes*. Chem. Geol., 2002. **185**(3–4): p. 227.
57. Albarède, F., P. Telouk, J. Blichert-Toft, M. Boyet, A. Agranier, and B. Nelson, *Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS*. Geochim. Cosmochim. Acta, 2004. **68**(12): p. 2725.
58. Epov, V.N., P. Rodriguez-Gonzalez, J.E. Sonke, E. Tessier, D. Amouroux, L.M. Bourgoïn, and O.F.X. Donard, *Simultaneous Determination of Species-Specific Isotopic Composition of Hg by Gas Chromatography Coupled to Multicollector ICPMS*. Analytical Chemistry, 2008. **80**(10): p. 3530.
59. Epov, V.N., S. Bérail, M. Jimenez-Moreno, V. Perrot, C. Pecheyran, D. Amouroux, and O.F.X. Donard, *Approach to Measure Isotopic Ratios in Species Using Multicollector-ICPMS Coupled with Chromatography*. Analytical Chemistry, 2010. **82**(13): p. 5652.
60. Rodriguez-Gonzalez, P., V.N. Epov, C. Pecheyran, D. Amouroux, and O.F. Donard, *Species-specific stable isotope analysis by the hyphenation of chromatographic techniques with MC-ICPMS*. Mass. Spectrom. Rev., 2012. **31**(4): p. 504.
61. Gourgiotis, A., S. Bérail, P. Louvat, H. Isnard, J. Moureau, A. Nonell, G. Manhès, J.-L. Birck, J. Gaillardet, C. Pecheyran, F. Chartier, and O.F.X. Donard, *Method for isotope ratio drift*

- correction by internal amplifier signal synchronization in MC-ICPMS transient signals. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014. **29**(9): p. 1607.
62. Guéguen, F., H. Isnard, A. Nonell, L. Vio, T. Vercouter, and F. Chartier, *Neodymium isotope ratio measurements by LC-MC-ICPMS for nuclear applications: investigation of isotopic fractionation and mass bias correction*. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015. **30**(2): p. 443.
  63. Gueguen, F., A. Nonell, H. Isnard, L. Vio, and F. Chartier, *Multi-elemental Gd, Eu, Sm, Nd isotope ratio measurements by liquid chromatography coupled to MC-ICPMS with variable Faraday cup configurations during elution*. *Talanta*, 2017. **162**: p. 278.
  64. Gunther-Leopold, I., B. Wernli, Z. Kopajtic, and D. Gunther, *Measurement of isotope ratios on transient signals by MC-ICP-MS*. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004. **378**(2): p. 241.
  65. Gunther-Leopold, I., J.K. Waldis, B. Wernli, and Z. Kopajtic, *Measurement of plutonium isotope ratios in nuclear fuel samples by HPLC-MC-ICP-MS*. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005. **242**(2-3): p. 197.
  66. Scientific, T.F., *Neptune PPlus -Manuel du matériel*. Vol. Révision A. 2008.
  67. Chartier, F., H. Isnard, and A. Nonell, *Analyses isotopiques par spectrométrie de masse Méthodes et applications*. Techniques de l'ingénieur, 2014.
  68. Paucot, H. and M. Potin-Gautier, *ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse*. Techniques de l'ingénieur, 2010.
  69. Laprèvote, O., *Spectrométrie de masse organique et bio-organique*. Technique de l'ingénieur, 2001.
  70. Mermet, J.M. and E. Poussel, *Couplage plasma induit par haute fréquence - spectrométrie de masse*. Technique de l'ingénieur, 1999.
  71. Botter, R. and G. Bouchoux, *Spectrométrie de masse*. Technique de l'ingénieur, 1995.
  72. Bouchoux, G. and M. Sablier, *Spectrométrie de masse Principe et appareillage*. Techniques de l'ingénieur, 2005.
  73. Gourgiotis, A., G. Manhès, P. Louvat, J. Moureau, and J. Gaillardet, *Transient signal isotope analysis: validation of the method for isotope signal synchronization with the determination of amplifier first-order time constants*. *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.*, 2015. **29**(18): p. 1617.
  74. Craig, G., C. Bouman, N. Lloyd, A. Trinquier, and J.B. Schwieters, *Dynamic time correction for high precision isotope ratio measurements*. Thermo Fischer Scientific, 2017(30396).
  75. Gourgiotis, A., G. Manhès, P. Louvat, J. Moureau, and J. Gaillardet, *Transient signal isotope analysis using multicollection of ion beams with Faraday cups equipped with  $10^{12}\Omega$  and  $10^{11}\Omega$  feedback resistors*. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015. **30**(7): p. 1582.
  76. Schwieters, J.B., D. Tuttas, C. Bouman, and N. Quaas, *Improvements in high precision multicollector isotope ratio measurements for small sample sizes using 10(12) Ohm current amplifiers and Faraday cup detectors*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006. **70**(18): p. A567.
  77. Trinquier, A., C. Bouman, J. Schwieters, and N. Lloyd,  *$10^{12}\Omega$  amplifiers for high precision isotope ratio measurements of small sample sizes*. Technical Note Thermo Fisher Scientific, 2013(30249).
  78. Vanhaecke, F., L. Balcaen, and D. Malinovsky, *Use of single-collector and multi-collector ICP-mass spectrometry for isotopic analysis*. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009. **24**(7): p. 863.
  79. De Laeter, J.R., *Applications of inorganic mass spectrometry*. Vol. 3. 2001: John Wiley & Sons.
  80. Richter, S., S.A. Goldberg, P.B. Mason, A.J. Traina, and J.B. Schwieters, *Linearity tests for secondary electron multipliers used in isotope ratio mass spectrometry*. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2001. **206**(1-2): p. 105.
  81. Shikhaliev, P.M., *Saturation model for secondary electron multiplier detectors*. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 1999. **420**(1-2): p. 202.
  82. Aggarwal, S.K., *Thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) in nuclear science and technology - a review*. *Anal. Methods*, 2016. **8**(5): p. 942.
  83. Evans, E.H., J. Pisonero, C.M.M. Smith, and R.N. Taylor, *Atomic spectrometry update: review of advances in atomic spectrometry and related techniques*. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016. **31**(5): p. 1057.

84. Olesik, J.W., J.A. Kinzer, and S.V. Olesik, *Capillary Electrophoresis Inductively Coupled Plasma Spectrometry for Rapid Elemental Speciation*. Analytical Chemistry, 1995. **67**(1): p. 1.
85. Cheng, H.Y., P. Li, J.H. Liu, and M.Y. Ye, *Coupling electrophoretic separation with inductively coupled plasma spectroscopic detection: interfaces and applications from elemental speciation, metal-ligand interaction to indirect determination*. J. Anal. At. Spectrom., 2016. **31**(9): p. 1780.
86. Day, J.A., J.A. Caruso, J.S. Becker, and H.-J. Dietze, *Application of capillary electrophoresis interfaced to double focusing sector field ICP-MS for nuclide abundance determination of lanthanides produced via spallation reactions in an irradiated tantalum target*. J. Anal. At. Spectrom., 2000. **15**(10): p. 1343.
87. Møller, C., S. Stürup, H.R. Hansen, and B. Gammelgaard, *Comparison of two CE-ICP-MS interfaces and quantitative measurements of carboplatin in plasma samples using an internal standard*. J. Anal. At. Spectrom., 2009. **24**(9): p. 1208.
88. Todolí, J.L. and J.M. Mermet, *Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS*. Spectrochim. Acta B, 2006. **61**(3): p. 239.
89. Yanes, E.G. and N.J. Miller-Ihli, *Use of a parallel path nebulizer for capillary-based microseparation techniques coupled with an inductively coupled plasma mass spectrometer for speciation measurements*. Spectrochim. Acta B, 2004. **59**(6): p. 883.
90. Bendahl, L., B. Gammelgaard, O. Jøns, O. Farver, and S.H. Hansen, *Interfacing capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry by direct injection nebulization for selenium speciation*. J. Anal. At. Spectrom., 2001. **16**(1): p. 38.
91. Day, J.A., K.L. Sutton, R.S. Soman, and J.A. Caruso, *A comparison of capillary electrophoresis using indirect UV absorbance and ICP-MS detection with a self-aspirating nebulizer interface*. Analyst, 2000. **125**(5): p. 819.
92. Schaumlöffel, D. and A. Prange, *A new interface for combining capillary electrophoresis with inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Fresenius J. Anal. Chem., 1999. **364**(5): p. 452.
93. Lu, Q., S. Bird, and R.M. Barnes, *Interface for capillary electrophoresis and inductively coupled plasma mass spectrometry*. Analytical Chemistry, 1995. **67**(17): p. 2949.
94. Petit, J., V. Geertsen, C. Beaucaire, and M. Stambouli, *Metal complexes stability constant determination by hyphenation of capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry: The case of 1:1 metal-to-ligand stoichiometry*. J. Chromatogr. A, 2009. **1216**(18): p. 4113.
95. Vio, L., *Développement d'une plateforme analytique jetable basée sur l'isotachophorèse pour la séparation et la caractérisation isotopique des lanthanides*, 2010, Thèse, Université Claude Bernard - Lyon 1.
96. Burgener Research Inc., *Mira Mist CE Manual*. 2017 [15-05-2017]; Available from: <http://burgenerresearch.com/MiraMistCEManual.html>.
97. Geertsen, V., P. Lemaitre, M. Tabarant, and F. Chartier, *Influence of design and operating parameters of pneumatic concentric nebulizer on micro-flow aerosol characteristics and ICP-MS analytical performances*. J. Anal. At. Spectrom., 2012. **27**(1): p. 146.
98. De Laeter, J.R., J.K. Böhlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H.S. Peiser, K.J.R. Rosman, and P.D.P. Taylor, *Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report)*. Pure Appl. Chem., 2003. **75**(6): p. 683.
99. Andren, H., I. Rodushkin, A. Stenberg, D. Malinovsky, and D.C. Baxter, *Sources of mass bias and isotope ratio variation in multicollector ICP-MS: optimization of instrumental parameters based on experimental observations*. J. Anal. At. Spectrom., 2004. **19**(9): p. 1217.
100. Yang, L. and R.E. Sturgeon, *Comparison of mass bias correction models for the examination of isotopic composition of mercury using sector field ICP-MS*. J. Anal. At. Spectrom., 2003. **18**(12): p. 1452.
101. Russell, W.A., D.A. Papanastassiou, and T.A. Tombrello, *Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials*. Geochim. Cosmochim. Acta, 1978. **42**(8): p. 1075.
102. Isnard, H., R. Brennetot, C. Caussignac, N. Caussignac, and F. Chartier, *Investigations for determination of Gd and Sm isotopic compositions in spent nuclear fuels samples by MC ICPMS*. International Journal of Mass Spectrometry, 2005. **246**(1-3): p. 66.

103. Isnard, H., M. Aubert, P. Blanchet, R. Brennetot, F. Chartier, V. Geertsen, and F. Manuguerra, *Determination of  $^{90}\text{Sr} / ^{238}\text{U}$  ratio by double isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometer with multiple collection in spent nuclear fuel samples with in situ  $^{90}\text{Sr} / ^{90}\text{Zr}$  separation in a collision-reaction cell.* Spectrochim. Acta B, 2006. **61**(2): p. 150.
104. Gourgiotis, A., G. Manhes, B. Martelat, and H. Isnard, *Deconvolution of the isotopic drift in LC-MC-ICPMS coupling: a new tool for studying isotope fractionation induced by sample introduction techniques.* J. Anal. At. Spectrom., 2017. **32**: p. 1428.
105. Vio, L., G. Cretier, F. Chartier, V. Geertsen, A. Gourgiotis, H. Isnard, and J.L. Rocca, *Separation and analysis of lanthanides by isotachophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry.* Talanta, 2012. **99**: p. 586.
106. Fietzke, J., V. Liebetrau, D. Günther, K. Gürs, K. Hametner, K. Zumholz, T.H. Hansteen, and A. Eisenhauer, *An alternative data acquisition and evaluation strategy for improved isotope ratio precision using LA-MC-ICP-MS applied to stable and radiogenic strontium isotopes in carbonates.* J. Anal. At. Spectrom., 2008. **23**(7): p. 955.
107. Claverie, F., A. Hubert, S. Berail, A. Donard, F. Pointurier, and C. Pécheyran, *Improving Precision and Accuracy of Isotope Ratios from Short Transient Laser Ablation-Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Signals: Application to Micrometer-Size Uranium Particles.* Analytical Chemistry, 2016. **88**(8): p. 4375.

## Chapitre III: Séparation électrophorétique de l'U, du Th et du bloc lanthanides

<b>III.1. Introduction</b>	<b>87</b>
<b>III.2 Matériels et conditions expérimentales</b>	<b>88</b>
<b>III.2.1 Instrumentation</b>	<b>88</b>
<b>III.2.2 Solutions d'études et conditions expérimentales</b>	<b>90</b>
<b>III.3. Résultats et discussions</b>	<b>90</b>
<b>III.3.1. Développement de la séparation par électrophorèse capillaire</b>	<b>92</b>
III.3.1.1. Etude de l'impact de l'HMBA	93
III.3.1.2. Etude de l'impact de l'acide malonique	95
III.3.1.3. Etude de l'impact de l'acide acétique	97
III.3.1.4. Etude de l'impact de l'acide formique	100
III.3.1.5. Conclusions	103
<b>III.3.2. Développement d'une étape de pré-concentration in-situ</b>	<b>104</b>
III.3.2.1. L'isotachophorèse capillaire	105
III.3.2.2. L'amplification de champ électrique	109
<b>III.4. Conclusion générale</b>	<b>117</b>
<b>III.5. Références Bibliographiques</b>	<b>119</b>



### **III.1. Introduction**

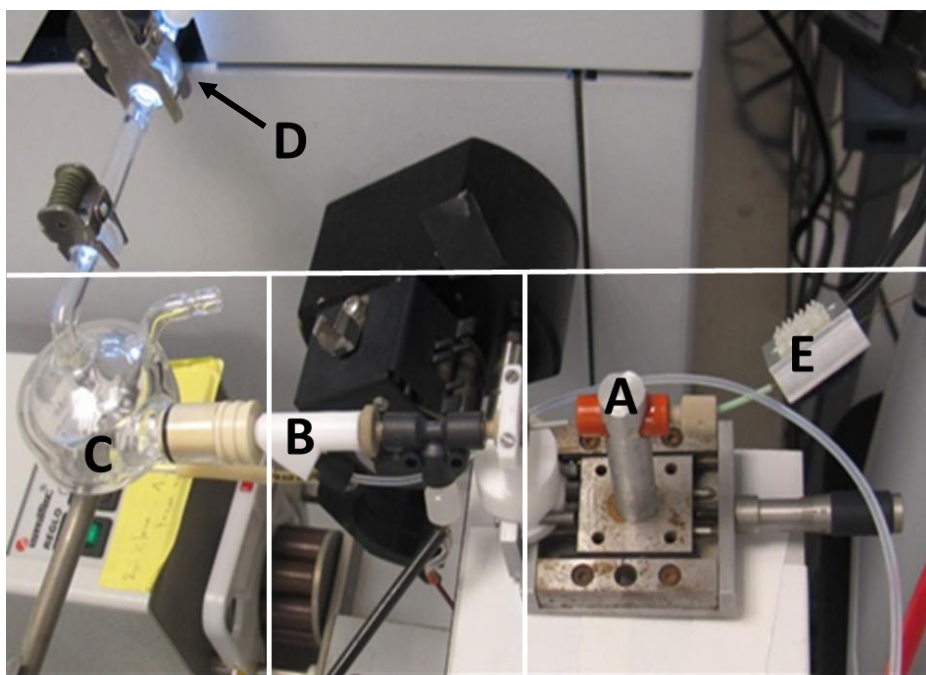
L'objectif de ce chapitre est l'étude de la faisabilité de la transposition de la première étape du protocole analytique du LANIE pour l'analyse de combustibles irradiés. Le choix de la composition d'électrolyte optimale pour permettre leur séparation constituera l'objectif principal de ce chapitre. Cette méthode devra permettre d'isoler le bloc lanthanide qui sera ensuite traité selon le protocole défini dans la thèse précédente et de réaliser la mesure isotopique de l'U et du Pu en couplage avec l'ICPMS-MC. Dans un premier temps afin de pouvoir travailler dans un environnement moins contraignant que la B&G, le thorium (IV) a été utilisé comme analogue chimique du plutonium. La première partie de cette étude concerne ainsi le développement de la séparation U-Th et du bloc lanthanide en électrophorèse capillaire. Les conditions à respecter pour le choix de cet électrolyte sont le respect du principe CHON (utilisation de composé contenant uniquement des atomes de carbones, hydrogènes, oxygènes et azotes) mais également le respect d'un ordre de migration pré-établi à savoir la famille des lanthanides suivi du Th puis de l'U. En effet dans le cas d'un combustible, l'uranium étant l'élément le plus abondant, sa migration finale permettra d'éviter un phénomène de trainée de pic sur l'élément suivant.

La première étape du développement a consisté à identifier les agents complexant et leurs conditions en solution (concentration, pH) les plus adaptées pour la séparation des éléments d'intérêt dans le respect des contraintes formulées. Ce choix s'est basé sur une étude bibliographique et une étude expérimentale sur quatre complexants cibles. Compte tenu de la grande disparité des teneurs entre les éléments d'intérêt dans un combustible usé, la seconde partie de ce chapitre a été consacrée au développement d'une étape de préconcentration de l'échantillon. Afin de ne pas rajouter d'étape de manipulation il a été décidé que la préconcentration serait réalisée au cours de la séparation par électrophorèse capillaire. Pour cela, deux techniques de préconcentration ont été étudiées : l'isotachophorèse (ITP) et l'amplification de champ électrique (FASS). Chacune de ces deux techniques seront détaillées en termes de mise en application et d'apport à la problématique posée.

## III.2 Matériels et conditions expérimentales

### III.2.1 Instrumentation

Pour les développements présentés dans ce chapitre, un appareil d'électrophorèse capillaire (EC) a été utilisé, l'agilent CE7100 (Agilent technologies, Waldbronn, Allemagne). Cet appareil dispose d'un générateur électrique paramétrable en tension (entre -30 et +30 kV) ou en intensité (entre -300 et +300  $\mu$ A). Les capillaires utilisés sont en silice vierge recouverte d'une gaine de polyamides et sont disponibles en différents diamètres internes et longueurs. La détection des éléments en fin de séparation est réalisée par le couplage de l'EC à un spectromètre de masse quadripolaire à source plasma à couplage inductif (ICPMS agilent 7700). Une chambre de nébulisation cyclonique de faible volume (20 mL) et un nébuliseur Mira Mist CE (Burgener Research Inc., Mississauga, Ontario, Canada) dédié au couplage EC-ICPMS, ont été utilisés. Une des difficultés lors de l'utilisation de ce type de nébuliseur est le positionnement du capillaire. Pour permettre un positionnement reproductible, lors d'un changement de capillaire, une plateforme de positionnement micrométrique a été développée et utilisée dans cette étude. La Figure III-1 présente une photographie de l'interface de couplage utilisée dans ce chapitre.

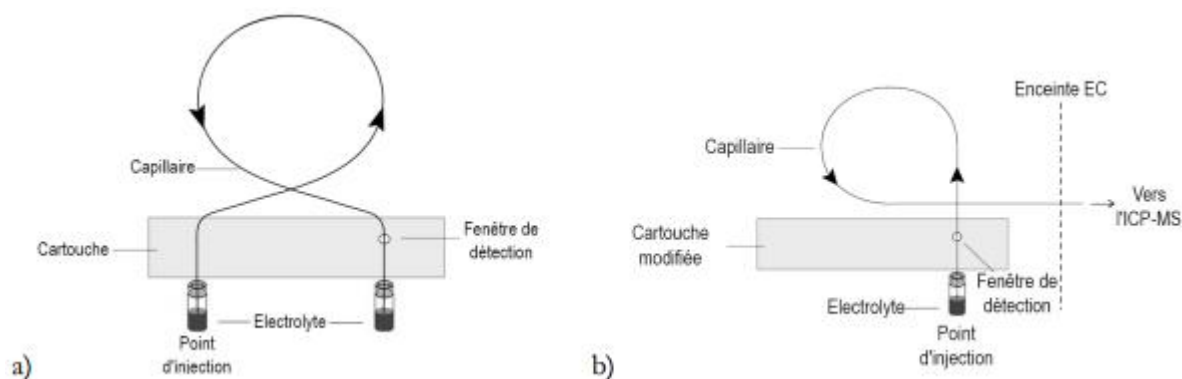


**Figure III-1.** Photo de l'interface utilisée pour le couplage entre l'électrophorèse capillaire et l'ICPMS. A) plateforme micrométrique, B) nébuliseur MiraMist CE, C) chambre de nébulisation cyclonique, D) Torche et plasma ICP, E) détecteur conductimétrique.



L'ICPMS quadripolaire (ICPMS-Q) permet une détection aisée de l'ensemble des éléments étudiés avec une très bonne sensibilité pour des quantités de l'ordre du ng ou du pg de matière. De plus l'analyseur quadripolaire permet de disposer d'un balayage très rapide en masse (de l'ordre de la dizaine de ms/uma) qui est particulièrement adapté dans le cas de couplages.

Afin de pouvoir corriger les mobilités électrophorétiques apparentes mesurées de la contribution du flux électroosmotique, un spectrophotomètre UV, installé sur l'appareil d'EC, a été utilisé comme deuxième système de détection en complément de l'ICPMS. Il est positionné sur le trajet du capillaire ce qui nécessite une modification de la cartouche support du capillaire, modification qui est schématisée sur la Figure III-2. Ce type de configuration est couramment appelé système de double détection [1]. La mesure du flux électroosmotique est réalisée grâce à l'utilisation d'un marqueur neutre qui ne complexe pas avec les éléments d'intérêts. Dans notre étude nous avons utilisé l'uracile qui a déjà été utilisé pour les études de complexation des lanthanides [2].



**Figure III-2.** a) Cartouche support du capillaire non modifiée pour l'EC-UV b) Cartouche support modifiée pour la double détection UV et ICPMS pour le couplage EC-ICPMS (schéma issu du manuscrit de thèse de Chrystel Ambard [1]).

Cette modification permet donc de disposer d'un détecteur spectrophotométrique pour la mesure du temps de migration du marqueur neutre jusqu'à la fenêtre de détection et d'un ICPMS pour la mesure du temps de migration de l'ion  $i$  à analyser. La mobilité électrophorétique de l'ion  $i$  est donc calculée grâce à l'équation III.1 :

$$\mu_{ep(i)} = \frac{L}{V} \times \left( \frac{L}{t_{icpms}} - \frac{l}{t_{uv}} \right) \quad \text{Eq. III.1}$$

$\mu_{ep(i)}$  : mobilité électrophorétique corrigée de l'EOF ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$L$  : longueur totale du capillaire de séparation (cm)

$l$  : longueur jusqu'au détecteur UV (cm)

$t_{icpms}$  : temps de migration de  $i$  jusqu'à l'ICPMS (s)

$t_{uv}$  : temps de migration du marqueur neutre jusqu'à la cellule UV (s)

$V$  : différence de potentiel appliquée (V)

Un troisième système de détection a été utilisé, un détecteur conductimétrique sans contact TraceDec (Innovative Sensor Technologies GmbH, Stradthof, Autriche) visible sur la Figure III-1(E). Il a été utilisé au cours des développements, en complément de l'ICPMS, pour déterminer les temps d'injection et de rinçage. Il a permis de mesurer les débits correspondants aux pressions d'utilisation sans avoir à injecter d'échantillon mais en injectant des solutions de conductivité différentes telles que de l'eau et de l'électrolyte.

### **III.2.2 Solutions d'études et conditions expérimentales**

Afin de limiter les risques d'hydrolyse du thorium, mais aussi du plutonium lorsque la séparation sera transposée à cet élément, et de minimiser les gradients de température dans un capillaire en silice vierge de 75  $\mu\text{m}$  de diamètre interne il a été décidé d'effectuer l'étude à pH 3 et d'appliquer une différence de potentiel n'entraînant pas une puissance supérieure à 0,5  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}$  soit un gradient radial de température inférieur à 1°C dans le capillaire [3, 4]. Il est à noter que la présence d'agents ligands peut aussi permettre une meilleure stabilité du thorium et du plutonium vis-à-vis de leur hydrolyse.

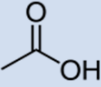
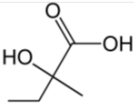
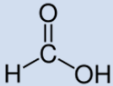
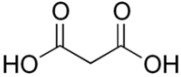
L'acide 2-hydroxy-2-méthylbutyrique (HMBA), l'acide formique, l'acide malonique, le nitrate d'ammonium, l'ammoniaque, le chlorate d'ammonium ainsi que l'acide acétique entrant dans la composition des électrolytes ont été obtenus auprès de Sigma Aldrich (Isle d'Abeau, France). Avant et entre chaque séparation, les capillaires ont été rincés selon le protocole suivant : eau ultra pure, acide nitrique 2%, eau ultra pure, soude 0,1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , eau ultra pure et électrolyte. Les pressions et les temps de rinçage ont été adaptés en fonction des capillaires afin d'assurer, pour chaque solution, un rinçage avec un volume équivalent à au moins 3 fois le volume du capillaire. Ce protocole permet un retour à la ligne de base des signaux mesurés en ICPMS-Q de tous les éléments d'intérêts.

### **III.3. Résultats et discussions**

L'étude bibliographique sur l'analyse des actinides via l'utilisation de l'EC a permis de déterminer que les acides carboxyliques tels que l'acide acétique ou l'acide 2-hydroxyisobutyrique (HIBA) pouvaient être des candidats potentiels en tant qu'électrolytes pour la séparation de l'uranium (U) et du thorium (Th) avec le bloc des lanthanides. Ce sont

des complexants à caractère labile formant une multitude d'états complexés en équilibre ce qui permet d'augmenter significativement les différences de mobilités électrophorétiques apparentes entre éléments complexés. Ainsi, l'acide acétique va interagir avec les actinides et former jusqu'à 4 motifs différents (complexes type  $[M(\text{AcO})_x]^{(z-x)}$ ). L'HIBA possède également une fonction acide carboxylique interagissant avec les actinides mais il possède aussi une fonction hydroxyle qui lui permet de former des complexes plus stables. L'impact de ces deux complexants sur la mobilité électrophorétique de l'U du Th et des lanthanides a donc été étudié. En plus de ces deux molécules, deux autres acides carboxyliques ont été testés, l'acide malonique et l'acide formique. L'acide malonique a été sélectionné car il possède deux fonctions carboxyliques (COOH) qui permettent une stabilisation de la complexation avec cet acide. En effet le complexe peut former un pont à 6 atomes avec l'élément complexé. L'acide formique est le composé qui complexe le moins fortement parmi les composés choisis et permettra d'étudier l'impact d'une complexation plus faible que celle de l'acide acétique. Tous les acides sélectionnés respectent le principe CHON. Les formules chimiques des différents acides testés pour la séparation sont représentées dans le Tableau III-1 avec l'indication des constantes de complexation de l'U et du Th disponibles dans la littérature. Nous n'avons pas testé l'HIBA utilisé dans la littérature mais l'HMBA, ce dernier ayant été reporté comme plus efficace pour la séparation des lanthanides [5, 6]. Dans le cas de la complexation des lanthanides, la présence du groupement hydroxyle en alpha du groupement carbonyle permet de stabiliser la structure du complexe le long de la période ce qui se traduit par un gain de sélectivité entre les lanthanides. L'HMBA en raison de la présence d'un groupement alkyl sur le carbone porteur du groupement hydroxyle permet d'améliorer la sélectivité entre les lanthanides de début de période alors que l'HIBA est lui plus indiqué pour la séparation des lanthanides les plus lourds. Ainsi, ces deux acides ont été utilisés à plusieurs reprises lors des séparations électrophorétiques et chromatographiques des lanthanides [2, 6-9] ainsi que des actinides notamment en chromatographie [10-12]. Ce complexant est utilisé pour la séparation du bloc lanthanide au laboratoire [5, 13]. Si l'HMBA s'avère être un complexant convenable pour la séparation des actinides il serait alors possible d'envisager un système de séparation des lanthanides et des actinides en une seule étape.

**Tableau III-1.** Synthèse des agents complexants testés, de leur formule chimique et de leur constante de complexation avec U et Th à force ionique (I) 1,0M et 25°C [14-17].

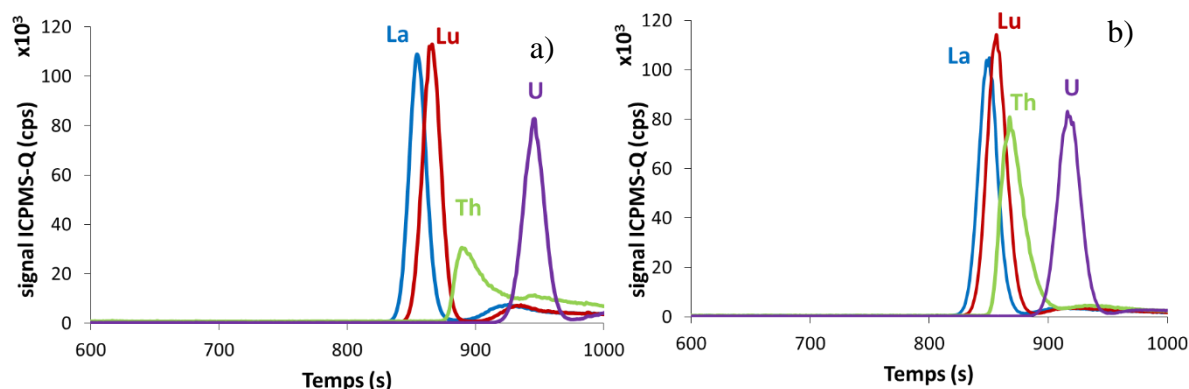
Agents complexants	Formules chimiques	Log $\beta_1$ et Log $\beta_2$ U(VI)	Log $\beta_1$ et Log $\beta_2$ Th(IV)
Acide acétique		2,4 4,1	3,8 6,8
HMBA		3,1 (HIBA) 5,2 (HIBA)	4,4 (HIBA) 8,2 (HIBA)
Acide formique		-	-
Acide malonique		4,5 7,7	9,2 15,7

### III.3.1. Développement de la séparation par électrophorèse capillaire

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus, les mesures ont été réalisées en maintenant constantes les caractéristiques du capillaire (longueur, diamètre, température), la différence de potentiel appliquée, le pH du milieu ainsi que les concentrations en analytes. Un capillaire de 81 cm de long et 75  $\mu\text{m}$  de diamètre interne a été utilisé avec une détection par spectrométrie UV placée à 26,7 cm de l'inlet. Une suppression de 40 mbar a été appliquée pour chaque séparation. La ddp a été limité à + 5 kV afin d'éviter tous risques d'effet Joule. Chaque mesure de mobilité électrophorétique a été réalisée à trois reprises afin de s'assurer de la répétabilité des mesures. Pour chaque ligand testé, l'échantillon injecté se compose des éléments La, Lu, Th et U à une concentration égale de 2 ppm (injection de 70 pg environ de chaque élément) en solution dans l'électrolyte de séparation. Le La et le Lu étant respectivement les éléments les plus légers et les plus lourds de la famille des lanthanides, leur comportement électrophorétique permettra d'extrapoler à l'ensemble de la famille.

La première étape de ce développement a consisté à évaluer le potentiel de séparation de l'EC pour des conditions faiblement acides en l'absence de complexant organique. Les séparations utilisant de l' $\text{HNO}_3$  à 0,02% et 0,10% soit des pH de 2,5 et 1,8 ne permettent pas la séparation des lanthanides de l'U et du Th par électrophorèse capillaire comme l'illustre la Figure III-3. A pH 2,5 l'acidité du milieu n'est pas suffisante pour stabiliser le Th dont la forme du pic traîne sur le pic de l'U comme indiqué à la Figure III-3 (a). Même si

l'abaissement du pH du milieu permet d'obtenir une forme de pic plus stable pour le Th, la séparation des éléments d'intérêt n'est toujours pas atteinte comme le montre la Figure III-3(b). Ces résultats permettent de confirmer qu'il est nécessaire d'introduire un agent complexant organique afin de permettre la séparation de l'U vis-à-vis de Th mais aussi du bloc lanthanides.

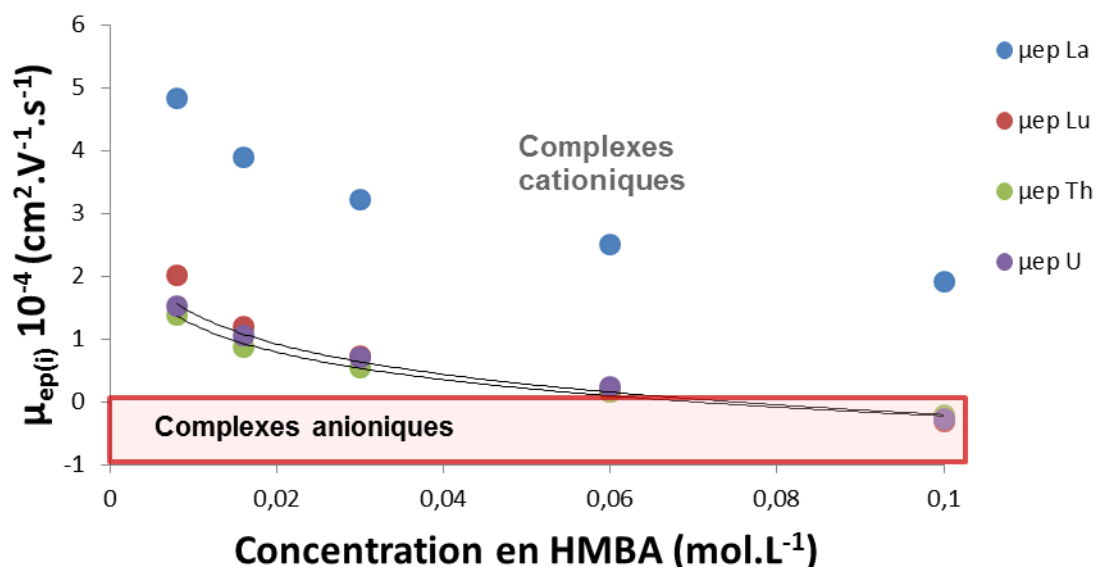


**Figure III-3.** Electrophérogramme de la séparation par électrophorèse capillaire du La (en bleu), Lu (en rouge), Th (en vert) et de l'U (en violet) avec un électrolyte de séparation d'acide nitrique (a) 0,02% (pH 2,5) et (b) 0,10% (pH 1,8).

Par la suite, l'impact de la complexation sur la mobilité électrophorétique apparente des éléments d'intérêts (lanthanides, Th et U) a été étudié pour chacun des complexants organiques sélectionnés. Pour cela, les mobilités électrophorétiques apparentes des éléments ont été mesurées par EC pour chaque complexant en faisant varier la concentration du complexant dans l'électrolyte de séparation.

### III.3.1.1. Etude de l'impact de l'HMBA

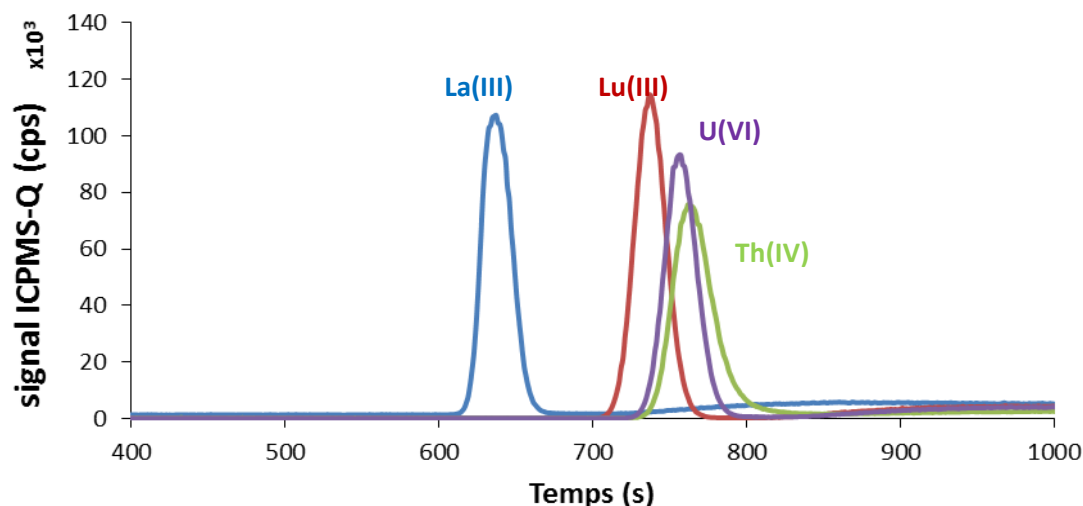
Le premier complexant testé pour la séparation La, Lu, Th et U est l'HMBA. Afin d'étudier son influence sur la mobilité électrophorétique des éléments d'intérêt, les mobilités du La, Lu, Th et de l'U ont été mesurées pour différentes concentrations d'HMBA dans l'électrolyte de séparation. La Figure III-4 présente l'évolution des mobilités électrophorétiques du La, Lu, Th et de l'U lorsque la concentration en HMBA est augmentée dans l'électrolyte de séparation de 0,008 à 0,100 mol.L<sup>-1</sup>.



**Figure III-4.** Mobilités électrophorétiques du La, Lu, Th et de l'U en fonction de la concentration totale en acide 2-hydroxy-2-méthylbutyrique (HMBA) dans l'électrolyte de séparation ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque.

Conformément aux résultats présentés dans la littérature, l'HMBA permet d'obtenir une grande différence de mobilité (entre 2 et 3 x 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) entre le lanthanide le plus léger et le plus lourd sur toute la gamme de concentration en HMBA, comme illustré sur la Figure III-4. Au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en HMBA les mobilités des éléments d'intérêt diminuent jusqu'à l'inversion de leur charge apparente à partir de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> pour le Lu, le Th et l'U. Cette observation peut être expliquée par le fait que la quantité d'acide déprotoné en solution augmente lorsque la concentration totale en HMBA augmente, déplaçant l'équilibre de complexation vers les complexes de plus grosse taille et de faible charge. Par ailleurs l'augmentation de la concentration en HMBA tend à rapprocher la mobilité du Lu de celle du Th et de l'U. L'utilisation de l'HMBA n'est donc pas adaptée à la promotion de la sélectivité intra-période des actinides.

La Figure III-5 représente l'électrophérogramme obtenu lors des expérimentations réalisées avec un électrolyte contenant 0,008 mol.L<sup>-1</sup> d'HMBA. Ces conditions d'électrolyte permettent d'obtenir la plus grande différence de mobilité pour le couple Th/U de charge apparente cationique à savoir  $\Delta\mu(\text{U-Th}) = 0,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .



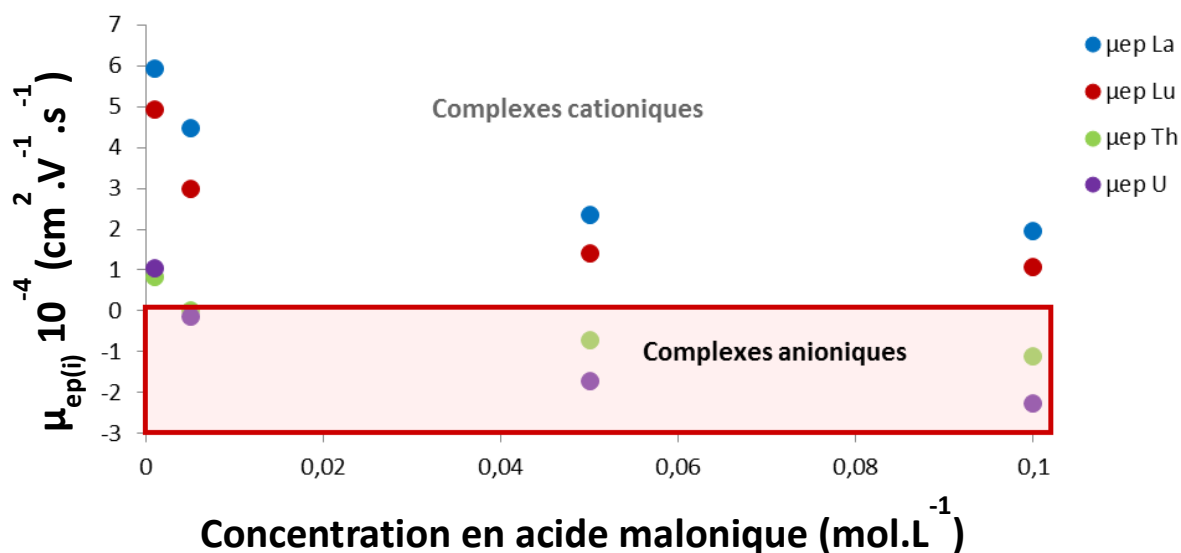
**Figure III-5.** Electrophérogramme de la séparation par électrophorèse capillaire du La (en bleu), Lu (en rouge), Th (en vert) et de l'U (en violet) avec un électrolyte de 0,008 mol.L<sup>-1</sup> d'HMBA ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque.

La figure montre la très bonne sélectivité de séparation obtenue entre le lanthanide le plus lourd et le plus léger. Le Th et l'U vont quant à eux co-migrer dans la partie arrière du pic du Lu et ne sont donc pas séparés dans ces conditions. Il est aussi intéressant de noter que l'U migre plus rapidement que le Th ce qui ne correspond pas à l'ordre de migration recherché.

### III.3.1.2. Etude de l'impact de l'acide malonique

La sélectivité de l'HMBA avec les actinides n'est pas suffisante pour permettre de les séparer. Il est donc nécessaire de trouver un autre électrolyte pour répondre à notre problématique. L'utilisation d'un composé avec un caractère complexant plus fort et donc pouvant interagir plus fortement avec les actinides pourrait permettre d'augmenter la sélectivité entre ces derniers. L'acide malonique possède deux fonctions carboxyliques (COOH) pouvant former des liaisons avec les actinides. Sa structure le rend potentiellement plus stable avec la possibilité de former un cycle à 6 atomes avec les éléments métalliques. De plus, il a été utilisé à plusieurs reprises pour des séparations par électrophorèse et isotachophorèse notamment comme agent complexant complémentaire de l'HIBA pour la séparation des lanthanides [6, 8]. Une vaste gamme de concentration de 0,001 à 0,100 mol.L<sup>-1</sup> a été testée. La Figure III-6 représente l'évolution des mobilités électrophorétiques du La, du Lu, du Th et de l'U en fonction de la concentration en acide malonique. L'U et le Th forment très rapidement des complexes de charge apparente négative avec l'acide malonique. La rapide formation de complexes anioniques entre les actinides et les malonates (formes

déprotonées de l'acide) s'explique par la forte complexation avec les actinides et les conditions de solutions suffisantes (pH=3,  $pK_{a1}=2,83$ ) pour avoir une grande proportion d'acide déprotoné (environ dix fois plus que d'analytes pour une concentration en acide malonique de  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

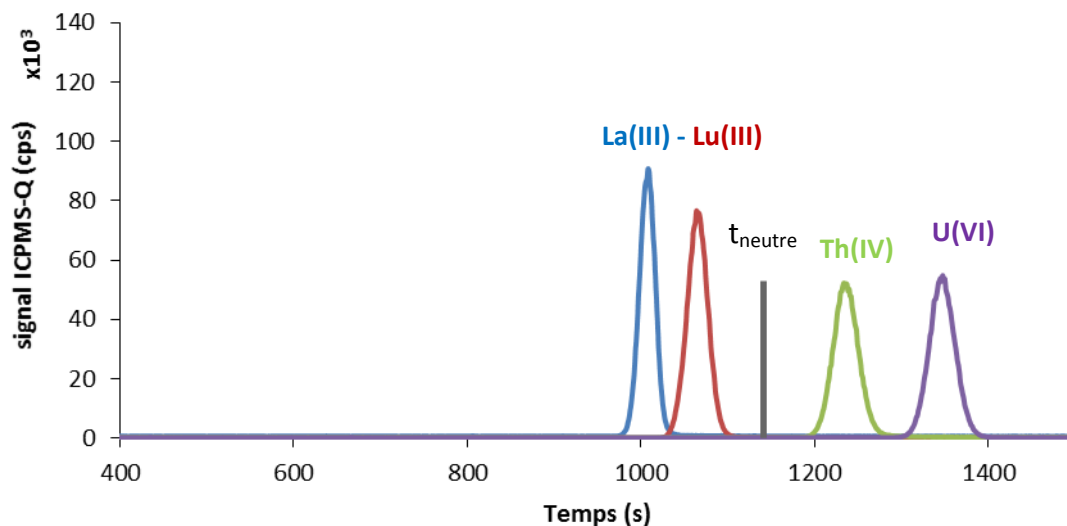


**Figure III-6.** Mobilités électrophorétiques du La, Lu, Th et de l'U en fonction de la concentration en acide malonique totale dans l'électrolyte de séparation ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque.

La différence de mobilité électrophorétique entre le lanthanide le plus léger et le plus lourd est inférieure à celle observée en HMBA (entre  $1$  et  $1,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) par contre une augmentation marquée des différences de mobilité de l'U et du Th est observée pour des concentrations supérieures à  $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ainsi, pour une concentration en acide malonique de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans l'électrolyte une grande différence de mobilité a été mesurée entre U et Th ( $\Delta\mu(\text{U-Th}) = 1,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) soit 6 fois plus que la meilleure différence de mobilité obtenue avec l'HMBA. De plus, l'U possède une mobilité inférieure à celle du Th et il va donc migrer après celui-ci. La Figure III-7 présente l'électrophérogramme obtenu dans les conditions permettant d'obtenir la meilleure différence de mobilité électrophorétique entre l'U et le Th à pH 3 soit une concentration de  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide malonique. Ces conditions permettent d'obtenir la séparation des lanthanides, du Th et de l'U avec les pics de l'U et du Th parfaitement résolus. Cependant comme l'illustre la figure les pics de l'U et du Th vont migrer après l'arrivée du marqueur neutre ( $t_{\text{neutre}}$ ) ce qui signifie que leurs complexes avec l'acide malonique dans ces conditions sont majoritairement anioniques. Comme les complexes formés entre les actinides et les malonates sont anioniques, leur sens de migration



est opposé au sens de la séparation opéré en mode cationique. Ainsi, afin de pouvoir détecter les actinides dans ces conditions d'électrophorèse, il est nécessaire d'appliquer une pression dans le capillaire lors de la séparation pour forcer la migration des actinides dans le sens de la séparation. Dans le cas présenté ici, la pression appliquée pour les séparations est de 40 mbar.



**Figure III-7.** Electrophérogramme de la séparation par électrophorèse capillaire du La (en bleu), Lu (en rouge), Th (en vert) et U (en violet), avec des conditions d'électrolyte de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> d'acide malonique ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque.  $t_{\text{neutre}}$  : temps de migration des espèces non chargées.

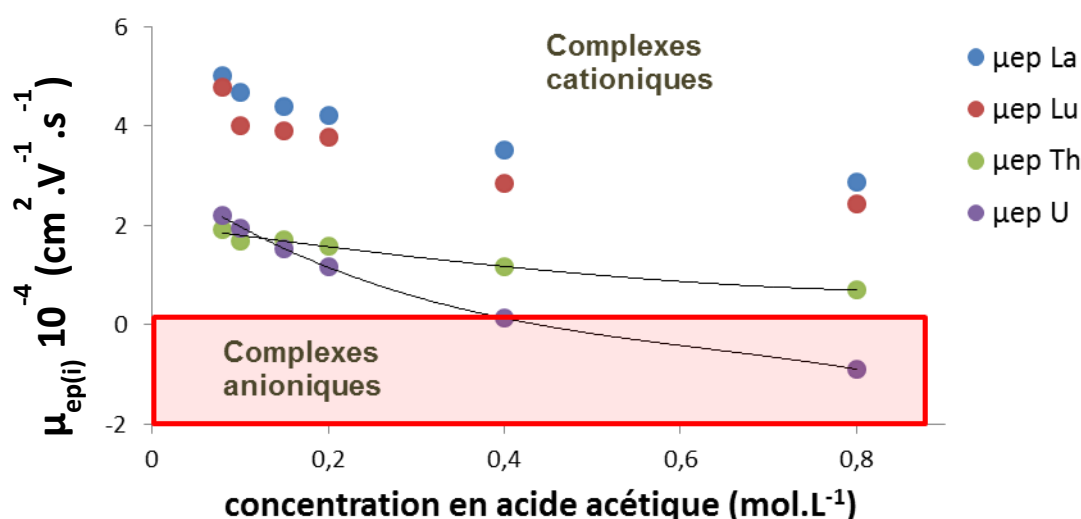
Une autre solution pour pouvoir faire migrer les actinides sous forme anionique est d'effectuer la séparation d'EC en mode anionique. Néanmoins, en mode anionique l'ordre de migration serait inversé et donc l'U va migrer plus rapidement que le Th car la valeur absolue de la mobilité du Th est plus basse que celle de l'U et le sens de la séparation est inversée entre le mode cationique et le mode anionique. Nous nous sommes donc intéressés à d'autres électrolytes pouvant permettre la séparation des éléments sous forme cationique.

### III.3.1.3. Etude de l'impact de l'acide acétique

Dans le premier cas étudié, l'agent complexant utilisé (l'HMBA) ne permettait pas d'obtenir une sélectivité entre l'U et le Th suffisante pour les séparer alors que le deuxième agent complexant permettait d'obtenir la sélectivité recherchée pour séparer le Th et l'U mais son interaction avec les actinides s'est révélée trop forte entraînant la formation de complexes anioniques. Un compromis entre ces deux cas de figures a été recherché avec l'emploi de l'acide acétique qui complexe moins fortement que les deux autres (1 seul COOH et pas

d'autres fonctions) et donc a moins de risque de former des complexes anioniques tout en permettant d'obtenir une sélectivité satisfaisante entre les actinides [18].

Dans un premier temps l'acide acétique a été testé pour des concentrations totales comprises entre 0,08 et 0,80 mol.L<sup>-1</sup>. Les concentrations testées avec l'acide acétique sont supérieures aux concentrations testées avec l'HMBA et l'acide malonique car l'acide acétique complexe moins fortement avec les actinides que les deux précédents agents complexant. La Figure III-8 présente les résultats obtenus pour les mesures de mobilités électrophorétiques du La, Lu, Th et de l'U en fonction de la concentration en acide acétique dans l'électrolyte.



**Figure III-8.** Mobilités électrophorétiques du La, Lu, Th et de l'U en fonction de la concentration totale en acide acétique dans l'électrolyte de séparation ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque.

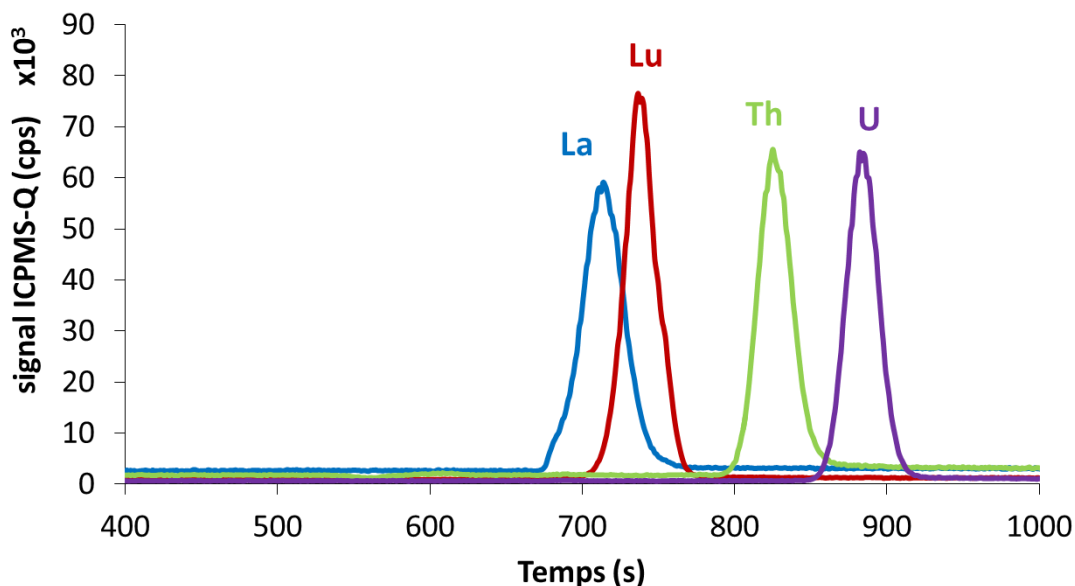
Comme le montre la Figure III-8, plus la concentration en acide acétique augmente, plus les mobilités électrophorétiques du La, du Lu, du Th et de l'U diminuent. Cela s'explique par le fait que la quantité d'acétate en solution augmente lorsque que la concentration en acide acétique augmente. Or la forme acétate est la forme complexante avec les lanthanides et les actinides. Lorsque les éléments forment des complexes en solution leur charge apparente diminue et donc leur mobilité électrophorétique en solution diminue (voir équation II.7, II.8 et II.9 du chapitre II.1.1.2).

La Figure III-8 montre un comportement similaire pour le La et le Lu. Ainsi, la très faible différence de mobilité entre ces éléments ( $\Delta\mu(\text{La-Lu})_{\text{max}} = 0,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) limite la séparation des lanthanides. Avec un rayon hydrodynamique de 94 pm et un degré d'oxydation supposé de IV en solution, l'acidité au sens de Pearson du Th le situe entre les

lanthanides et l'U. Si la mobilité électrophorétique du Th reste encadrée par celles des lanthanides et de l'U sur la majeure partie de la gamme de concentration en acide acétique explorée, sa variation de mobilité électrophorétique s'avère la moins impactée de tous les éléments analysés. Elle varie de  $2 \times 10^{-4}$  à  $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  quand celles des lanthanides chutent de plus de  $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et celle de l'U de plus de  $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cependant, à une concentration inférieure à  $0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en acide acétique, la mobilité électrophorétique du  $\text{Th}^{4+}$  est inférieure à celle de l'U présent sous sa forme uranyle ( $\text{UO}_2^{2+}$ ). Ces observations laissent envisager que dans le cas du Th la complexation n'a pas seulement pour effet de modifier sa charge apparente mais aussi de stabiliser sa chimie en solution. Ainsi, il a été suggéré dans la littérature que l'hydrolyse des éléments (formation de complexe avec OH) [18] et/ou leur interaction avec les silanols ( $\text{SiO}^-$ ) de la paroi interne du capillaire pouvaient perturber leur migration [19].

Si la variation de mobilité reste similaire pour les lanthanides et le Th avec toutefois une différence de mobilité supérieure ou égale à  $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , pour l'U, une forte diminution est observée (de  $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  entre  $0,10$  et  $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), au point d'entraîner une inversion de sa mobilité électrophorétique et donc la formation d'un complexe de charge apparente négative au-dessus de  $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'acide acétique.

Pour une concentration en acide acétique comprise entre  $0,15$  et  $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , l'ordre de migration souhaité à savoir la migration du bloc lanthanides suivi par le Th et l'U est respecté. Afin de maintenir une migration cathodique des éléments les concentrations supérieures à  $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en acide acétique doivent être écartées. L'électrophérogramme obtenu pour une concentration en acide acétique de  $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , offrant les conditions de plus grande différence de mobilité électrophorétique entre l'U et le Th ( $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), est présenté sur la Figure III-9. Elle présente le profil de la séparation obtenue pour le La, le Lu, le Th et l'U dans les conditions électrophorétiques décrites auparavant. La résolution obtenue entre les pics du Th et de l'U est plus faible que celle qui avait été obtenue avec l'acide malonique mais permet en l'état, un retour à la ligne de base entre les deux éléments ainsi que l'isolement du bloc lanthanides en début de séparation.

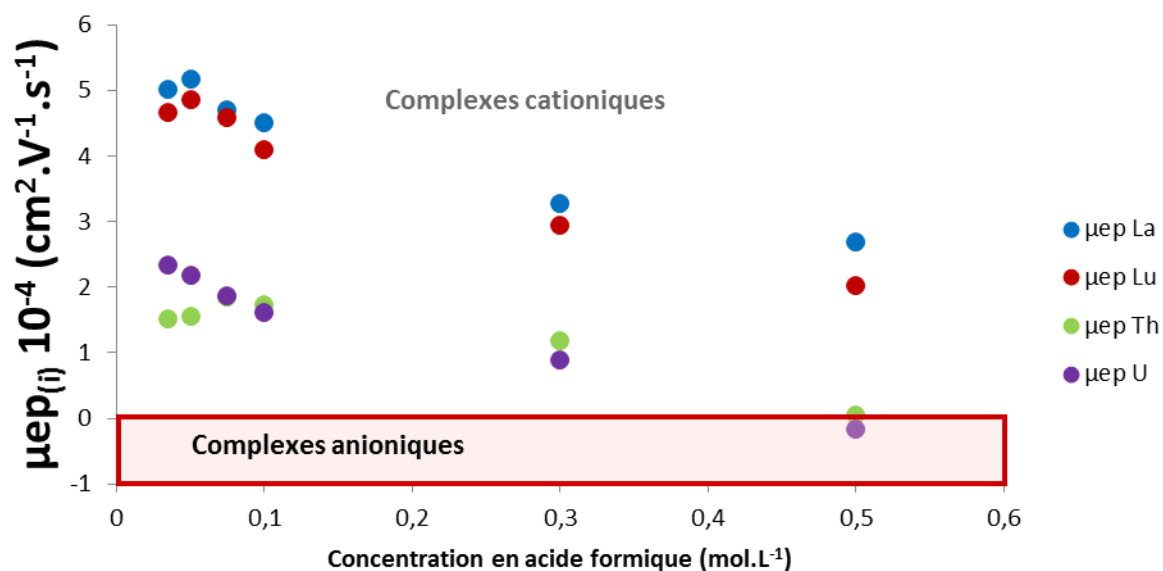


**Figure III-9.** Electrophérogramme de la séparation par électrophorèse capillaire du La (en bleu), Lu (en rouge), Th (en vert) et de l'U (en violet) avec un électrolyte de 0,4 mol.L<sup>-1</sup> d'acide acétique ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque.

#### III.3.1.4. Etude de l'impact de l'acide formique

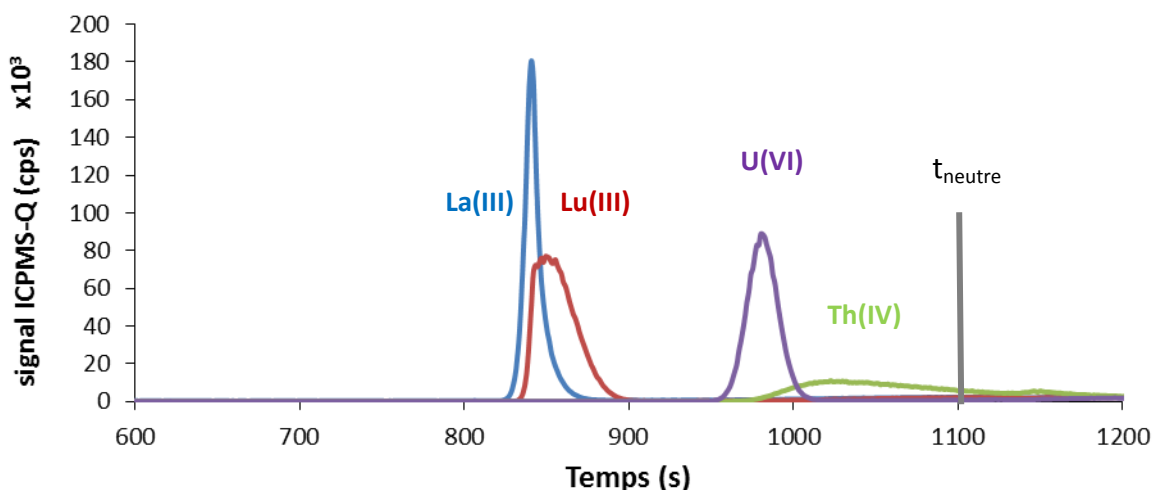
L'acide acétique a permis d'obtenir de bons résultats en terme de différences de mobilités électrophorétiques entre lanthanides et actinides et entre l'U et le Th mais aussi une complexation moins forte qu'avec les deux autres acides testés. Il a été décidé de tester également l'acide formique qui est aussi un acide carboxylique dont le pKa (3,75) est plus bas que celui de l'acide acétique (4,75) et qui constitue un des plus petits acides organiques. L'objectif étant de limiter la complexation des lanthanides afin de les isoler davantage des actinides tout en augmentant la différence de mobilité entre l'U et le Th en jouant sur la différence d'acidité de l'U vis-à-vis du Th.

La Figure III-10 représente l'évolution des mobilités électrophorétiques du La, Lu, Th et de l'U mesurées pour des électrolytes de séparation contenant différentes concentrations en acide formique, entre 0,03 et 0,50 mol.L<sup>-1</sup>. Les profils d'évolution des mobilités sont similaires aux profils obtenus avec l'acide acétique avec, comme l'illustre la Figure III-10, l'observation d'une très grande différence entre les mobilités électrophorétiques des lanthanides et celles des actinides (environ  $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).



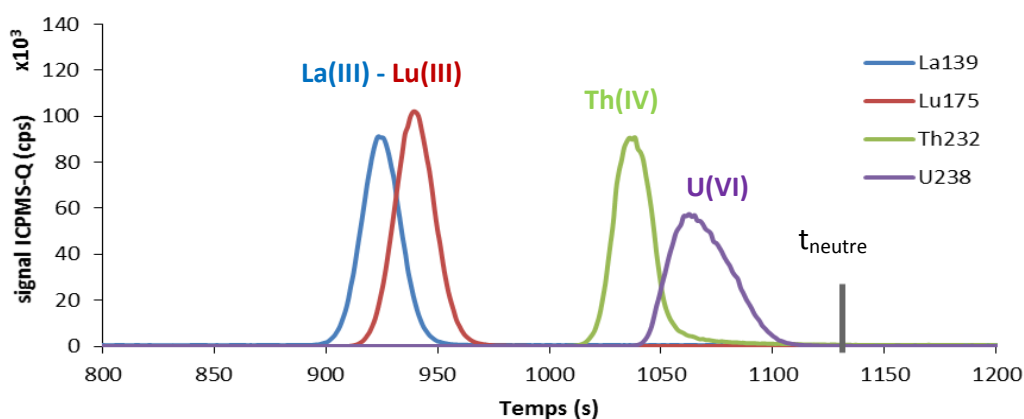
**Figure III-10.** Mobilités électrophorétiques du La, Lu, U et Th en fonction de la concentration en acide formique totale dans l'électrolyte de séparation ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque.

Cependant la différence de mobilité au sein des familles (lanthanides et actinides) est beaucoup plus atténuée. De plus, comme dans le cas de l'acide acétique lorsque la concentration en acide est trop faible dans l'électrolyte (entre  $0,04$  et  $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ ) le Th semble être instable en solution et présente une mobilité difficile à déterminer et inférieure à celle de l'U. Aux concentrations les plus basses en acide formique testées, le Th n'élue pas sous forme de pic mais de façon progressive et dispersée après la migration de l'U sous forme d'un massif étendu et peu intense comme l'illustre la Figure III-11. Cette figure présente l'électrophérogramme obtenu avec un électrolyte contenant  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide formique et illustre clairement l'instabilité du Th dans ces conditions à travers ce profil de migration très irrégulier.



**Figure III-11.** Electrophérogramme de la séparation par électrophorèse capillaire du La (en bleu), Lu (en rouge), Th (en vert) et de l'U (en violet) avec un électrolyte de  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide formique ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque.  $t_{\text{neutre}}$ : temps de migration des espèces non chargées.

L'électrophérogramme obtenu pour une concentration de  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$  en acide formique dans l'électrolyte est présenté sur la Figure III-12 et représente l'électrophérogramme des meilleures différences de mobilités obtenues avec l'acide formique pour l'U et le Th. Les résultats obtenus dans ces conditions sont satisfaisants pour une séparation entre les lanthanides et les actinides (Th et U), néanmoins la sélectivité entre ces deux éléments est insuffisante pour permettre leur séparation.



**Figure III-12.** Electrophérogramme de la séparation par électrophorèse capillaire du La (en bleu), Lu (en rouge), Th (en vert) et de l'U (en violet), avec un électrolyte de  $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide formique ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque.  $t_{\text{neutre}}$  : temps de migration des espèces non chargées.

### **III.3.1.5. Conclusions**

Bien que l'HMBA présente des caractéristiques de complexation avec les lanthanides permettant d'obtenir une très bonne sélectivité entre eux, sa complexation avec les actinides (U et Th) ne permet pas de les séparer. L'acide malonique, plus fort complexant que l'HMBA a permis d'obtenir des résultats prometteurs. En effet, une bonne séparation entre les lanthanides, le Th et l'U a pu être obtenue pour une concentration en acide malonique de 0,10 mol.L<sup>-1</sup> et l'ordre de migration recherché a été observé (lanthanides puis Th puis U). Cependant, sa forte complexation avec les actinides entraîne la formation de complexes anioniques. Ces complexes vont migrer dans le sens opposé au sens de la séparation. Cela rend l'ajout d'une pression dans le capillaire au cours de la séparation nécessaire pour forcer la migration de l'U et du Th en milieu acide malonique et donc risque de compliquer la transposition en BâG puis sur microsysteme. Les résultats obtenus avec l'acide acétique montrent également une séparation des lanthanides du Th et de l'U avec une migration plus rapide du Th par rapport à l'U malgré sa moins forte complexation. De plus, la majorité des complexes formés entre U et les acétates et Th et les acétates ont une charge apparente à dominante cationique ce qui permet de pouvoir détecter l'U et le Th sans devoir appliquer de pression dans le capillaire au cours de la séparation. Enfin, l'effet de l'acide formique a également été étudié car il complexe moins fortement que l'acide acétique et possède un pKa plus petit, il est donc plus déprotoné en solution que l'acide acétique à concentration égale. Cependant, la faible complexation entre formate et Th a entraîné des perturbations au niveau de la forme du pic du Th et de son temps de migration lorsque que l'électrolyte n'était pas suffisamment concentré en acide formique (< 0,1 mol.L<sup>-1</sup>). Ces perturbations sont probablement induites par des phénomènes d'hydrolyse et/ou d'interaction avec les SiO<sup>-</sup> de la paroi du capillaire.

En conclusion, l'acide acétique apparaît comme l'acide carboxylique le plus adapté pour permettre d'obtenir la séparation recherchée. En effet, dans les conditions pH 3,0 et 0,40 mol.L<sup>-1</sup> d'acide acétique la séparation entre les lanthanides, le thorium et l'uranium est obtenue dans cet ordre de migration sans avoir à ajouter une surpression comme l'illustre la Figure III-9. La suite des développements est donc effectuée en utilisant l'acide acétique comme agent complexant.

### III.3.2. Développement d'une étape de pré-concentration in-situ

L'étude visant à déterminer les conditions électrolytiques offrant une plus grande sélectivité entre la famille des lanthanides et les actinides intra période a démontré que l'électrolyte le plus adapté à notre étude était l'acide acétique à une concentration de 0,40 mol.L<sup>-1</sup> et un pH ajusté à 3,0 par ajout d'ammoniaque et une concentration de 2 ppm par élément. Cependant, dans un échantillon de combustible irradié, la teneur en U peut être de 10 à 100 fois supérieure à la teneur en Pu et à la teneur totale en lanthanides. Les teneurs des éléments minoritaires et notamment du Pu peuvent s'avérer problématique lors de la transposition sur des échantillons réels. En effet, le volume d'échantillon injecté dans le système électrophorétique devra contenir suffisamment de Pu pour l'acquisition de mesures isotopiques justes et précises ( $m(\text{Pu}) > 1 \text{ ng}$ ). Classiquement il est admis que le volume d'injection en électrophorèse capillaire ne doit pas excéder 1% du volume du capillaire sous risque de voir apparaître des phénomènes de trainée de pic dus à un retard à allongement de la zone de migration des analytes. Le Tableau III-2 illustre les concentrations visées d'échantillons injectés et les masses correspondants en U et en Pu en fonction du volume d'échantillon injecté dans le capillaire. Il apparaît comme majeur de pouvoir augmenter la quantité de matière injectée dans le capillaire. L'utilisation d'une technique de préconcentration en amont de la séparation est donc nécessaire pour préserver les performances de séparation tout en permettant la réalisation de mesures isotopiques conformément au niveau de précision exigé.

**Tableau III-2.** Concentration d'U et de Pu dans une solution de combustible de type MOX et masses injectées dans un capillaire (cap) de 80 cm de longueur et de 75  $\mu\text{m}$  de diamètre.

Eléments	Concentrations dans l'échantillon	Masses injectées pour un volume de 1% de $V_{\text{cap}}(\text{tot})$	Masses injectées pour un volume de 10% de $V_{\text{cap}}(\text{tot})$
U	100 ppm	3,5 ng	35 ng
Pu	9 ppm	0,3 ng	3 ng

Afin d'éviter tout besoin de manipulation supplémentaire et de gestion de micro-volumes, seules des méthodes permettant une préconcentration in-situ en une seule étape ont été considérées à savoir : l'isotachophorèse capillaire (ITP) et la préconcentration par amplification de champ électrique.



### **III.3.2.1. L'isotachophorèse capillaire**

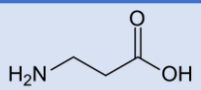
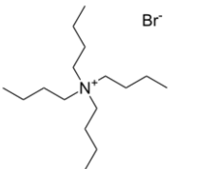
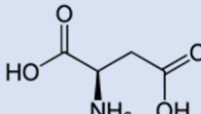
Nous cherchons désormais à mettre en place une méthode de préconcentration in-situ sans dégrader la séparation entre les lanthanides, le Th et l'U afin de pouvoir amplifier le signal du Pu(IV) (représenté ici par un analogue chimique le Th(IV)) présent en beaucoup plus faible quantité dans les échantillons réels par rapport à l'U(VI).

Dans un premier temps, l'ITP a été envisagée pour permettre de préconcentrer l'échantillon car cette technique a déjà été utilisée pour la préconcentration et la séparation des lanthanides en couplage ITP-ICPMS [20]. Le développement de la préconcentration et de la séparation par ITP a pour point de départ les conditions d'électrolyte de séparation optimales déterminées pour la séparation par EC soit un électrolyte d'acide acétique. Cet électrolyte doit être utilisé comme électrolyte leader (EL) c'est-à-dire l'électrolyte situé en amont de l'échantillon. Cela permet de se placer dans les conditions de complexation engendrant la plus grande différence de mobilité apparente entre l'U et le Th. Une fois la composition de l'EL déterminée, la mise en place d'une séparation par ITP nécessite de déterminer la composition de l'électrolyte terminal (ET) qui sera situé en aval de l'échantillon. Il est nécessaire que l'ion principal de l'ET ait une mobilité électrophorétique plus faible que celles des analytes contenus dans l'échantillon. Dans cette partie, nous allons détailler les études effectuées dans le but de déterminer la composition d'un ET optimal pour réaliser la séparation par ITP dans un milieu acétate.

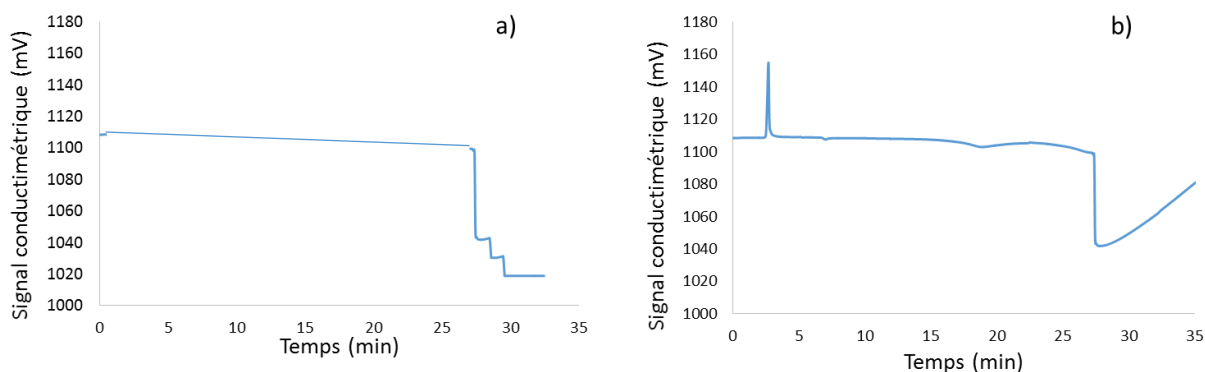
Il est tout d'abord nécessaire de trouver des composés dont la mobilité électrophorétique soit inférieure à celle de l'ion le plus lent dans l'électrolyte de séparation, soit l'U dans notre cas. Parmi les choix d'ET couramment utilisés en ITP, certains acides aminés tels que l'acide aspartique [21-23], ou des composés de type alkyle d'ammonium [24-26] offrent certains avantages. Le tétrabutylammonium (TBA), par exemple, est un cation dont la mobilité électrophorétique varie peu ou pas lorsque le pH du milieu est modifié et ses longues chaînes carbonées lui confèrent une mobilité électrophorétique très réduite. L'acide aspartique et la  $\beta$ -alanine quant à eux possèdent des mobilités électrophorétiques modulables en fonction du pH de milieu. La valeur de leur point isoélectrique (pI) est telle que leur mobilité électrophorétique à pH = 3 devrait être très réduite, voire nulle. Par exemple la  $\beta$ -alanine, avec un  $pK_{a1}(-COOH)$  de 2,34 et un  $pK_{a2}(-NH_2)$  de 9,69, possède un pI de 6. A pH= 2,4 il sera donc à l'équilibre entre sa forme neutre et sa forme cationique. L'acide aspartique avec un pI de 2,77, un  $pK_{a1}$  de 1,88 et un  $pK_{a2}$  de 9,6 est à environ 10% sous forme anionique, 20% sous forme cationique et 70% sous forme neutre à pH = 2,4.

Les mobilités du TBA, de la  $\beta$ -alanine et de l'acide aspartique ont été mesurées dans l'acide acétique 1 mol.L<sup>-1</sup> pH non ajusté (2,4). Le Tableau III-3 résume les résultats de mesure des mobilités électrophorétiques obtenues pour chaque composé envisagé comme ion terminal et pour le Th et l'U dans la même solution d'acide acétique à 1 mol.L<sup>-1</sup>. Les mesures ont toutes été effectuées par conductimétrie et le pic identifié comme correspondant à l'eau a été utilisé comme marqueur neutre pour corriger les mesures de mobilités du flux électroosmotique du capillaire.

**Tableau III-3.** Composés envisagés comme électrolyte terminal (ET) et leurs mobilités électrophorétiques mesurées dans l'électrolyte de séparation (1 mol.L<sup>-1</sup> acide acétique, pH 2,4).

Composé envisagé comme ET	Mobilité électrophorétique 10 <sup>-5</sup> (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Formule semi-développée
$\beta$ -alanine	33,9 $\pm$ 0,3	
TBA	24,8 $\pm$ 0,1	
Acide aspartique	8,5 $\pm$ 0,1	

Parmi les trois composés testés, il semble que seul l'acide aspartique possède une mobilité électrophorétique suffisamment faible dans l'acide acétique pour pouvoir convenir pour la séparation. La séparation par ITP a donc été testée en utilisant l'acide aspartique comme ion terminal. La Figure III-13 présente le profil conductimétrique théorique attendu pour une séparation de l'U et le Th par ITP (a) et le profil obtenu avec l'acide aspartique (b).

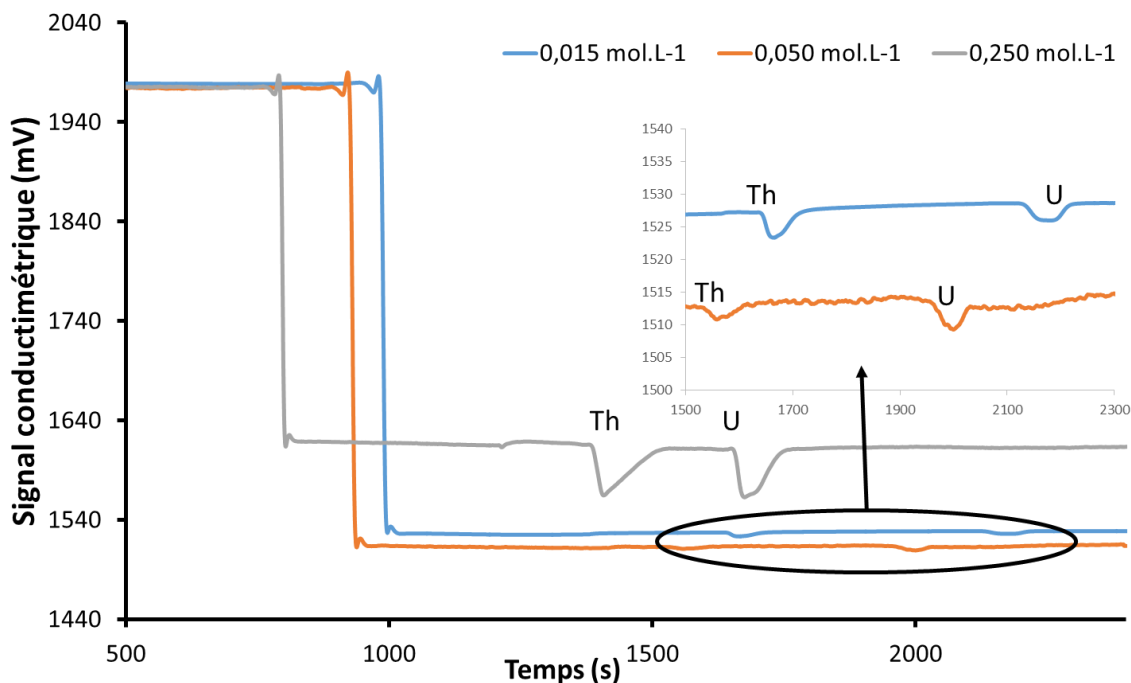


**Figure III-13.** (a) Profil conductimétrique théorique pour une séparation de l'U et du Th par ITP. (b) Profil conductimétrique obtenu avec l'acide acétique comme EL ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et l'acide aspartique comme ET ( $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Comme l'illustre la Figure III-13(a), un profil en escalier est attendu pour la séparation de l'U et de Th par ITP avec une diminution de la conductivité de la solution dans le capillaire car  $\lambda_{EL} > \lambda_{Th} > \lambda_U > \lambda_{ET}$ . Cependant, comme illustré sur la Figure III-13(b), même si la chute de conductivité a bien été observée, en pratique, les formes de plateaux attendues pour la migration du Th et de l'U n'ont pas été observées (Figure III-13 b). Un profil avec une chute soudaine de conductivité puis une remontée plus douce mais constante a été obtenu. Les résultats montrent un manque de répétabilité de la séparation avec l'incapacité à obtenir un profil en escalier typique des séparations par ITP. Il est probable que le caractère zwitterionique de l'acide aspartique affecte sa mobilité au cours de la séparation ce qui pourrait empêcher l'état quasi-stationnaire de l'ITP de se mettre en place durant la séparation. L'utilisation de l'acide aspartique n'est donc pas satisfaisante.

Une autre option a donc été envisagée pour la mise en place de l'électrolyte terminal, l'utilisation des ions  $H^+$ . Cette technique a déjà été employée pour des séparations par ITP et est largement documentée dans la littérature [27-30]. Elle peut être mise en place lorsque l'électrolyte leader contient un acide faible et consiste à utiliser les ions  $H^+$  comme ion terminal. Les ions  $H^+$  présents par dissociation de l'acide faible en solution auront une mobilité électrophorétique apparente réduite par leur interaction avec l'agent complexant contenu dans l'électrolyte leader qui se déplace dans la direction opposée (voir chapitre II, partie II.1.2.3.2). Plusieurs facteurs régulent la mobilité apparente des ions  $H^+$ , dont les trois principaux sont le pH, la concentration de l'électrolyte leader en agent complexant et la concentration en acide faible dans l'électrolyte terminal. En s'appuyant sur les travaux de Bocek et Gebauer [28-31] différentes concentrations en acide acétique ont été testées pour l'ET dans des conditions d'EL  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{pH} = 3$ . La Figure III-14 présente les profils conductimétriques obtenus pour trois concentrations en acide acétique testées pour l'ET

(0,015, 0,150 et 0,250 mol.L<sup>-1</sup>). Pour chaque concentration en acide acétique testée, la chute de conductivité correspondant au passage de l'EL à l'ET est bien visible mais la migration de l'U et du Th ne prend pas la forme de plateaux caractéristiques d'une séparation obtenue par ITP. De plus, des pics négatifs sont observés pour chaque séparation dans le plateau de l'ET comme l'illustre l'agrandissement de la Figure III-14.



**Figure III-14.** Electrophérogrammes de séparations par électrophorèse capillaire du Th et de l'U dans des conditions d'électrolyte de 0,25 mol.L<sup>-1</sup> d'acide acétique ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque pour l'EL et 0,015 (bleu) : 0,050 (orange) : 0,250 (gris) mol.L<sup>-1</sup> d'acide acétique pour l'ET. La concentration en U et Th de l'échantillon est de 4 ppm chacun pour les profils bleu et orange et de 40 ppm chacun pour le profil gris.

Comme le montre la partie agrandie de la Figure III-14, la migration du Th et de l'U se produit dans la zone de l'ET. La migration des analytes d'intérêt entre l'électrolyte leader et l'électrolyte terminal n'est pas respectée. L'U et le Th sont devancés par l'électrolyte terminal ce qui implique que leur mobilité est inférieure à celle des ions H<sup>+</sup>. Cela pourrait être expliqué par une complexation trop forte de l'U et du Th avec les acétates en solution ce qui conduit à de très faibles valeurs de mobilité électrophorétique pour ces deux éléments. De plus, la concentration optimale en acide acétique dans l'ET va dépendre de sa concentration dans l'EL. Une diminution de la concentration en acide acétique de l'EL permet d'augmenter la mobilité de l'U et du Th mais augmente aussi la valeur minimale de mobilité des ions H<sup>+</sup> en tant qu'ions terminaux. Dans tous les cas étudiés, il n'a pas été possible de déterminer des

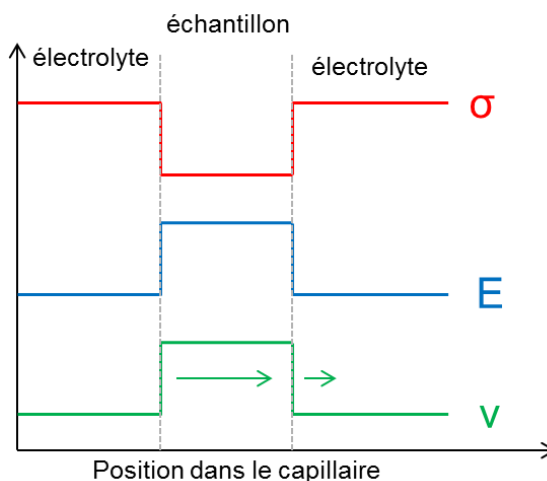
conditions de séparation permettant de combiner une différence de mobilité suffisante entre le Th et l'U et une mobilité apparente des ions  $H^+$  dans l'ET inférieure à celle de l'U et du Th.

### **Conclusion sur le développement de l'ITP**

Les essais réalisés n'ont pas permis de valider l'utilisation de l'ITP comme technique de préconcentration en ligne. Le TBA ou l'acide aspartique utilisés selon une gamme étendue de concentrations se sont révélés présenter des mobilités électrophorétiques supérieures aux actinides cibles. L'utilisation des ions  $H^+$  comme ions terminaux, également envisagée via l'introduction d'acide acétique dans l'ET s'est révélée incompatible avec les conditions de séparation notamment les fortes concentrations en acide acétique dans l'EL.

#### **III.3.2.2. L'amplification de champ électrique**

Suite à l'incompatibilité de l'ITP avec les conditions de séparation sélectionnées, il a été nécessaire d'étudier d'autres procédés de préconcentration disponibles en EC. La seconde technique envisagée a été l'amplification de champ électrique ou FASS. Cette technique de préconcentration ne permet pas d'améliorer la sensibilité aussi significativement que l'ITP mais est souvent plus simple à mettre en œuvre. Pour la plupart des applications employant la FASS, la préconcentration au moment de l'application de la tension est obtenue en reprenant l'échantillon dans une solution d'eau ou d'électrolyte de support diluée afin de créer une différence de conductivité entre la zone échantillon et l'électrolyte de séparation, comme l'illustre la Figure III-15 qui est reprise du chapitre II (partie II.1.2.1.). Elle représente de manière qualitative les différences de conductivités entre la zone échantillon et la zone électrolyte et les variations que cela implique au niveau du champ électrique et de la vitesse moyenne des ions.



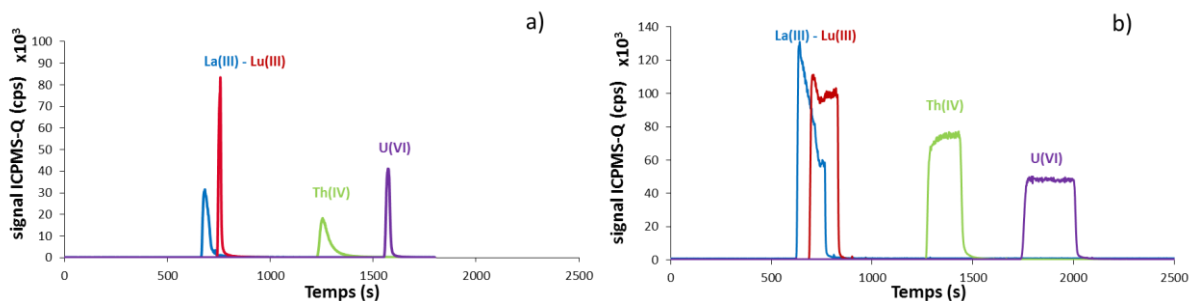
**Figure III-15.** Représentation du principe de la préconcentration par amplification de champ (FASS). Avec  $v$  la vitesse électrophorétique,  $E$  le champ électrique local et  $\sigma$  la conductivité locale.

L'électrolyte de séparation a ainsi une conductivité supérieure à celle de la solution échantillon. Or le champ électrique est localement inversement proportionnel à la conductivité locale, il sera donc plus faible dans l'électrolyte de séparation que dans la solution échantillon. Les analytes vont migrer depuis une zone rapide vers une zone lente, leur vitesse de déplacement va donc subitement ralentir à l'interface entre les deux zones. Cela va permettre une concentration des analytes. Dans le cas de la séparation de l'U et du Th, reprendre en solution l'échantillon dans de l'eau ou une solution d'électrolyte support diluée risque de provoquer l'hydrolyse du Th. Une autre approche basée sur la modification de la conductivité de l'électrolyte de séparation via l'ajout d'un sel inorganique a donc été étudiée afin de conserver un milieu acide-complexant pour l'échantillon. La suite de l'étude a été réalisée avec un capillaire de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre interne sans appliquer de surpression au cours des séparations et en appliquant une tension de séparation de 20 kV. Chaque test a été réalisé deux fois et pour chaque test effectué l'échantillon injecté contient 2 ppm de La, Lu, Th et U.

### III.3.2.2.1. Volume d'échantillon injecté

Dans un premier temps, le volume d'échantillon injecté a été testé en le faisant varier de 1% à 50% du volume du capillaire. Le volume d'échantillon injecté optimal correspond à 10% (Figure III-16 b) du volume total du capillaire. En effet, comme l'illustre la Figure III-16, ce volume injecté permet d'augmenter le signal obtenu pour le Th tout en conservant la séparation entre le Th et l'U obtenue avec 1% du capillaire (Figure III-16 a) et cela malgré la modification de la forme de migration des 2 éléments (migration sous forme de plateau). Le

volume de préconcentration a donc été fixé à 10% du volume du capillaire pour tous les tests en FASS afin de pouvoir comparer les différentes conditions étudiées. La suite de l'étude a été effectuée avec une longueur de séparation de 85 cm et un diamètre interne de 50  $\mu\text{m}$  (soit un volume total de 1,8  $\mu\text{L}$ ). Les volumes d'échantillon injectés seront donc d'environ 180 nL soit 8,5 cm.



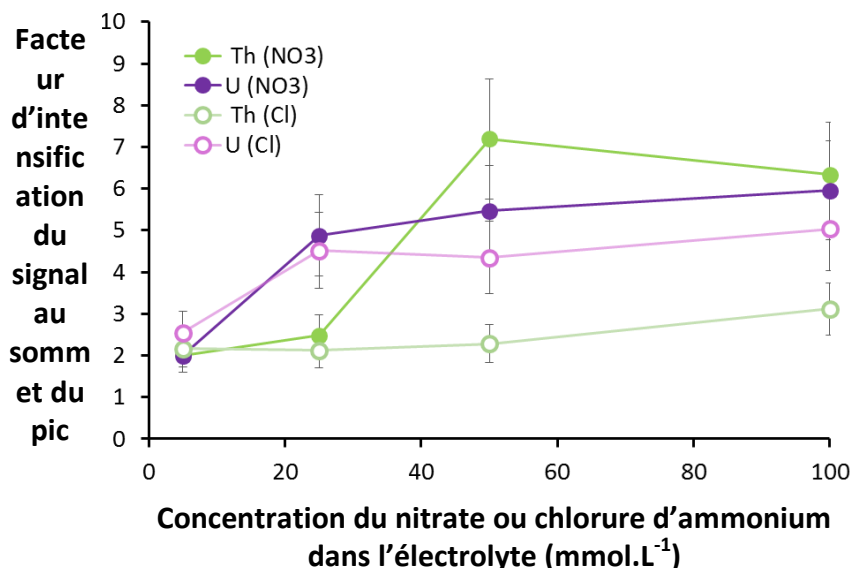
**Figure III-16.** Electrophérogramme de la séparation par électrophorèse capillaire du La (en bleu), Lu (en rouge), Th (en vert) et de l'U (en violet) avec un électrolyte de  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide acétique ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque et un capillaire de silice 50  $\mu\text{m}$  de diamètre interne et 93 cm de long. (a) Volume d'échantillon injecté de 1% du volume du capillaire soit 18 nL. (b) Volume d'échantillon injecté de 10% du volume du capillaire soit 180 nL.

### III.3.2.2.2. Sélection d'un sel inorganique

Afin d'augmenter la conductivité de l'électrolyte de séparation, il faut augmenter sa force ionique et donc introduire des ions supplémentaires dans la solution. Des sels d'ammonium ont été choisis pour effectuer les tests de préconcentration par FASS car l'ammonium est déjà présent dans l'électrolyte de séparation. Les contre-ions testés en complément de l'ammonium sont les chlorures et les nitrates en raison de leurs faibles constantes de complexation avec les actinides par rapport à l'acétate. Afin de choisir le sel le plus adapté pour la préconcentration dans nos conditions de séparation, deux critères de comparaison ont été choisis. Le premier critère est l'intensification du signal de l'U et du Th (à partir des valeurs d'intensité au sommet du pic). Le deuxième est la résolution entre les pics afin d'éviter toute dégradation de la séparation. La Figure III-17 et la Figure III-18 représentent les variations observées pour ces deux critères en fonction du sel d'ammonium utilisé et de sa concentration ajouté à l'électrolyte de séparation.

En ce qui concerne l'influence du sel d'ammonium utilisé et de sa concentration sur l'intensification des signaux, la Figure III-17 représente les résultats obtenus pour les pics du Th et de l'U. Le facteur d'intensification représenté correspond au rapport de la valeur du signal au sommet du pic avec du sel d'ammonium et sans sel (Figure III-16 b). Le nitrate

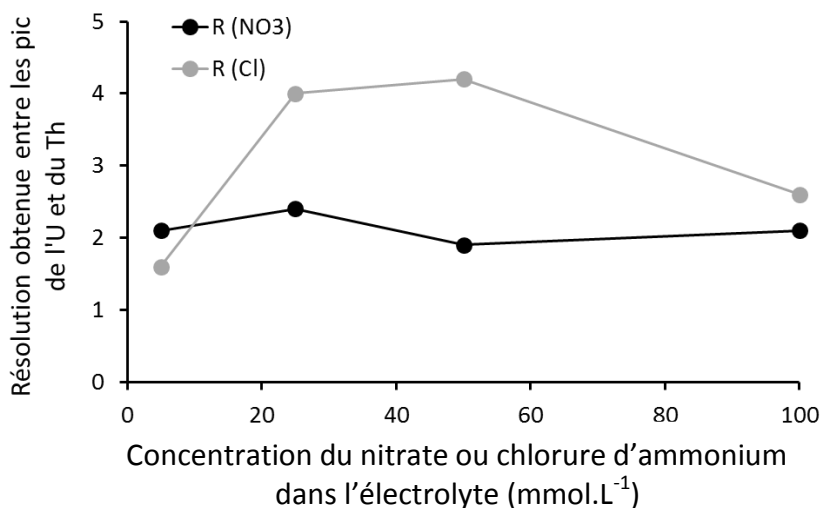
d'ammonium permet d'obtenir les valeurs d'apex les plus importantes notamment pour le thorium comme l'illustre la Figure III-17.



**Figure III-17.** Représentation du facteur d'intensification du signal de l'U et du Th en fonction de la concentration en NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ou NH<sub>4</sub>Cl.

La Figure III-18 compare les résolutions obtenues entre l'U et le Th pour les deux sels d'ammonium utilisés (chlorures et nitrates) en fonction de la concentration en sel dans l'électrolyte de séparation. En l'absence de sel dans l'électrolyte de séparation la résolution entre l'U et le Th est de 2. Cette figure permet de mettre en évidence une augmentation de la résolution entre les pics de l'U et du Th lorsque le chlorure d'ammonium est ajouté à l'électrolyte. Pour des concentrations de 20 et 50 mmol.L<sup>-1</sup>, la résolution entre les pics augmente jusqu'à 4. Avec le nitrate d'ammonium la résolution entre l'U et le Th reste constante autour de 2, quelle que soit la concentration de nitrate d'ammonium dans l'électrolyte. Cette amélioration plus prononcée de la résolution avec les chlorures peut s'expliquer par un effet de complexation des chlorures avec l'uranium et/ou le thorium. Cette complexation accentue la sélectivité entre les deux actinides lorsqu'une quantité optimale de chlorure est ajoutée à l'électrolyte. Une autre explication de cette différence vient de la forme des pics obtenus avec les chlorures et les nitrates. Même si les pics obtenus avec les nitrates sont plus symétriques, le pic du Th a tendance à s'élargir au niveau de sa base et traîne plus qu'avec les chlorures.

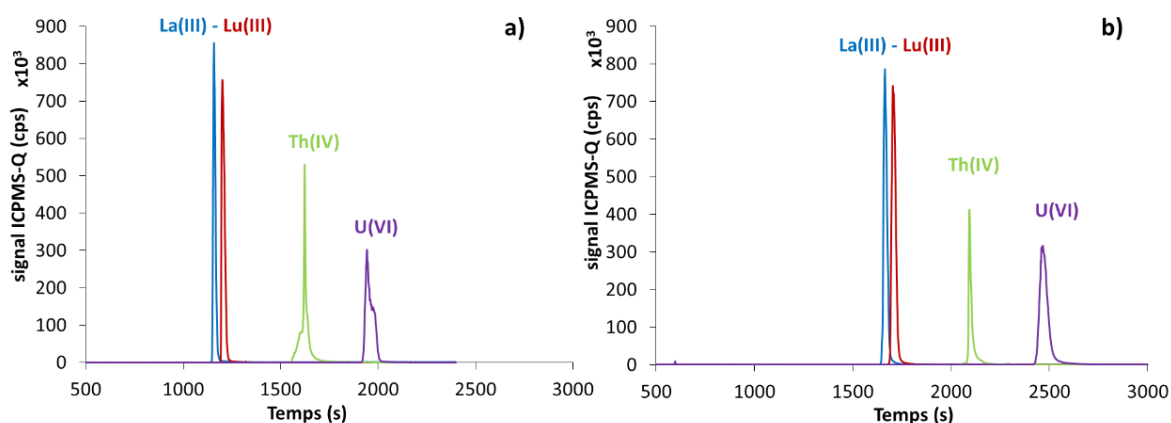




**Figure III-18.** Représentation de la résolution entre les pics de l'U et du Th en fonction de la concentration en  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ou  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

D'après ces deux observations, il semble que l'ajout de nitrate ou de chlorure d'ammonium n'ait pas exactement le même effet, particulièrement pour le Th dont la forme de migration varie beaucoup entre les deux contre-ions. Les deux anions doivent interagir différemment avec le Th ou avec une intensité variable. Comme les deux anions complexent moins fortement que l'acétate avec les actinides, cet effet n'est observable qu'à partir d'une certaine concentration en sel d'ammonium. Ainsi, pour les concentrations les plus faibles en sel d'ammonium les mêmes résolutions et intensifications des signaux sont obtenues. Les amplifications de signaux obtenues ont été plus intenses avec le nitrate d'ammonium qu'avec les chlorures d'ammonium. Mais la concentration qui a permis d'obtenir la plus forte intensification entraîne la migration de l'U et du Th suivant des profils asymétriques. La Figure III-19 qui représente deux séparations obtenues pour des concentrations en nitrate d'ammonium différentes ( $0,05$  et  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ) illustre la différence de formes de pics obtenues dans les deux cas.

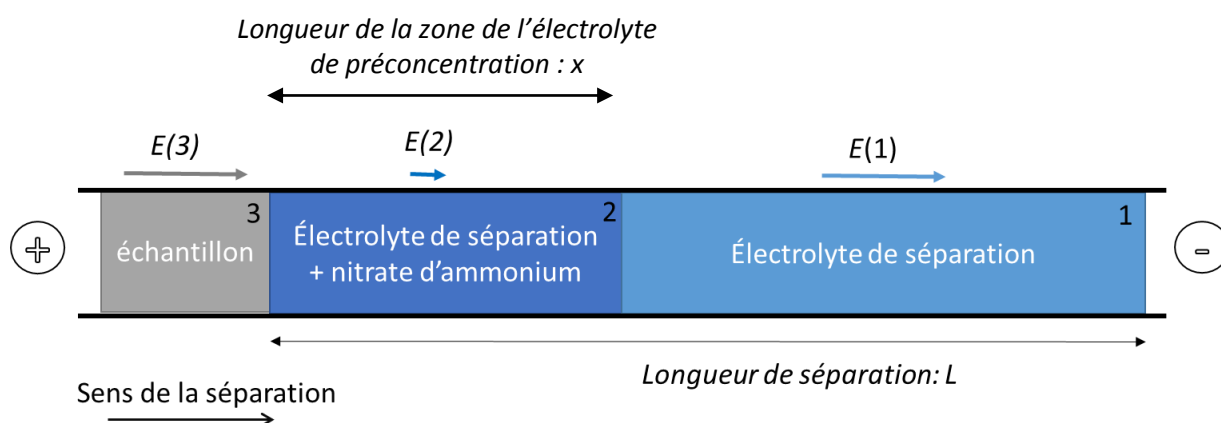
Le nitrate d'ammonium permet d'obtenir la meilleure préconcentration possible de l'U et du Th en FASS avec une résolution de 2 entre l'U et le Th ce qui est plus que satisfaisant pour leur séparation. De plus, l'introduction de nitrate dans le plasma de l'ICPMS est préférable à l'introduction de chlorure. Il a donc été décidé d'utiliser le nitrate d'ammonium plutôt que le chlorure d'ammonium et d'ajouter une concentration de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrate d'ammonium car les profils de migration obtenus sont plus symétriques qu'avec  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  comme l'illustre la Figure III-19.



**Figure III-19.** Electrophérogramme de la séparation par électrophorèse capillaire de La (en bleu), Lu (en rouge), Th (en vert) et de l'U (en violet) avec un électrolyte de  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide acétique et  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  (a)/ $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  (b) de nitrate d'ammonium ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque et un capillaire de silice de  $50 \mu\text{m}$  de diamètre interne et de 93 cm de long. Volume d'échantillon injecté 180 nL.

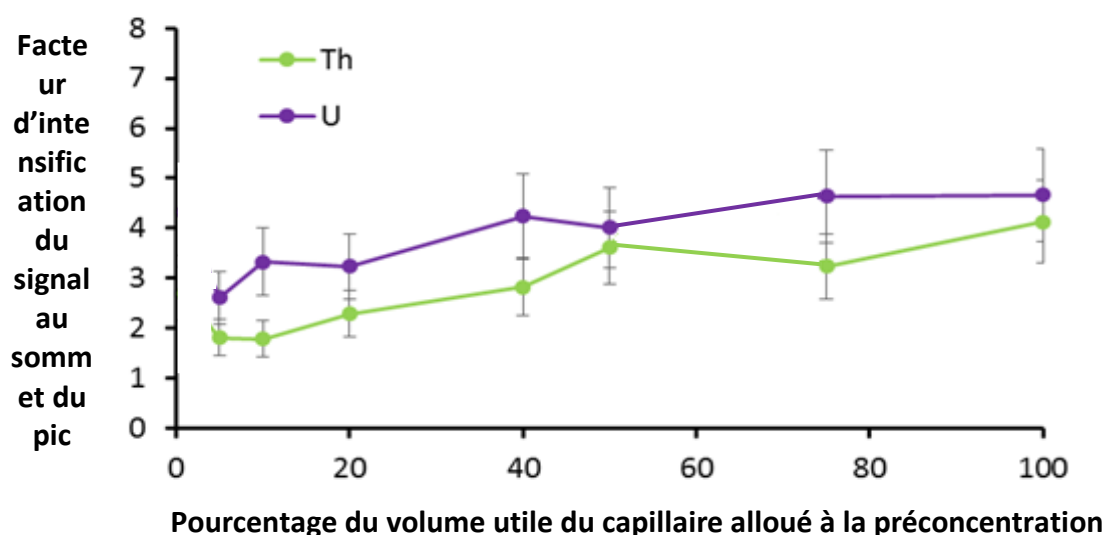
### III.3.2.2.3. Variation du volume d'électrolyte de préconcentration dans le capillaire

Le dernier facteur évalué est l'influence du volume d'électrolyte « dopé » (ou de préconcentration) injecté dans le capillaire, c'est-à-dire le volume d'électrolyte contenant du nitrate d'ammonium. Lors des tests précédents, l'électrolyte « dopé » était injecté dans la totalité du capillaire. La Figure III-20 illustre la mise en place du remplissage du capillaire pour tester l'influence du volume d'électrolyte « dopé » dans le capillaire sur la préconcentration des solutions injectées.



**Figure III-20.** Protocole de remplissage du capillaire pour les tests d'influence du volume d'électrolyte dopé injecté. Injection de l'électrolyte de séparation en premier dans l'intégralité du capillaire (1) puis injection d'un volume d'électrolyte dopé (2) et enfin injection de l'échantillon (3).  $E(z)$ , le champ électrique de la zone  $z$ . Les flèches représentent la vitesse moyenne des ions de zone qui est proportionnelle au champ électrique local.

La Figure III-21 présente les facteurs d'intensification du signal de l'U et du Th obtenus pour différents volumes d'électrolyte de préconcentration injectés. Ces valeurs sont exprimées pour l'U et le Th en fonction du pourcentage du volume du capillaire rempli avec l'électrolyte de préconcentration. Le facteur d'amplification de l'U et du Th augmente significativement avec le volume d'électrolyte de préconcentration injecté, les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le volume injecté est maximal. Compte tenu de ces résultats et dans une volonté de simplification du protocole en vue d'une transposition de ce dernier sur microsystème, il a été décidé de continuer à injecter l'électrolyte « dopé » dans l'intégralité du capillaire de séparation et ce malgré l'augmentation de la conductivité générale dans le système imposant de devoir travailler à des champs électrique plus faibles afin de limiter les échauffements par effet Joule.



**Figure III-21.** Représentation du facteur d'intensification du signal de l'U et du Th en fonction du volume injecté d'électrolyte contenant du nitrate d'ammonium à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

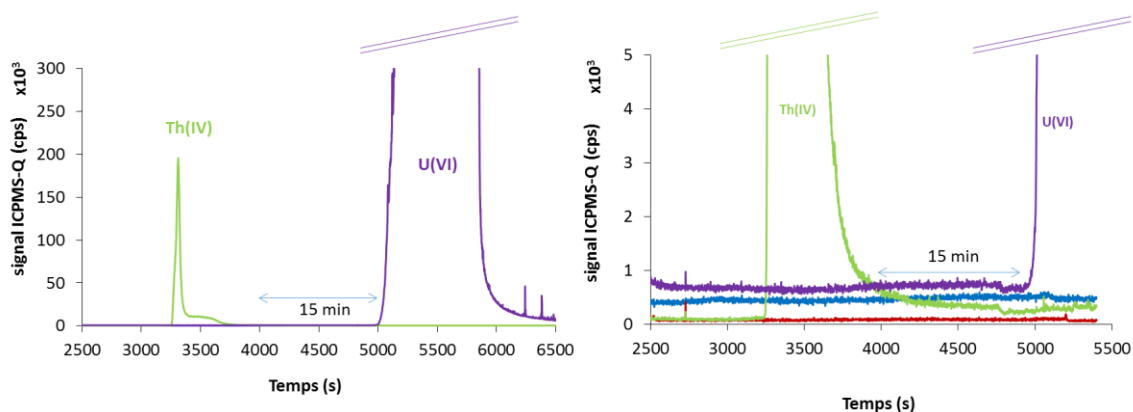
### Conclusion sur le développement de la préconcentration par FASS

Dans cette partie, une étape de préconcentration in-situ a pu être ajoutée à la méthode de séparation de l'U, du Th et des lanthanides par la mise en œuvre du principe d'amplification du champ électrique. Cela permet l'injection d'un volume plus important d'échantillon (ici 10% du volume total du capillaire) et de concentrer les analytes. Parmi les deux sels d'ammonium testés, le nitrate d'ammonium a été retenu. Il permet d'obtenir la plus forte intensification du signal du Th tout en conservant une bonne résolution entre l'U et le Th ( $R = 2$ ). L'influence d'autres paramètres a aussi été étudiée tels que la concentration en sel d'ammonium et le volume d'électrolyte « dopé » injecté dans le capillaire. Les conditions

sélectionnées pour la préconcentration (ajout de  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrate d'ammonium et remplissage de l'intégralité du capillaire avec l'électrolyte « dopé ») permettent un bon compromis entre intensification du signal et facilité de mise en œuvre du protocole.

### III.3.2.2.4. Application de la séparation avec préconcentration avec un rapport U/Th de 100/1

Afin d'évaluer les performances de la séparation avec préconcentration par FASS dans les conditions les plus proches des proportions rencontrées dans un échantillon de combustible de type UOX, la séparation sans et avec préconcentration a été appliquée à un échantillon préparé afin d'avoir une teneur en U 100 fois supérieure à celle de Th, avec Th à la place de Pu. Afin de réduire l'échauffement dans le capillaire, la séparation a été réalisée avec une tension appliquée deux fois plus faible que durant les tests de préconcentration, soit 10kV. Dans un premier temps, la séparation sans préconcentration a été réalisée afin de pouvoir évaluer le facteur d'intensification obtenu pour le signal du Th. Le résultat de la séparation avec préconcentration est présenté sur la Figure III-22.



**Figure III-22.** Séparation par électrophorèse capillaire du La (en bleu), Lu (en rouge), Th (en vert) et de l'U (en violet) avec un électrolyte de  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide acétique  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrate d'ammonium ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque et un capillaire de silice de  $50 \mu\text{m}$  de diamètre interne et de 95 cm de long. La concentration dans l'échantillon est de 100 ppm en U, 2 ppm en La et Lu et 1 ppm en Th. Volume d'échantillon injecté 180 nL.

Enfin dans les conditions mises en œuvre ici, le pic du Th est détecté 15 minutes avant de celui de l'U ce qui pourra être avantageux pour la suite si les mesures des rapports isotopiques des éléments nécessitent l'injection de standards entre les pics comme cela a été fait pour de précédentes applications [13].

### **III.3.2.2.5 Applications possibles pour la datation U-Th**

Les développements analytiques présentés dans ce chapitre ont permis de mettre au point une méthode de séparation de l'U et du Th par électrophorèse capillaire couplée à l'ICPMS-MC qui peut être appliquée à d'autres problématiques. Le domaine de la criminalistique nucléaire, qui concerne la détection et l'identification de matières nucléaires transportées ou stockées illégalement, s'intéresse en particulier à la datation de matériaux nucléaires afin d'apporter des informations sur leur origine et leur fabrication. Une des méthodes de datation utilisées sur des matériaux d'U est la méthode de datation U-Th [32-35]. Elle permet de remonter à l'âge de la dernière purification chimique des matériaux d'uranium vis-à-vis de ces descendants et notamment du Th. Depuis la purification chimique, en faisant l'hypothèse que tout le Th a été purifié à cette date, la quantité de  $^{230}\text{Th}$  formé ne provient que de la désintégration de  $^{234}\text{U}$  qui a une période de  $2,455(6) \times 10^5$  ans. En déterminant dans un échantillon d'uranium le rapport  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  il est possible de déterminer l'âge de la dernière purification chimique. Cette méthode nécessite une séparation chimique entre l'U et le Th afin de se départir des effets de matrices de l'U pour la mesure isotopique du Th par TIMS ou ICPMS-MC [36]. Dans ce type d'échantillon la quantité d'U est bien supérieure à la quantité de Th et est fonction de l'âge. Des essais préliminaires ont été réalisés sur une poudre d' $\text{U}_3\text{O}_8$  provenant d'un matériel de référence certifié fourni par le NBS, l'U970, dont la purification date de mars 1965 et dont le rapport  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  est d'environ  $2,4 \times 10^{-6}$ . Cet échantillon a été dopé en  $^{232}\text{Th}$ , utilisé comme traceur, pour déterminer la teneur en  $^{230}\text{Th}$  par dilution isotopique afin d'obtenir un rapport Th/U égal à  $1,3 \times 10^{-5}$ . La séparation par électrophorèse capillaire a été réalisée permettant d'obtenir un pic du Th bien séparé de celui de l'U. Les investigations doivent être poursuivies pour réaliser la mesure précise du rapport  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  par ICPMS-MC et démontrer la potentialité de cette méthode pour de telles applications.

### **III.4. Conclusion générale**

Dans ce chapitre, le développement d'une méthode de séparation de l'U, du Th et des lanthanides par électrophorèse capillaire a été présenté. Les premiers essais expérimentaux ont été réalisés sur le thorium (IV) comme analogue chimique du plutonium (IV). Une étude bibliographique et expérimentale a été effectuée sur la séparation des actinides par des techniques électrophorétiques et a permis de présélectionner des agents complexant potentiellement adaptés pour la séparation de l'U(VI) et du Th(IV). Quatre composés ayant

des similitudes fonctionnelles ont été retenus pour la mise au point de la séparation par électrophorèse capillaire (EC) : l'acide acétique, l'acide 2-hydroxy-2-méthylbutyrique (l'HMBA), l'acide formique et l'acide malonique. Pour chacun des quatre agents complexant sélectionnés, un suivi des mobilités électrophorétiques de l'U et du Th a été effectué pour une gamme étendue de concentration pour un pH fixé à 3 afin d'éviter l'hydrolyse du thorium. Cette première partie expérimentale nous a permis de sélectionner l'acide acétique en tant qu'électrolyte et agent complexant car il permet d'obtenir de grandes différences de mobilités électrophorétiques entre l'U, le Th et les lanthanides tout en maintenant leur charge apparente positive. La faisabilité de la séparation lanthanides, U et Th a été démontrée.

Dans un deuxième temps, afin de pouvoir amplifier le signal du Pu pouvant être 100 fois moins concentré dans l'échantillon que l'U, deux méthodes de préconcentration ont été étudiées, l'ITP et la FASS. Dans les conditions optimales déterminées pour la séparation de l'U et du Th, les mobilités électrophorétiques des éléments sont trop réduites. Il n'a donc pas été possible de trouver un électrolyte de mobilité suffisamment faible pour pouvoir être employé comme ET. La FASS a donc été envisagée comme méthode de préconcentration. Afin d'augmenter la force ionique de l'électrolyte et donc de créer une différence de champ électrique entre l'échantillon et l'électrolyte de séparation, l'ajout de deux sels d'ammonium a été testé. Parmi les deux sels testés, le nitrate d'ammonium s'est révélé le plus adapté. Enfin, les conditions de préconcentration sélectionnées (ajout de 0,10 mol.L<sup>-1</sup> de nitrate d'ammonium, remplissage de 100% du capillaire) ont été testées sur un échantillon contenant de l'U et du Th dans des proportions 100/1 pour le rapport  $U_{\text{total}}/Th_{\text{total}}$  démontrant la faisabilité de la séparation dans des proportions proche des proportions U/Pu rencontrées pour un combustible irradié de type UOX et MOX.

### III.5. Références Bibliographiques

1. Ambard, C., *La spéciation du plutonium à l'état de traces par le couplage électrophorèse capillaire-spectrométrie de masse à source plasma couplée par induction*, 2007, Thèse, Université Paris-Sud.
2. Vio, L., *Développement d'une plateforme analytique jetable basée sur l'isotachophorèse pour la séparation et la caractérisation isotopique des lanthanides*, 2010, Thèse, Université Claude Bernard - Lyon 1.
3. Kok, W., *The Background Electrolyte*, in *Capillary Electrophoresis: Instrumentation and Operation*. 2000, Vieweg+Teubner Verlag. p. 36.
4. Kok, W., *Capillaries and the Electroosmotic Flow*, in *Capillary Electrophoresis: Instrumentation and Operation*. 2000, Vieweg+Teubner Verlag. p. 28.
5. Vio, L., G. Cretier, F. Chartier, V. Geertsen, A. Gourgiotis, H. Isnard, and J.L. Rocca, *Separation and analysis of lanthanides by isotachophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry*. *Talanta*, 2012. **99**: p. 586.
6. Hirokawa, T. and Y. Hashimoto, *Simultaneous separation of yttrium and lanthanide ions by isotachophoresis*. *J. Chromatogr. A*, 1997. **772**(1–2): p. 357.
7. Hirokawa, T., N. Aoki, and Y. Kiso, *Complex-forming equilibria in isotachophoresis : VI. simulation of isotachophoretic equilibria of lanthanoids and determination mobilities and stability constants of acetate and  $\beta$ -hydroxyisobutyrate complexes*. *J. Chromatogr. A*, 1984. **312**(0): p. 11.
8. Mao, Q., Y. Hashimoto, Y. Manabe, N. Ikuta, N. Fumitaka, and T. Hirokawa, *Separation of rare-earth ions by isotachophoresis and capillary zone electrophoresis*. *J. Chromatogr. A*, 1998. **802**(1): p. 203.
9. Hirokawa, T., W. Xia, and Y. Kiso, *Isotachophoretic separation of rare earth ions I. Separation behaviour of yttrium and fourteen lanthanide ions forming complexes with tartaric acid and  $\alpha$ -hydroxyisobutyric acid*. *J. Chromatogr. A*, 1995. **689**(1): p. 149.
10. Kumar, P., P.G. Jaison, D.R.M. Rao, V.M. Telmore, A. Sarkar, and S.K. Aggarwal, *Determination of lanthanides and yttrium in high purity dysprosium by rp-hplc using  $\alpha$ -hydroxyisobutyric acid as an eluent*. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2013. **36**(11): p. 1513.
11. Jaison, P.G., P. Kumar, and M.V. Telmore *Liquid chromatographic studies on the behaviour of Pu(III), Pu(IV) and Pu(VI) on a RP stationary phase in presence of  $\alpha$ -Hydroxyisobutyric acid as a chelating agent*. *Radiochim. Acta*, 2017. **105**(4): p. 295.
12. Raut, N.M., P.G. Jaison, and S.K. Aggarwal, *Separation and determination of lanthanides, thorium and uranium using a dual gradient in reversed-phase liquid chromatography*. *J. Chromatogr. A*, 2004. **1052**(1): p. 131.
13. Guéguen, F., H. Isnard, A. Nonell, L. Vio, T. Vercouter, and F. Chartier, *Neodymium isotope ratio measurements by LC-MC-ICPMS for nuclear applications: investigation of isotopic fractionation and mass bias correction*. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015. **30**(2): p. 443.
14. Rao, L., Z. Zhang, P.L. Zanonato, P.D. Bernardo, A. Bismondo, and S.B. Clark, *Complexation of thorium(IV) with acetate at variable temperatures*. *Dalton Trans.*, 2004: p. 2867.
15. Fuping, H., P.R. Haddad, P.E. Jackson, and J. Carnevale, *Studies on the retention behaviour of  $\alpha$ -hydroxyisobutyric acid complexes of thorium(IV) and uranyl ion in reversed-phase high-performance liquid chromatography*. *J. Chromatogr. A*, 1993. **640**(1): p. 187.
16. Kobayashi, T., T. Sasaki, I. Takagi, and H. Moriyama, *Solubility of Thorium(IV) in the Presence of Oxalic and Malonic Acids*. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 2009. **46**(11): p. 1085.
17. Brachmann, A., G. Geipel, G. Bernhard, and H. Nitsche, *Study of uranyl(VI) malonate complexation by time resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)*. *Radiochim. Acta*, 2002. **90**(3): p. 147.
18. Kuczewski, B., C.M. Marquardt, A. Seibert, H. Geckeis, J.V. Kratz, and N. Trautmann, *Separation of plutonium and neptunium species by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry and application to natural groundwater samples*. *Analytical Chemistry*, 2003. **75**(24): p. 6769.

19. Shiri-Yekta, Z., A. Nilchi, M.R. Yaftian, and H. Yousefnia, *Separation and direct UV detection of complexed lanthanides, thorium and uranyl ions with 2-thenoyltrifluoroacetone by using capillary zone electrophoresis*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2014. **302**(3): p. 1143.
20. Vio, L., G. Crétier, F. Chartier, V. Geertsen, A. Gourgiotis, H. Isnard, P. Morin, and J.-L. Rocca, *Coupling between chip based isotachophoresis and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry for separation and measurement of lanthanides*. J. Anal. At. Spectrom., 2012. **27**(5): p. 850.
21. Vcelakova, K., I. Zuskova, E. Kenndler, and B. Gas, *Determination of cationic mobilities and pKa values of 22 amino acids by capillary zone electrophoresis*. Electrophoresis, 2004. **25**(2): p. 309.
22. Prest, J.E., S.J. Baldock, P.R. Fielden, N.J. Goddard, and B.J. Treves Brown, *Analysis of amino acids by miniaturised isotachophoresis*. J. Chromatogr. A, 2004. **1051**(1–2): p. 221.
23. Pospichal, J., P. Gebauer, and P. Bocek, *Measurement of mobilities and dissociation constants by capillary isotachophoresis*. Chem. Rev., 1989. **89**(2): p. 419.
24. Johnson, B.D., N. Grinberg, G. Bicker, and D. Ellison, *The quantitation of a residual quaternary amine in bulk drug and process streams using capillary electrophoresis*. J. Liq. Chromatogr. Related Technol., 1997. **20**(2): p. 257.
25. Kiso, Y. and T. Hirokawa, *Correlation between formula weights and absolute mobilities obtained by isotachophoresis for alkylammonium and carboxylate ions*. Chem. Lett., 1979. **8**(8): p. 891.
26. Feng, H.T., W.S. Law, L.J. Yu, and S.F.Y. Li, *Transient ITP in Nonaqueous CE by Introducing Ions with a Long Hydrophobic Chain as Terminating Ions*. Chromatographia, 2006. **63**(9): p. 513.
27. Gebauer, P. and P. Boček, *Complex formation in cationic isotachophoresis: termination of acidic systems*. J. Chromatogr. A, 1982. **242**(2): p. 245.
28. Bocek, P., P. Gebauer, and M. Deml, *Migration behavior of the hydrogen-ion and its role in isotachophoresis of cations*. J. Chromatogr., 1981. **217**: p. 209.
29. Boček, P., P. Gebauer, and M. Deml, *Concept of the effective mobility of the hydrogen ion and its use in cationic isotachophoresis*. J. Chromatogr. A, 1981. **219**(1): p. 21.
30. Mala, Z., P. Pantuckova, P. Gebauer, and P. Bocek, *Advanced electrolyte tuning and selectivity enhancement for highly sensitive analysis of cations by capillary ITP-ESI MS*. Electrophoresis, 2013. **34**(5): p. 777.
31. Gebauer, P., L. Křivánková, and P. Boček, *Inverse electrolyte systems in isotachophoresis : Impact of the terminating electrolyte on the migrating zones in cationic analysis*. J. Chromatogr. A, 1989. **470**(1): p. 3.
32. Gaffney, A.M., A. Hubert, W.S. Kinman, M. Magara, A. Okubo, F. Pointurier, K.C. Schorzman, R.E. Steiner, and R.W. Williams, *Round-robin  $^{230}\text{Th}$ – $^{234}\text{U}$  age dating of bulk uranium for nuclear forensics*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2015. **307**(3): p. 2055.
33. Varga, Z., K. Mayer, C.E. Bonamici, A. Hubert, I. Hutcheon, W. Kinman, M. Kristo, F. Pointurier, K. Spencer, F. Stanley, R. Steiner, L. Tandon, and R. Williams, *Validation of reference materials for uranium radiochronometry in the frame of nuclear forensic investigations*. Appl. Radiat. Isot., 2015. **102**: p. 81.
34. Aggarwal, S.K., *A review on the mass spectrometric analysis of thorium*. Radiochim. Acta, 2016. **104**(7).
35. Kristo, M.J., A.M. Gaffney, N. Marks, K. Knight, W.S. Cassata, and I.D. Hutcheon, *Nuclear Forensic Science: Analysis of Nuclear Material Out of Regulatory Control*. Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 2016. **44**(1): p. 555.
36. Varga, Z., A. Nicholl, M. Wallenius, and K. Mayer, *Development and validation of a methodology for uranium radiochronometry reference material preparation*. Anal. Chim. Acta, 2012. **718**: p. 25.



## Chapitre IV: Séparation électrophorétique de l'U, du Pu et du bloc lanthanides

<b>IV.1. Introduction</b>	<b>123</b>
<b>IV.2. Matériels et conditions expérimentales</b>	<b>124</b>
<b>IV.2.1. Instrumentation</b>	<b>124</b>
IV.2.1.1. Alimentation électrique	125
IV.2.1.2. Gestion des fluides et des pressions	127
IV.2.1.3. Module d'électrophorèse capillaire (système d'EC)	129
IV.2.1.4. Systèmes de détection	131
<b>IV.2.2. Electrolytes et échantillons</b>	<b>134</b>
IV.2.2.1. Electrolytes	134
IV.2.2.2. Echantillons	135
<b>IV.3. Résultats et discussions</b>	<b>135</b>
<b>IV.3.1. Validation du montage expérimental d'électrophorèse en BâG</b>	<b>135</b>
<b>IV.3.2. Transposition de la séparation pour U-Pu</b>	<b>139</b>
IV.3.2.1. Résultats en transposition directe du protocole U-Th	139
IV.3.2.2. Utilisation du DTPA pour stabiliser le Pu(IV)	143
IV.3.2.3. Oxydation en Pu(VI)	150
IV.3.2.4. Conditions retenues pour l'analyse de solutions de combustibles	153
IV.3.2.5. Application de la séparation à une solution de combustible MOX	154
<b>IV.4. Conclusions</b>	<b>161</b>
<b>IV.5. Références bibliographiques</b>	<b>163</b>



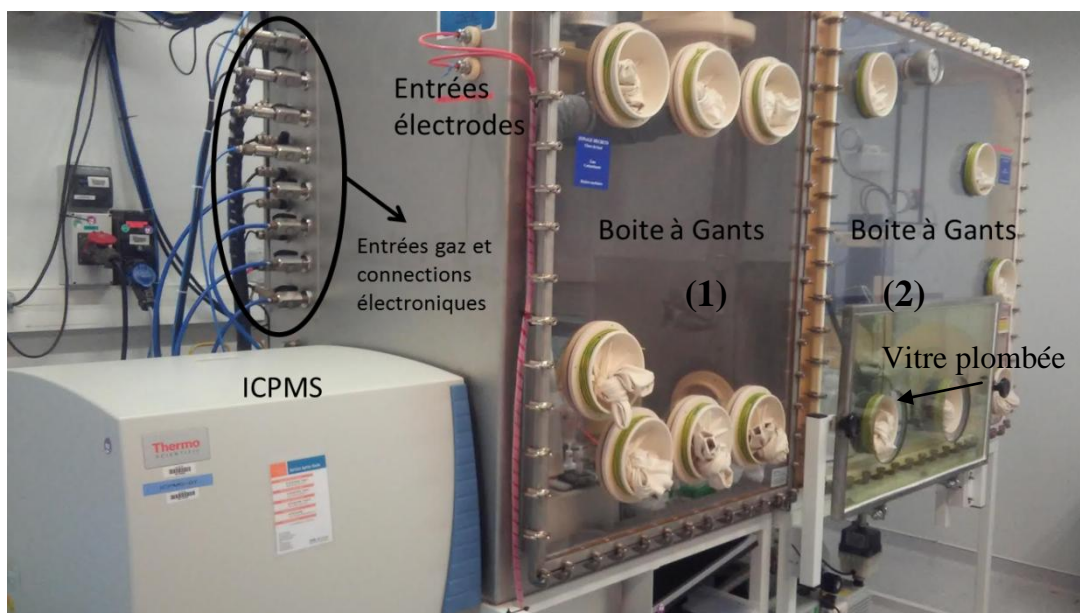
## **IV.1. Introduction**

Comme développé lors du chapitre précédent, les travaux menés ont permis de définir un protocole de séparation de l'U, du Th et de la famille des lanthanides (Lns) par électrophorèse capillaire. Cette séparation a été réalisée avec un électrolyte composé d'acide acétique  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque. La séparation a été testée avec des quantités équivalentes d'éléments mais aussi avec des rapports U/Th et U/Ln entre 10 et 100 qui sont des proportions retrouvées dans les échantillons de combustibles irradiés. La condition sur l'ordre de migration à savoir bloc lanthanides, Th puis U a bien été respectée tout en permettant une migration du Th et de l'U espacée de plusieurs minutes. Si le thorium (IV) est classiquement utilisé comme analogue non actif du Pu (IV), la validation du protocole de séparation impose de vérifier en injectant du Pu à la place du Th. Cependant, la manipulation de quantités de Pu de l'ordre du microgramme exige de devoir travailler en zone contrôlée et dans une enceinte de type BâG. La BâG est une enceinte fermée maintenue en dépression par rapport à l'atmosphère du laboratoire et dispose de protections radiologiques (verre au plomb par exemple) permettant à la fois de s'affranchir de tout contact direct de l'utilisateur avec de la matière radioactive et de limiter au maximum l'irradiation liée à la manipulation d'échantillons radioactifs. Le travail en BâG nécessite de tenir compte d'un certain nombre de contraintes qui seront détaillées. Jusqu'à présent les expérimentations étaient réalisées sur un système d'électrophorèse commercial dont l'intégration en BâG ne peut être envisagée. Ainsi, au-delà de la simple substitution du Th par du Pu, la transposition de la séparation a également consisté au développement complet d'une instrumentation d'électrophorèse couplée avec un ICPMS compatible avec une utilisation en BâG. La première partie de ce chapitre sera donc focalisée sur la présentation et la description du montage expérimental et de l'ensemble de son instrumentation ainsi que des tests réalisées pour la validation du dispositif d'EC en BâG. Dans une seconde partie, les résultats obtenus pour la séparation de l'U, du Pu et des lanthanides seront présentés ainsi que les développements secondaires réalisés en vue de la mesure directe de leurs rapports isotopiques par ICPMS-MC. Cette étude nous permettra de sélectionner la ou les conditions optimales des séparations pour des applications sur des combustibles irradiés ou d'autres types d'échantillons.

## IV.2. Matériels et conditions expérimentales

### IV.2.1. Instrumentation

Le travail en Zone Controlée imposé par les quantités de Pu et de produits de fission à analyser dans un combustible exige la manipulation des échantillons au sein de systèmes fermés, de type BâG, en dépression par rapport à l'atmosphère du laboratoire. Le LANIE dispose de plusieurs spectromètres de masse (TIMS et ICPMS) dont la source d'ionisation est déjà intégrée au sein de BâG. Il dispose aussi de plusieurs BâGs dédiées à des séparations chimiques. Compte tenu du coût de fabrication et d'entretien, une BâG est souvent dédiée à plusieurs activités en parallèle. L'encombrement de l'instrumentation doit donc être limité au maximum pour permettre une cohabitation entre plusieurs techniques analytiques au sein d'une même BâG. Si la notion d'encombrement justifie de ne pas introduire directement en BâG un instrument commercial, tel que celui d'EC, elle n'est cependant pas la seule raison. A l'intérieur d'une BâG règne une atmosphère corrosive qui génère une dégradation rapide des éléments métalliques et des composants électroniques. Par ailleurs, la manipulation difficile en BâG rend très contraignante les opérations de maintenance des instruments. La Figure IV-1, présente une des BâG du laboratoire avec le détail des différents éléments qui la composent tels que les gants, la vitre plombée et les différentes connexions entre l'intérieur et l'extérieur de la BâG.



**Figure IV-1.** Photo d'une Boîte à Gants (BâG) en dépression par rapport à l'extérieur. (1) BâG en Inox où est implantée la source de l'ICPMS. (2) BâG en PVC dédiée à la préparation des échantillons.

Pour limiter la production de déchets technologiques ainsi que les opérations de maintenance, l'introduction en BâG impose de devoir concevoir ou modifier l'instrumentation pour idéalement déporter hors de la BâG les éléments électroniques et assurer la robustesse des éléments laissés à l'intérieur. Les modules introduits en BâG doivent être le plus compact possible et leur utilisation doit pouvoir se faire en accord avec la position des ronds de gants. Enfin, la manipulation avec des gants épais réduit la sensibilité (sensation de toucher) et la prise en main des éléments en boîte. Il est donc nécessaire de limiter les manipulations de petits éléments. Dans la suite de cette partie, les solutions mises en place pour répondre aux difficultés posées par le travail en BâG sur l'instrumentation d'électrophorèse capillaire sont présentées.

Pour répondre aux exigences du travail en BâG, le système d'électrophorèse doit donc être conçu afin d'externaliser le plus possible les modules électroniques, d'encombrer le moins possible la BâG et de pouvoir être facilement manipulable dans l'enceinte. Ce système doit être composé de 4 éléments principaux :

- ➔ Un générateur de courant qui devra être localisé en dehors de la BâG
- ➔ Un module externalisé de gestion des fluides et des pressions
- ➔ Un module d'introduction de l'échantillon et des électrolytes dans le capillaire.
- ➔ Un ou plusieurs détecteurs dont l'ICPMS dédié à la mesure de rapports isotopiques

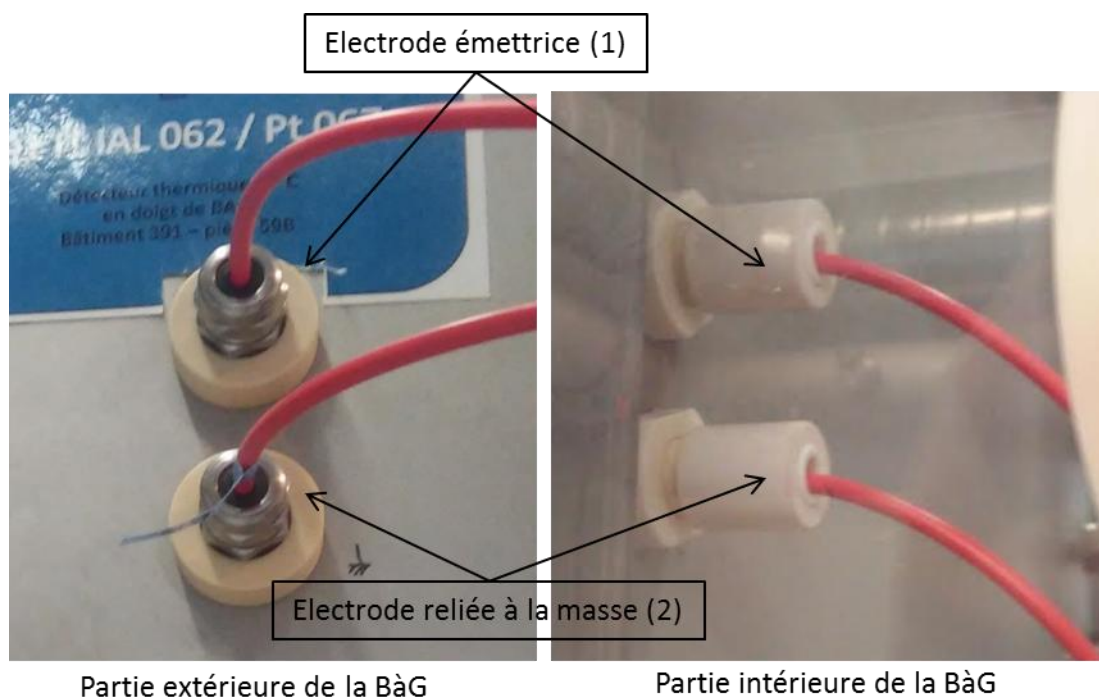
#### **IV.2.1.1. Alimentation électrique**

La réalisation de séparation par électrophorèse capillaire (EC) nécessite l'application d'une différence de potentiel aux bornes du capillaire de séparation. Afin de limiter au maximum la présence d'électronique en BâG, un générateur de haute tension (Spellman, Bochum, Allemagne) dont la façade est présentée sur la Figure IV-2 a été installé à l'extérieur de la BâG. Le courant électrique est introduit dans la boîte via deux câbles électriques correspondant à l'électrode émettrice et à l'électrode reliée à la masse. Des traversées étanches ont été installées sur la BâG pour le passage de ces deux électrodes et ces traversées sont présentées sur la Figure IV-3.



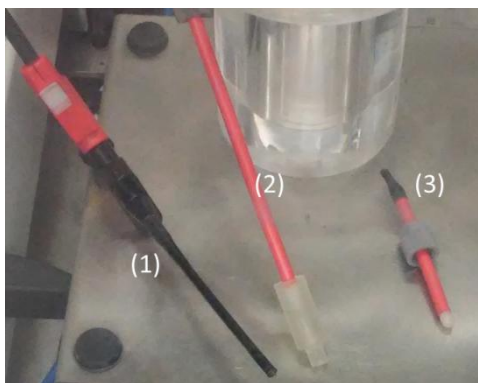
**Figure IV-2.** Photo du générateur électrique installé à l'extérieur de la BâG.

A l'intérieur de la BâG, l'extrémité du câble relié à la masse est connectée à une pince crocodile rétractable afin de sécuriser le montage tout en permettant la connexion avec le système de nébulisation en sortie de capillaire qui sera détaillé par la suite. Le câble de l'électrode émettrice est dénudé à son extrémité et soudé à un tube de platine. Un bouchon fabriqué en impression 3D est disposé en bout de l'électrode émettrice lorsque que cette dernière n'est pas utilisée afin de la sécuriser contre tout risque de court-circuit. La Figure IV-4 présente les deux électrodes (1) et (2) installées en BâG.



**Figure IV-3.** Passages étanches des câbles des électrodes dans la BâG.

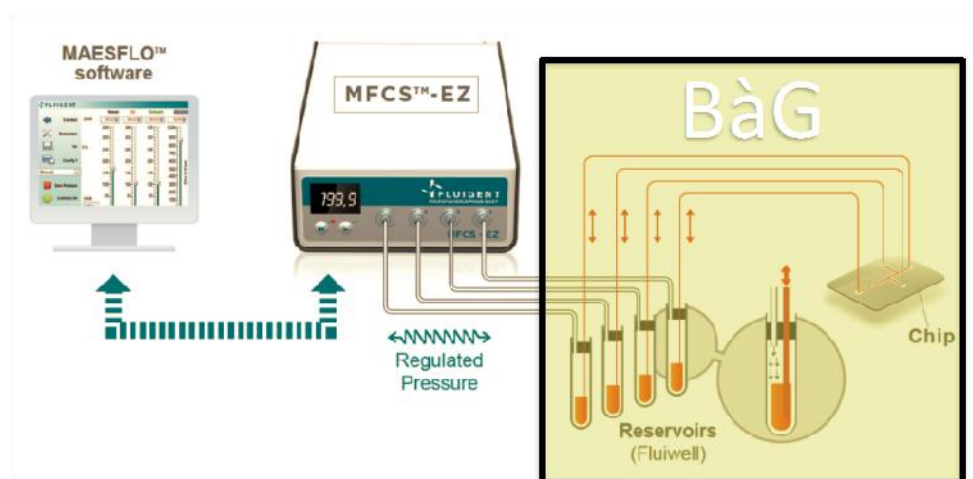
Le générateur électrique installé est paramétrable en tension (entre 0 et +30 kV) ou en intensité (entre 0 et + 330  $\mu$ A). La tension et le courant délivrés par le générateur doivent être réglés manuellement. Le démarrage du générateur s'effectue aussi manuellement directement au niveau de sa façade.



**Figure IV-4.** Photo des extrémités des deux électrodes du montage (1) pince crocodile de l'électrode reliée à la masse, (2) électrode émettrice et son cache (bouchon) et (3) bouchon de l'entrée n°3 du système d'EC.

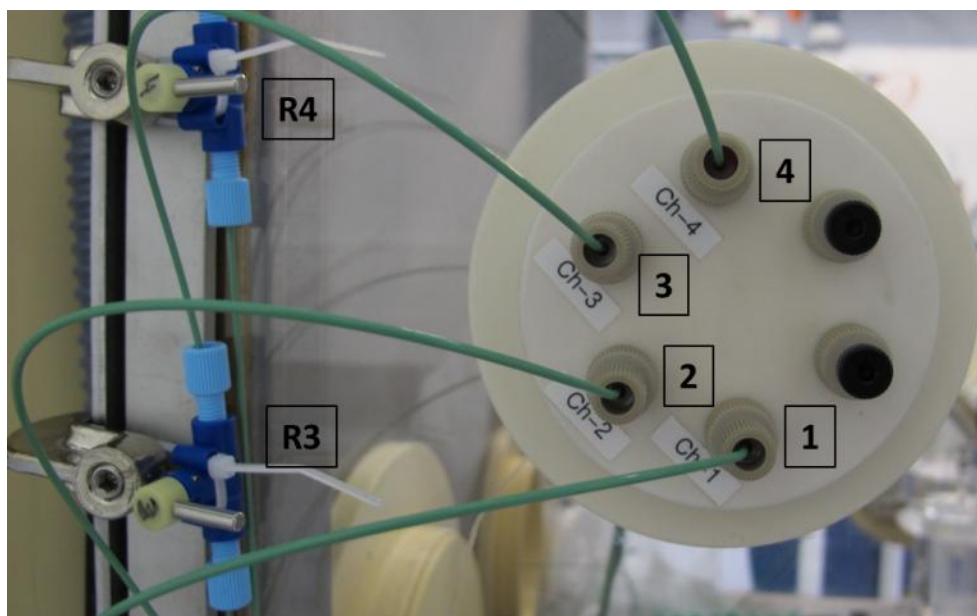
#### IV.2.1.2. Gestion des fluides et des pressions

Un deuxième point critique dans la mise en place du montage est la gestion des fluides. Il faut donc envisager un module fiable qui puisse être installé en dehors de la boîte et en mesure de gérer les déplacements de fluides dans le capillaire. Le système choisi pour cela est un système de gestion de pression commercialisé par la société Fluigent appelé Maesflow Controller (MFC). Il permet de pressuriser par de l'air comprimé des tubes contenant des fluides. La mise sous pression de ces tubes permet l'injection des fluides dans le système d'EC développé par la suite. Le MFC est un système très utilisé en microfluidique pour l'injection des fluides dans des microsystèmes. La Figure IV-5 schématise le fonctionnement général du MFC pour la gestion des fluides.



**Figure IV-5.** Schéma de fonctionnement du Maesflow Controller de Fluigent installé en extérieur de la BâG et permettant la pressurisation de tube contenu dans la BâG (Schéma Fluigent).

Comme l'illustre le schéma de la Figure IV-5, le MFC utilisé comporte quatre voies de mise sous pression indépendantes, deux pouvant délivrer jusqu'à 1 bar (entrée n°1 et n°2) et deux autres pouvant délivrer jusqu'à 7 bars (entrée n°3 et n°4). Ces voies permettent d'appliquer rapidement des pressions stables. Dans le cadre de notre application, le système d'EC et les tubes de solutions sont entreposés et manipulés à l'intérieur de la BâG. Il a donc été nécessaire de prévoir un système de traversées étanches pour permettre de connecter le MFC au système d'EC et aux autres éléments en BâG nécessitant une mise sous pression.



**Figure IV-6.** Photo du passage des voies de mise sous pression et des robinets connectés aux entrées d'air comprimé. 1, 2, 3 et 4 représentent les 4 voies de passage des tubes de mise sous pression. R4 et R3 représentent les robinets des voies 4 et 3 mis en place pour couper le passage de l'air lorsqu'aucune pression n'est appliquée.

Les voies du MFC ne véhiculent que de l'air et n'appliquent que des pressions positives donc toujours en direction de la boîte et non vers l'extérieur. Cependant afin d'éviter tout risque, chaque entrée a été équipée d'un robinet permettant de couper le passage de l'air entre le MFC et la BâG lorsqu'aucune pression n'est appliquée. Le passage et les robinets installés sur la BâG sont présentés sur la Figure IV-6.

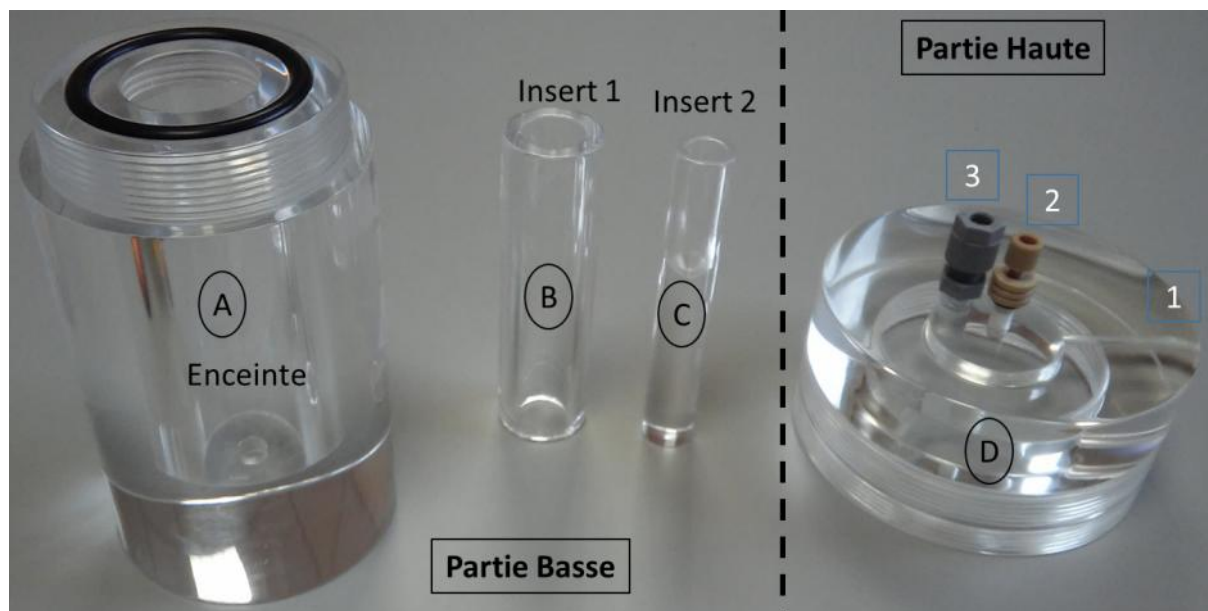
Une des voies de mise sous pression du système Fluigent est aussi utilisée pour injecter le liquide de compensation nécessaire au fonctionnement du nébuliseur MiraMist CE.



En plus de pouvoir être entièrement piloté par ordinateur, le MFC présente l'avantage de délivrer des pressions très stables. Des comparaisons ont été réalisées avec des systèmes d'injections des fluides de type pousse-seringues et ont démontré de meilleures stabilités obtenues avec le système MFC.

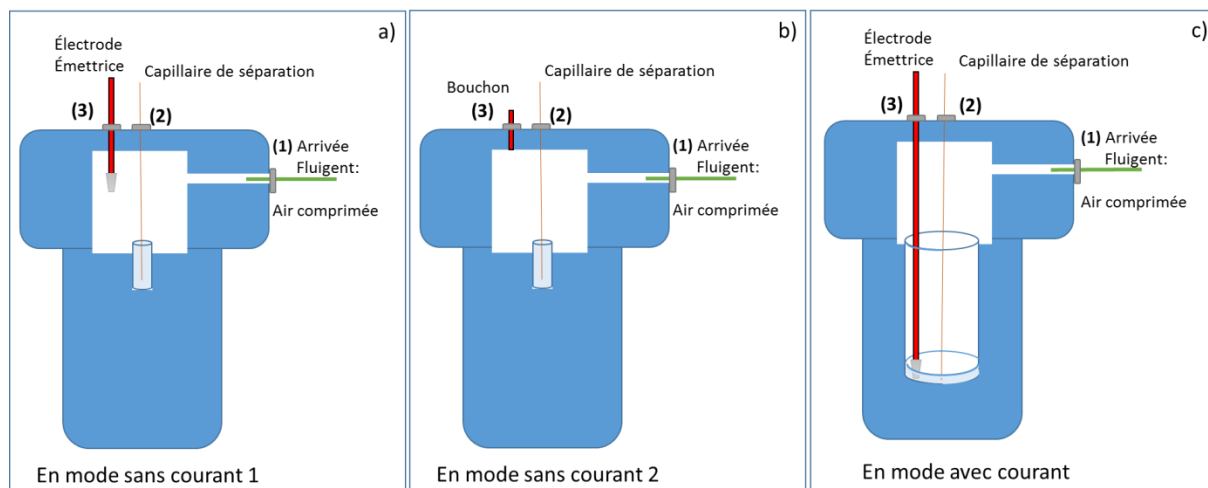
#### **IV.2.1.3. Module d'électrophorèse capillaire (système d'EC)**

Le module d'EC est l'élément central dans la mise en place du montage. Il doit être installé à l'intérieur de la BâG. Il doit permettre d'introduire les fluides (solutions de rinçage, échantillons et électrolytes) dans le capillaire de séparation. Il doit aussi permettre d'assurer la circulation du courant dans le capillaire en toute sécurité et être facilement manipulable en BâG et de taille réduite. Pour cela, un module, appelé ici système d'EC a été conçu et les plans ont été transmis à la société Technochimie pour fabrication. Le système a été fabriqué en PVC afin de constituer une première protection contre les radiations. Il ne contient aucune pièce métallique ce qui permet d'éliminer les risques de corrosion du module et d'électrisation au contact de l'enceinte. Des photos du système d'EC conçu sont présentées sur la Figure IV-7. A gauche de la photo, se trouve la partie basse de l'enceinte de forme cylindrique qui peut accueillir des tubes de différentes tailles contenant les solutions introduites dans le capillaire. Cela a été réalisé en concevant un espace central pouvant accueillir des tubes de 50 mL ainsi que deux inserts permettant de réduire l'espace central afin que de plus petits tubes (15 mL, 2 mL ou 0,5 mL) puissent être introduits dans le module. A droite se trouve la partie haute où sont disposés trois points d'entrée/sortie qui sont détaillés par la suite. La partie haute et la partie basse du module s'imbriquent grâce à un système de pas de vis. Un joint entre les deux éléments permet d'assurer l'étanchéité du système.



**Figure IV-7.** Photo du système d'EC avec les deux inserts disponibles permettant d'adapter l'enceinte pour qu'elle puisse accueillir différentes tailles de tube.

La partie haute qui sera vissée sur l'enceinte cylindrique possède 3 points d'entrée/sortie qui sont identifiés sur la Figure IV-7 et la Figure IV-8. Le point 1 correspond à la connexion entre le système d'EC et le MFC. Il permet de pressuriser le système lorsqu'il est visé hermétiquement. Le point 2 représente le point d'entrée du capillaire de séparation et le point 3 correspond au point d'entrée du câble du générateur servant d'électrode émettrice. Le principe du module et les différentes configurations possibles sont présentés sur la Figure IV-8. Il peut fonctionner suivant deux modes d'utilisation : avec et sans courant. La Figure IV-8 a) et b) représente la configuration lorsque le système est utilisé sans courant. Pour ce mode de fonctionnement, deux configurations ont été testées vis-à-vis du câble de l'électrode. Dans un premier temps il a été maintenu sur la partie haute et simplement remonté au-dessus de la partie basse comme l'illustre la Figure IV-8 a). Dans un second temps, le câble a été retiré et équipé de son cache comme l'illustre la Figure IV-4 (2). Pour permettre de conserver l'étanchéité du module, un bouchon est alors placé au niveau du point d'entrée 3 comme illustré sur la Figure IV-4 (3) et la Figure IV-8 b). Le système d'EC est utilisé sans courant pour les phases de rinçage et remplissage. Au cours de ces phases les inserts présentés sur la Figure IV-7 permettent une grande liberté d'utilisation et d'adaptation des volumes. Les flacons de 2 mL seront principalement utilisés afin de minimiser les quantités de liquides manipulés.



**Figure IV-8.** Schéma de fonctionnement du module d'EC, a) et b) pour le rinçage et remplissage du capillaire et c) pour l'application de la différence de potentiel en mode séparation.

La deuxième configuration utilisée avec courant permet de réaliser les séparations par EC. La disposition du système d'EC pour cette configuration est présentée sur la Figure IV-8 c). Pour ce mode de fonctionnement, le câble de l'électrode émettrice est inséré dans le système via le point d'entrée 3 et un flacon de 50 mL à large entrée disposant d'un fond conique est utilisé afin de faciliter l'introduction conjointe du capillaire et de l'électrode dans le tube. Il permet aussi de guider l'électrode et l'entrée du capillaire (point d'entrée 2) au plus près l'un de l'autre par simple ajustement de leur hauteur une fois l'enceinte refermée. Le fond conique permet également de limiter le volume de liquide utilisé dans le système au cours des séparations (entre 0,5 et 5 mL). Au cours de la séparation il est aussi possible d'appliquer une suppression via l'arrivée (1).

#### IV.2.1.4. Systèmes de détection

##### IV.2.1.4.1. Détecteur conductimétrique

Un détecteur conductimétrique sans contact TraceDec (Innovative Sensor Technologies GmbH, Straddhof, Autriche) a été utilisé au cours des développements en complément de l'ICPMS pour déterminer les temps d'injection et de rinçage. Il a permis de mesurer les débits correspondant aux pressions d'utilisation sans avoir à injecter d'échantillon (mais en injectant de l'eau puis l'électrolyte). La vitesse de remplissage pour une pression donnée est déterminée en utilisant le détecteur conductimétrique placé autour du capillaire suivant le même protocole que celui décrit dans le chapitre 2.

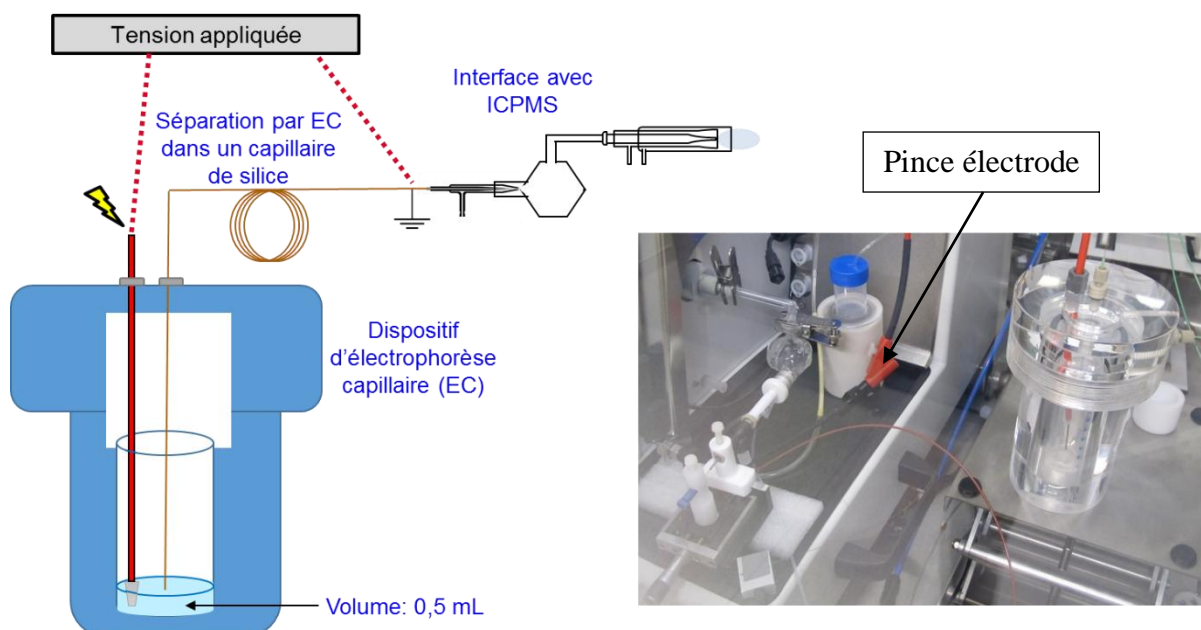
La vitesse d'écoulement en fonction de la pression est définie en fonction du temps de détection du front d'injection, de la position du capteur conductimétrique et de la pression appliquée. Les pressions et temps de rinçage sont déterminés afin de faire passer dans le capillaire l'équivalent d'au moins trois fois son volume pour chaque solution.

#### **IV.2.1.4.2. Détecteur ICPMS et conditions de couplage**

L'ICPMS utilisé ici est un ICPMS quadripolaire, Xseries 2 (Thermo Scientific, Allemagne), qui a été adapté afin de pouvoir intégrer la source d'ionisation de l'instrument dans la BâG. Le module d'EC a été placé à proximité du système d'introduction sur une plateforme ajustable en hauteur afin de maintenir les deux extrémités du capillaire à la même hauteur. Comme l'illustre la Figure IV-10 le nébuliseur est également posé sur une plateforme ajustable en hauteur afin d'assurer son alignement avec l'orifice d'entrée de la torche.

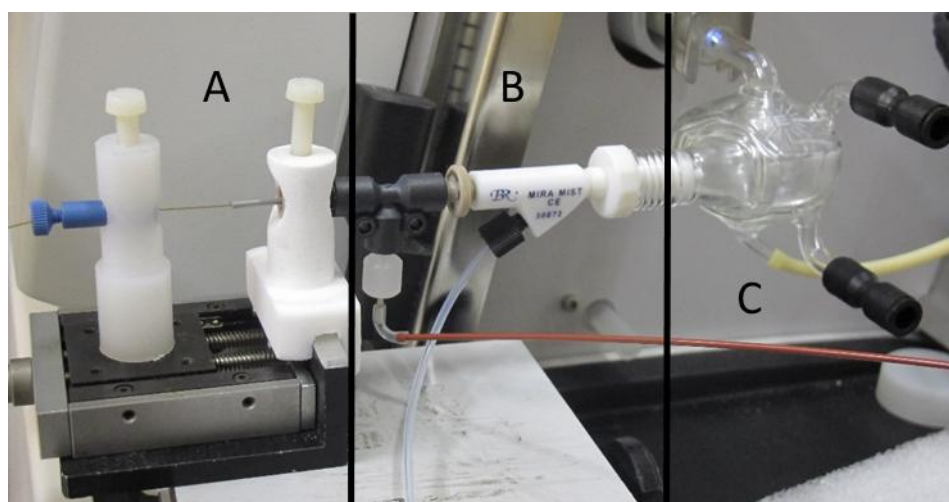
La Figure IV-9 présente une photo du montage en cours d'utilisation en BâG en mode séparation ainsi qu'un schéma de l'installation. L'interface de couplage utilisée est la même que celle mise en place et décrite dans le chapitre 2 et est présentée sur la Figure IV-10. Une chambre de nébulisation cyclonique de faible volume (20 mL) et un nébuliseur MiraMist CE (Burgener, Etats-Unis) dédié au couplage EC-ICPMS, ont été utilisés. L'utilisation d'une plateforme micrométrique permet de positionner de façon optimale l'extrémité du capillaire au sein du nébuliseur (à 2 mm de la sortie du nébuliseur). Cela permet aussi de s'assurer que la sensibilité obtenue ne soit pas impactée par le positionnement du capillaire. La Figure IV-10 présente une photographie de l'interface de couplage utilisée dans ce chapitre.

Comme l'illustre la Figure IV-9, le circuit électrique est fermé au niveau du nébuliseur via le branchement du T du nébuliseur permettant la mise à la masse du système. Les capillaires utilisés sont en silice vierge recouverte d'une gaine de polyamide de diamètre interne de 50  $\mu\text{m}$  et d'une longueur de 95 cm.



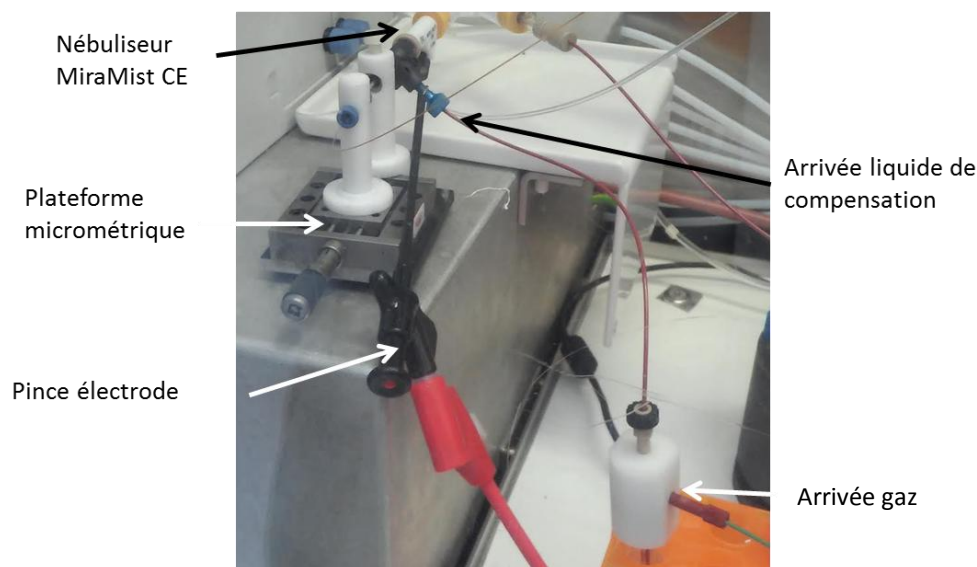
**Figure IV-9.** Schéma et photo du module EC et de l'interface avec l'ICPMS en mode séparation.

Sur la photo de la Figure IV-9, sont également visibles la pince noire et rouge permettant de faire le lien jusqu'à la masse du générateur, le nébuliseur et sa plateforme micrométrique ainsi que le module d'EC en cours d'utilisation en mode séparation avec l'électrode émettrice présente au sein du module.



**Figure IV-10.** Photo de l'interface utilisée pour le couplage entre l'électrophorèse capillaire et l'ICPMS. A) plateforme micrométrique permettant le positionnement précis du capillaire, B) nébuliseur Mira Mist CE, C) chambre de nébulisation cyclonique de faible volume (20 mL).

Le module MFC permet aussi de contrôler le débit du liquide de compensation au niveau du nébuliseur. Pour cela, une des voies de mise sous pression est connectée à un tube de 15 mL remplis d'électrolyte de séparation et une pression de 100 mbar est appliquée comme l'illustre la Figure IV-11. Les conditions optimales concernant l'arrivée du liquide de compensation ont été déterminées avec un capillaire en PEEK de 125  $\mu\text{m}$  de diamètre et 50 cm de longueur entre le tube de liquide et le T du nébuliseur.



**Figure IV-11.** Photo de l'interface EC-ICPMS avec alimentation du liquide de compensation via l'utilisation du MFC.

## IV.2.2. Electrolytes et échantillons

### IV.2.2.1. Electrolytes

Pour les séparations avec préconcentration, l'électrolyte de séparation (BGE+) utilisé est une solution d'acide acétique  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  et de nitrate d'ammonium  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ajustée à pH 3 avec une solution d'ammoniaque. Pour les séparations sans préconcentration, l'électrolyte de support (BGE) utilisé est une solution d'acide acétique  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  ajustée à pH 3 avec une solution d'ammoniaque. L'acide acétique, le nitrate d'ammonium, le chlorure d'ammonium et l'ammoniaque entrant dans la composition des électrolytes et l'acide perchlorique utilisé comme oxydant ont été obtenus auprès de Sigma Aldrich (Isle d'Abeau, France). Pour cette étude, avant et entre chaque séparation, les capillaires ont été rincés selon le protocole suivant : eau MilliQ, acide nitrique 2%, eau MilliQ, soude  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , eau MilliQ et électrolyte de support. Le protocole permet un retour à la ligne de base des signaux mesurés en ICPMS-Q pour tous les éléments d'intérêts. Les solutions de rinçage sont renouvelées quotidiennement.

#### **IV.2.2.2. Echantillons**

Pour chaque solution d'échantillon préparée les lanthanides et l'U ont été obtenus à partir de solution SPEX CertiPrep à 1000 ppm dans l'acide nitrique 2 %. Une solution de Pu à une concentration de 38 ppm contenant majoritairement du  $^{242}\text{Pu}$  (98%) et d'autres isotopes du Pu et du  $^{241}\text{Am}$  (provenant de la décroissance du  $^{241}\text{Pu}$ ) en solution dans de l'acide nitrique 2 % a été utilisée pour la préparation des différents échantillons. Après mélange des solutions dans les proportions recherchées, le mélange a été porté à sec et repris dans l'électrolyte prévu pour l'échantillon dans un volume adapté aux concentrations recherchées.

### **IV.3. Résultats et discussions**

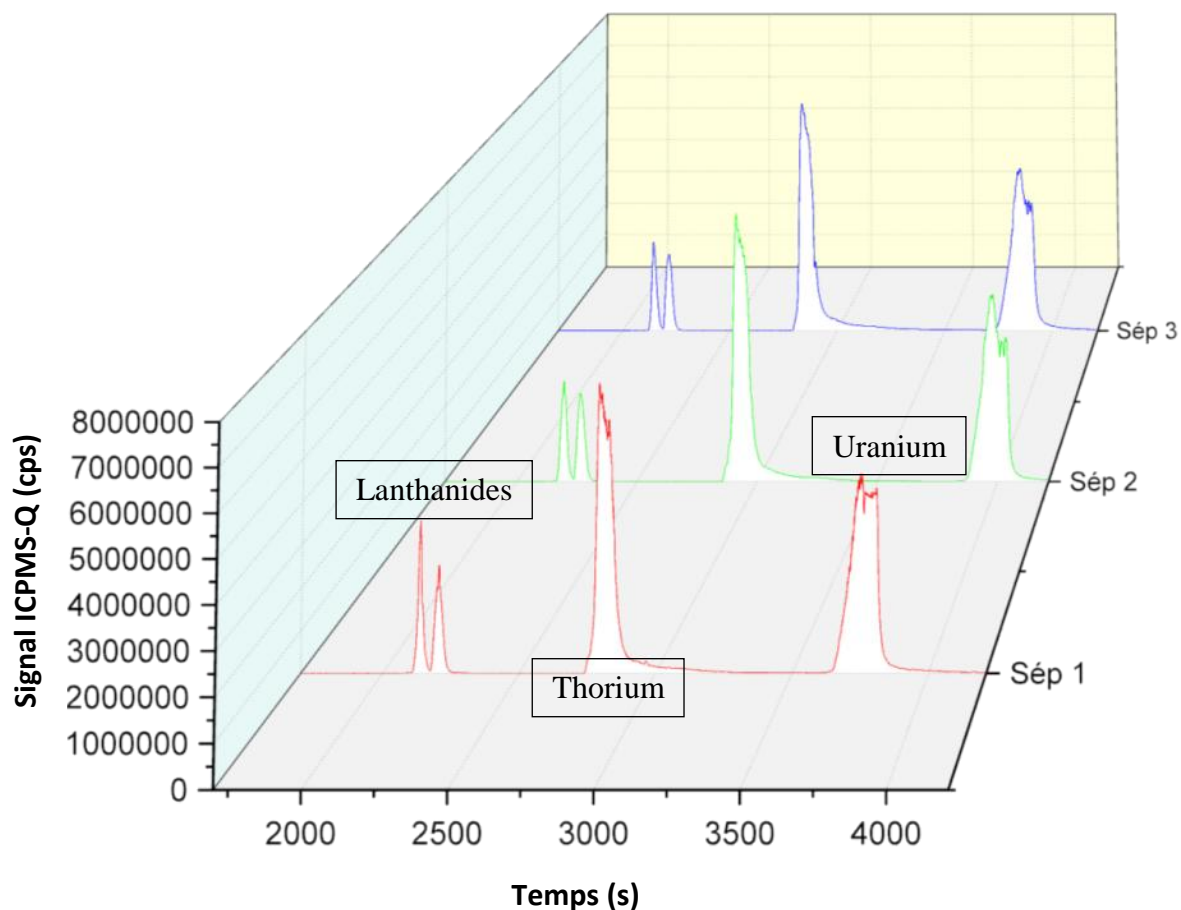
#### **IV.3.1. Validation du montage expérimental d'électrophorèse en BâG**

Afin de valider le montage et de s'assurer de la fiabilité de l'installation nous avons d'abord réalisé la séparation développée pour U-Th-Ln avec le système d'EC installé sur une BâG en cours de réalisation et devant prochainement être mise en activité (fermée définitivement).

La campagne de validation du montage a consisté à réaliser la séparation U-Th-Ln mise en place dans le chapitre III avec un électrolyte de séparation de  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide acétique et  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrate d'ammonium ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque. La séparation a été réalisée avec le système d'EC installé en BâG sur trois campagnes analytiques. Dans chacune, la séparation a été effectuée consécutivement à trois reprises et entre chaque session analytique le système d'EC ainsi que son interface avec l'ICPMS ont été démontés et remontés afin de s'assurer de la robustesse du montage. Toutes les manipulations ainsi que les étapes de montage/démontage ont été réalisées dans des conditions identiques à celles rencontrées pour une BâG active. Pour ces tests du montage en BâG des solutions échantillons contenant de l'U du Th du La et du Lu ont été préparées avec des concentrations respectives de 10, 10, 2 et 2 ppm. Les solutions d'électrolytes ainsi que les solutions échantillons ont été renouvelées chaque jour d'analyse.

Lors de la première session d'analyse (J(0)), la séparation a été réalisée trois fois avec pour chacune l'obtention de temps de migration similaires (Figure IV-12). Afin de comparer les reproductibilités, les aires des pics ont été mesurées pour chaque électrophérogramme. Pour cette première session, la reproductibilité des aires obtenues pour les pics de chaque élément est inférieure à 20%. Le Tableau IV-1 (a) résume les résultats obtenus pour cette

première session en termes de temps de migration et d'écart-type sur les mesures d'aire de pic. Seule une répétabilité du signal de moins de 5% est jugée suffisante pour la suite des développements afin de se rapprocher le plus possible des reproductibilités calculées lors d'injections réalisées avec un système d'EC commercial (entre 1 et 3 %).

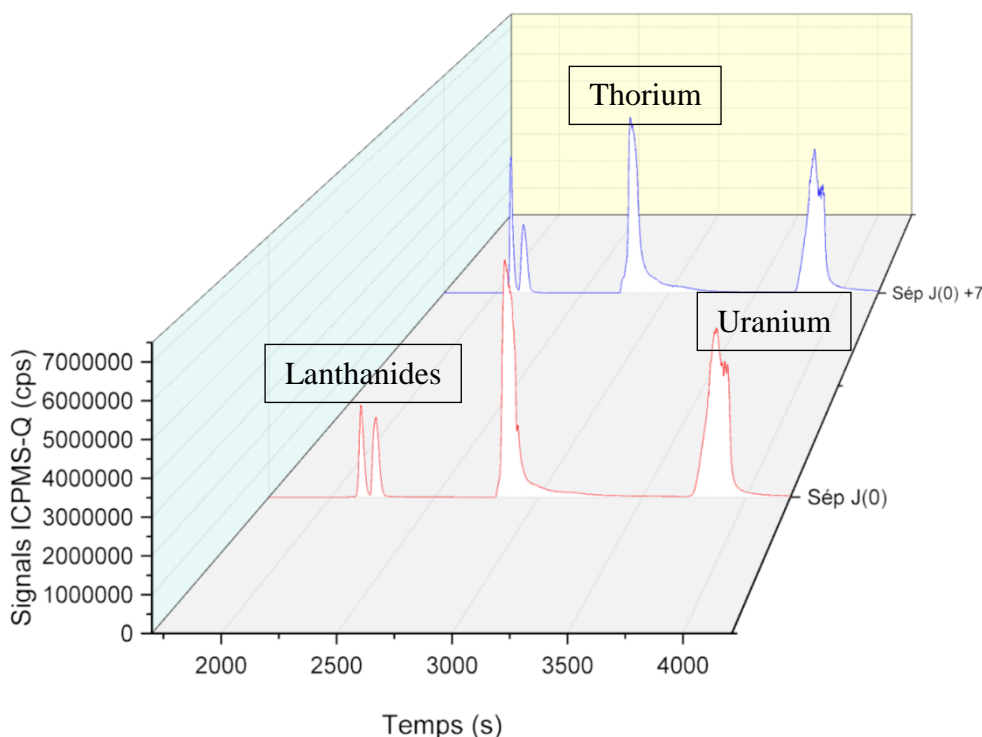


**Figure IV-12.** Electrophérogrammes des séparations en préconcentration du La, Lu, Th et de l'U obtenus au cours de la première campagne analytique avec un échantillon U/Th/La/Lu de concentrations - 10/10/2/2 ppm, un électrolyte de  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide acétique et  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrate d'ammonium ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque et sans ajout de pression au cours des séparations.

Pour cette session, les écarts de mesures observés, de l'ordre de 15%, provient de la phase d'injection. Il est possible que lors de cette session l'efficacité de la pressurisation du système ait varié entre deux analyses. Ainsi, pour une même pression appliquée avec le module MFC, la pression au sein du système d'EC ne serait pas exactement la même. La source de ces instabilités a été identifiée comme provenant du câble de l'électrode émettrice à l'origine d'une fuite entre le câble et sa gaine isolante (Figure IV-8 (a)).



Lors de la deuxième session analytique (J(0)+7) et afin de corriger les problèmes lors de la campagne précédente, le câble a été retiré pour le mode sans courant et remplacé par un bouchon (Figure IV-8 b)). A l'image de la session précédente, les trois séparations effectuées ont permis d'obtenir des temps de migration similaires pour chaque élément. De plus, les temps de migration et profils de migration obtenus au cours de cette session sont aussi similaires à ceux obtenus au cours de la première session. Comme illustré à la Figure IV-13 qui présente deux séparations, une obtenue pour cette session et l'autre obtenue lors de la session précédente (sép 3 de la Figure IV-12).



**Figure IV-13.** Electrophérogrammes des séparations en préconcentration du La, Lu, Th et de l'U obtenus au cours de la première session analytique (Sép J(0)) et de la deuxième session analytique (Sép J((0)+7) avec un échantillon U/Th/La/Lu de concentrations - 10/10/2/2 ppm, un électrolyte de 0,25 mol.L<sup>-1</sup> d'acide acétique et 0,10 mol.L<sup>-1</sup> de nitrate d'ammonium ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque et sans ajout de pression au cours des séparations.

Le Tableau IV-1 (b) résume les résultats obtenus pour cette deuxième session en termes de temps de migration et de reproductibilité des mesures de l'aire des pics. La reproductibilité des aires obtenues pour les pics de chaque élément est meilleure que celle obtenue pour la session précédente (entre 3 et 10%) mais reste insuffisante par rapport au critère de validation fixé à 5%. Une troisième session analytique a donc été effectuée.

Lors de cette troisième session analytique (J(0)+14), en plus de l'utilisation d'un bouchon lors des phases d'injection, ces dernières ont été automatisés via l'écriture d'un script sous une interface logiciel en Labview afin de réduire les variations de temps

d'injection. En effet, cela permet de gérer précisément la pression appliquée dans le système et le temps d'application de cette pression. Cette dernière optimisation du protocole a permis d'améliorer la répétabilité des mesures obtenues sur une même journée et d'obtenir ainsi des écart-type des aires de pics de l'ordre de 3-4 % comme illustré dans le Tableau IV-1 (c). Une reproductibilité de l'ordre de 5% compte tenu du système développé et de ses conditions d'utilisation est donc tout à fait satisfaisante.

**Tableau IV-1.** Résumé des résultats obtenus lors des tests du montage EC-ICPMS en BâG (avant fermeture définitive de la BâG)

<b>a) J(0)</b>				
	<sup>139</sup> La	<sup>175</sup> Lu	<sup>232</sup> Th	<sup>238</sup> U
Temps d'élution (min)	35± 1	36± 1	46± 1	65± 2
Ecart type (%) de la moyenne des aires de pics (n=3)	16	15	14	17
<b>b) J(0)+7</b>				
	<sup>139</sup> La	<sup>175</sup> Lu	<sup>232</sup> Th	<sup>238</sup> U
Temps d'élution (min)	36± 1	37± 1	47± 1	65± 1
Ecart type (%) de la moyenne des aires de pics (n=3)	8	10	9	3
<b>c) J(0)+14</b>				
	<sup>139</sup> La	<sup>175</sup> Lu	<sup>232</sup> Th	<sup>238</sup> U
Temps d'élution (min)	35± 1	36± 1	45± 1	64± 1
Ecart type (%) de la moyenne des aires de pics (n=3)	3	3	3	4

Les temps de migration et les profils de séparation obtenus au cours de cette troisième session sont similaires avec ceux obtenus pour les deux sessions précédentes. Cela confirme la reproductibilité de la séparation effectuée avec le système d'EC et la fiabilité de ce dernier.

#### Conclusion sur les tests de validation

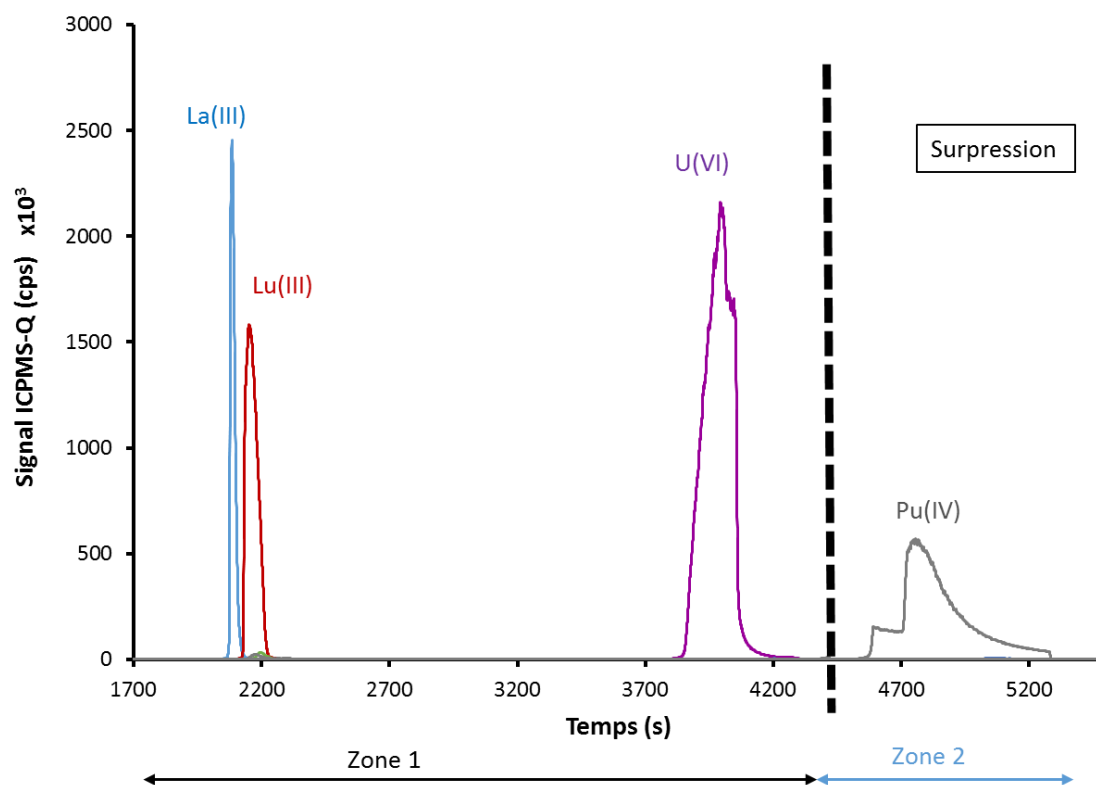
La campagne de validation de l'installation d'EC en BâG a été menée afin de s'assurer que le montage était fiable et permettait d'obtenir des résultats reproductibles dans les conditions réelles d'utilisation en BâG. La fiabilité du montage a pu être confirmée sur plusieurs semaines d'utilisation, les éléments en BâG ont pu être démontés et remontés sans rencontrer de problème. Le temps de montage de l'ensemble du système est de une à deux heures. Les séparations obtenues sur les différents jours d'analyse ont démontré une reproductibilité satisfaisante en termes de temps de migration (pas de décalage de plus de quelques minutes sur une heure de séparation) et de profil de séparation. Enfin, après des optimisations de l'utilisation/manipulation du système d'EC et des modules associés, il a été

possible d'obtenir des reproductibilités de mesures satisfaisantes (écart type inférieur à 5%). La fiabilité du montage, la reproductibilité de la séparation et des mesures ayant été démontrées, la BâG a pu être fermée afin de pouvoir introduire le plutonium dans l'échantillon et d'effectuer la séparation. Dans la suite de l'étude, nous allons donc remplacer le thorium (Th) par le plutonium (Pu) dans la solution d'échantillon et appliquer/reproduire dans un premier temps les conditions optimisées pour la séparation U-Th-Lanthanides.

### **IV.3.2. Transposition de la séparation pour U-Pu**

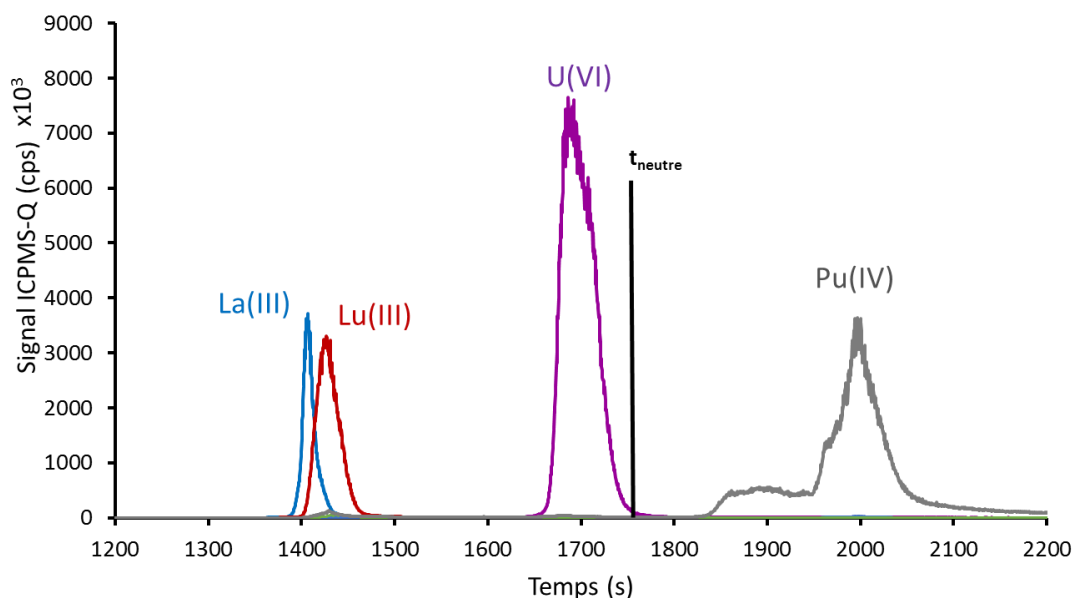
#### **IV.3.2.1. Résultats en transposition directe du protocole U-Th**

Pour ces tests de transposition de la séparation U-Th-Ln à la séparation U-Pu-Ln, le Pu utilisé provient d'un échantillon de  $^{242}\text{Pu}$  en solution dans de l'acide nitrique 2%. Dans ces conditions, nous avons considéré que le Pu se trouve sous son degré d'oxydation IV ce qui correspond au degré d'oxydation du Th en solution, même si d'autres degrés d'oxydations peuvent être aussi présents. La Figure IV-14 présente l'électrophérogramme obtenu pour le premier test de séparation des lanthanides du Pu et de l'U dans un électrolyte de séparation de  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide acétique et de  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrate d'ammonium ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque. Dans les conditions d'une transposition directe de Th par Pu avec application des conditions de séparation correspondant au mode avec préconcentration in situ, les temps de migration des lanthanides ainsi que de U correspondent à ceux obtenus avec un mélange U-Th-lanthanides comme l'illustre la Figure IV-14. Cela signifie que le Pu n'a pas d'influence sur les conditions de migration des lanthanides et de l'U. Concernant le Pu, comme le montre l'électrophérogramme de la Figure IV-14 aucun pic de Pu n'est détecté avant la migration de l'U. À l'issue de la migration de U (à  $t = 4450 \text{ s}$ ), le champ électrique a été stoppé et une surpression a été appliquée à l'entrée du capillaire pour forcer la migration du contenu du capillaire afin de permettre une détection par ICPMS (zone 2 Figure IV-14). La détection du Pu dans ces conditions indique que, dans les conditions de chimie en solution de la séparation, le Pu(IV) ne se comporte pas comme le Th(IV) et sa mobilité électrophorétique négative est inférieure à celle de l'U comme les résultats obtenus par Kuczewski le suggéraient [1].



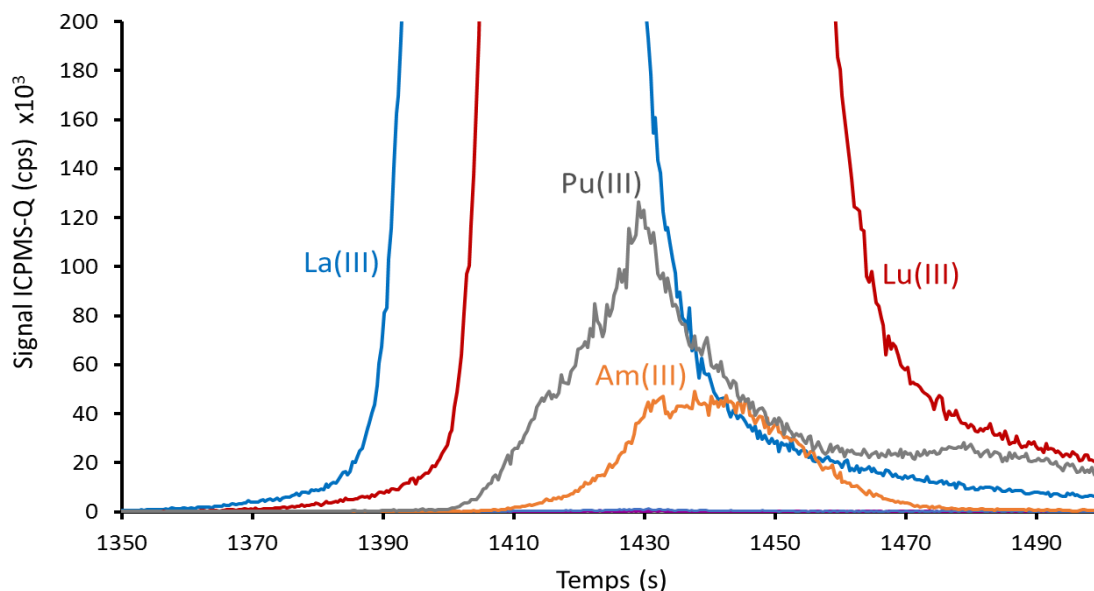
**Figure IV-14.** Zone 1, Electrophérogramme de la séparation par en préconcentration du La (en bleu), Lu (en rouge), U (en violet) et Pu (en gris) obtenu avec un échantillon U/Pu/La/Lu de concentrations - 10/10/2/2 ppm, un électrolyte de  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide acétique et  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrate d'ammonium ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque et sans ajouter de pression au cours de la séparation. Le trait correspond à un arrêt de la séparation et la Zone 2 à l'ajout d'une surpression dans le système d'EC.

Afin de vérifier cette hypothèse, l'analyse de l'échantillon a été répétée en appliquant, en addition du champ électrique, une surpression (100 mbar) dès le début de la séparation dans le module d'EC destinée à forcer la migration du Pu. La Figure IV-15 présente l'électrophérogramme obtenu pour cette séparation.



**Figure IV-15.** Electrophérogramme de la séparation par électrophorèse capillaire en préconcentration du La (en bleu), Lu (en rouge), U (en violet) et Pu (en gris) obtenue avec un échantillon U/Pu/La/Lu de concentrations - 10/10/2/2 ppm, un électrolyte de  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide acétique et  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrate d'ammonium ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque et en ajoutant une surpression de 150 mbar au début de la séparation.  $t_{\text{neutre}}$  : temps de migration des espèces non chargées.

Les résultats obtenus avec ce deuxième test confirment les observations faites avec la première séparation. Le Pu(IV) élué après l'U et après le marqueur neutre. Cela implique une différence de complexation avec l'acétate entre le Th(IV) et le Pu(IV). Cette observation est conforme avec la théorie de l'acidité des actinides, le Pu(IV) présente un rayon hydrodynamique plus faible que le Th(IV) et donc une acidité plus marquée. Il interagit donc plus fortement avec les complexants et sa mobilité électrophorétique apparente sera plus réduite que celle du Th. Le Pu(IV) en solution ne peut donc pas être considéré dans nos conditions de séparation comme un analogue chimique du Th(IV) car il semble avoir une plus forte interaction avec les ions acétates. La forme de migration du pic de Pu(IV) présente en plus de son sommet majoritaire deux épaulements supplémentaires vers 1850 et 1950 secondes ce qui suggère que le Pu se présente sous plusieurs formes stables en solution. A pH 3, la présence de formes hydrolysés  $\text{Pu}(\text{OH})_x^{(4-x)+}$  n'est pas à exclure de même que la présence d'autres états rédox dans la mesure ou aucun cycle rédox n'a été réalisé avant l'analyse de l'échantillon. Cela est aussi confirmé par la Figure IV-16 qui correspond à un agrandissement de l'électrophérogramme de la Figure IV-15, entre 1300 et 1500 s, un deuxième pic de Pu moins intense est observé sur la figure avec un temps de migration égal à celui du Lu(III) et donc une mobilité électrophorétique identique entre cette forme de Pu et le Lu (III).



**Figure IV-16.** Agrandissement sur la zone de migration des lanthanides sur l'électrophérogramme de la Figure IV-15. Détection de Pu(III) (en gris) et d'Am(III) (en orange), co-migration de Pu(III) et Am(III) avec les lanthanides.

Ce deuxième pic de Pu correspond très probablement à la migration du degré d'oxydation III du Pu. Cette hypothèse est confirmée par les résultats obtenus par Kuzweski et al. en 2003 [1] et plus récemment par Graser et al. [2] qui ont mis en évidence la bonne analogie chimique entre les lanthanides (III) et le Pu(III) vis-à-vis de leur comportement électrophorétique dans l'acide acétique. De plus, ils ont démontré que Pu(III) était la forme oxydée du Pu ayant la plus grande mobilité électrophorétique dans l'acide acétique. Enfin, la Figure IV-16 montre aussi la co-migration du Lu(III) et du Pu(III) avec l'Am(III). Le résultat permet de mettre en évidence le fait que, sous son degré d'oxydation III, le Pu ne pourra pas être séparé de l'Am qui présente des interférences isobariques avec lui. La solution de réduire le Pu sous son degré III pour le séparer de l'U(VI) n'est donc pas envisageable.

D'après les résultats des premiers tests réalisés, l'application directe des conditions optimisées pour la séparation de l'U, du Th et de la famille des lanthanides à la séparation de l'U, du Pu et de la famille des lanthanides ne permet pas d'obtenir la séparation U/Pu/Lns dans des conditions compatibles avec des mesures isotopiques. Le Pu sous son degré d'oxydation IV est facilement sujet à la formation d'espèces polymériques et/ou de colloïdes [1, 3] ce qui va impacter la migration du Pu voir empêcher sa migration vers le nébuliseur. Il est aussi à noter qu'un cycle d'oxydo-réduction sera à envisager sur l'échantillon pour maintenir le Pu sous un seul degré d'oxydation.

Afin de pouvoir réaliser la séparation du bloc lanthanides, du Pu et de l'U de telle sorte que le cahier des charges établi soit respecté, c'est-à-dire obtenir la migration du bloc lanthanides, du Pu puis de l'U dans cet ordre et d'obtenir chaque élément sous une seule et même forme chargée, deux stratégies sont possibles :

- Modifier les conditions d'électrolyte et développer un nouveau protocole de séparation.
- Conserver les conditions de séparation qui donnent des résultats conformes aux attentes pour les lanthanides et l'U et faire des ajustements sur le Pu (cycle rédox, stabilisation, complexation spécifique) pour réaliser sa migration dans les meilleures conditions possibles.

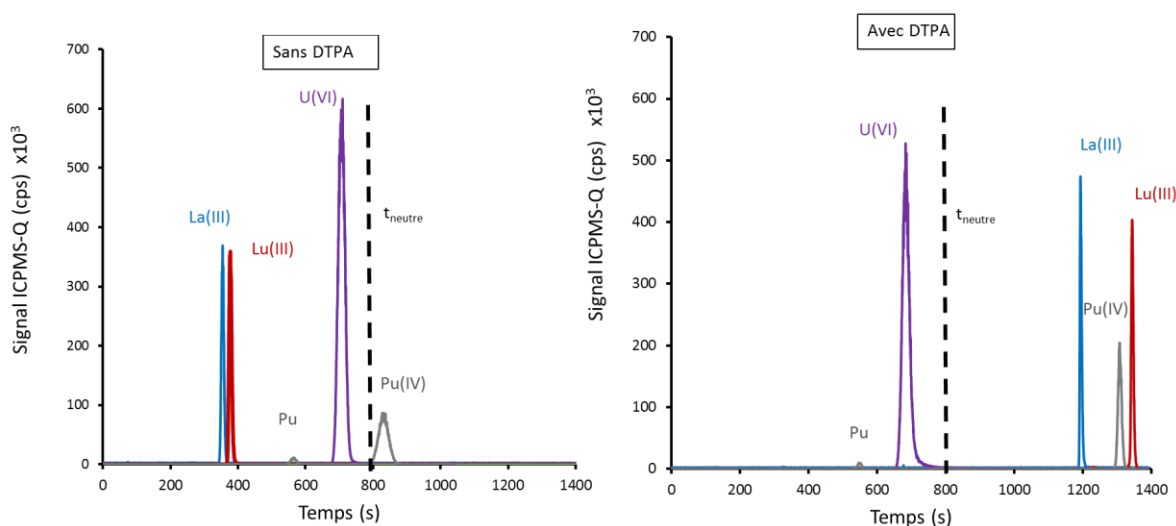
Avant de modifier les conditions d'électrolyte il a été décidé de s'intéresser à la chimie du Pu afin de contrôler son état d'oxydation et de le stabiliser.

Pour cela, deux stratégies ont été élaborées, tout d'abord il a été envisagé de « protéger » le Pu(IV) à l'aide d'un ligand (ou complexant) spécifique. Le complexant choisi pour cette étude est l'acide diéthylènetriaminopentaacétique (DTPA) qui complexe plus fortement avec le Pu(IV) ( $\log\beta_{(1,1)}$  d'environ 30 contre environ 5 pour l'acide acétique) [4] qu'avec l'U(VI) ( $\log\beta_{(1,1)}$  d'environ 10) [4, 5] ou les lanthanides ( $\log\beta_{(1,1)}$  d'environ 20) [6]. La deuxième stratégie envisagée a été la modification de la valence du Pu via l'oxydation de Pu(IV) en Pu(VI) moins facilement sujet à l'hydrolyse. De plus, la mobilité électrophorétique de Pu(VI) dans l'électrolyte support est plus grande que celle de Pu(IV) [2] et donc probablement plus adaptée pour obtenir une migration du Pu plus rapide que celle de l'U au cours de la séparation. Pour la suite des développements présentés, les échantillons utilisés ont été préparés avec des proportions U/Pu/La/Lu de 10/1/1/1 ppm.

#### **IV.3.2.2. Utilisation du DTPA pour stabiliser le Pu(IV)**

Afin d'obtenir une « protection » du Pu(IV) vis-à-vis de son hydrolyse, il est possible de le complexer de façon stable et ainsi limiter ses interactions avec les ions  $\text{OH}^-$ . Pour cela,  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de DTPA (environ 100 fois la concentration en Pu) ont été ajoutés à la solution de reprise de l'échantillon composée de  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide acétique afin de s'assurer d'avoir suffisamment de DTPA en solution pour que la complexation du Pu avec le DTPA soit totale. La Figure IV-17 présente une des séparations obtenues sans préconcentration avec et sans ajout de DTPA dans la solution échantillon. La comparaison entre les deux

électrophérogrammes permet de constater que le temps de migration de l'U ne change pas entre la séparation sans DTPA et celle avec ajout de DTPA dans l'échantillon. Contrairement à l'U, les autres éléments présentent des temps de migration différents en présence de DTPA. Ainsi, le La est détecté après l'U et avant le Pu alors que le Lu (et l'Am) éluent juste après le Pu. Ces changements de temps de migration indiquent une complexation effective du La, Lu, Am et du Pu avec le DTPA. Cependant, ces conditions de migration ne sont pas les plus adaptées pour une mesure juste et précise de l'isotopie du Pu en raison des risques d'interférences isobariques avec l'Am qui élue à proximité du Pu.



**Figure IV-17.** Electrophérogrammes de la séparation en préconcentration du La (en bleu), Lu (en rouge), U (en violet) et Pu (en gris) obtenus avec et sans DTPA dans l'échantillon. Composition de l'échantillon U/Pu/La/Lu de concentrations - 10/1/1/1 ppm (+ DTPA  $10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ), un électrolyte de 0,25 mol.L $^{-1}$  d'acide acétique ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque et en ajoutant une surpression de 150 mbar au début de la séparation.  $t_{neutre}$  : temps de migration des espèces non chargées.

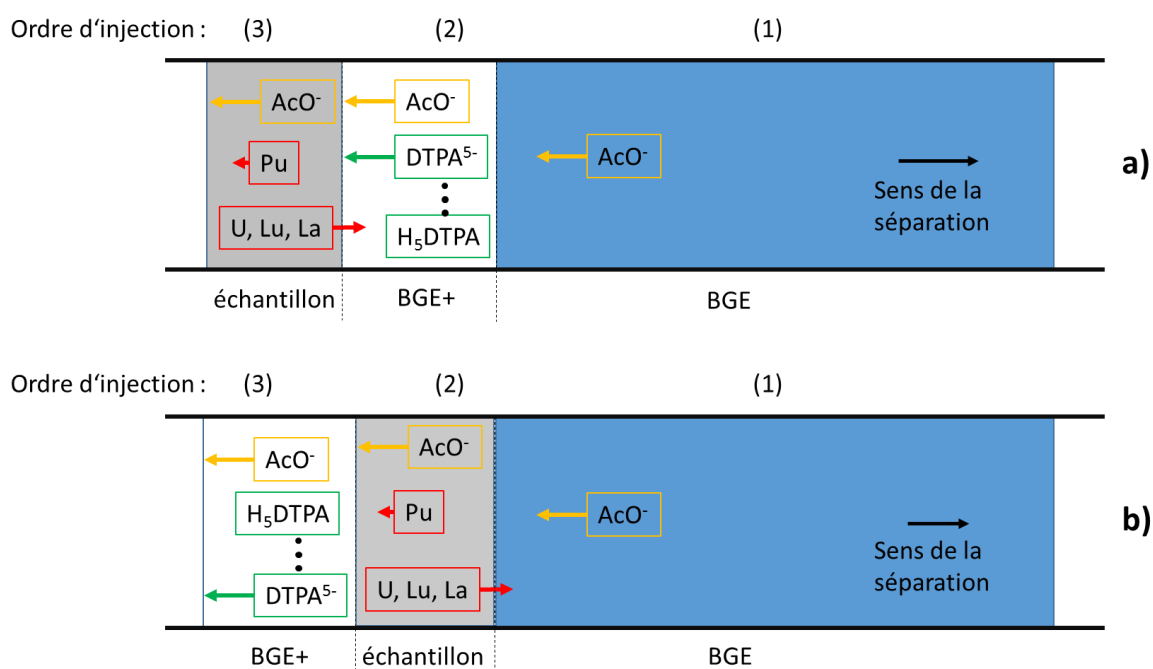
Concernant le Pu, sa constante de stabilité étant la plus élevée des éléments en solution le complexe Pu(IV)-DTPA va se former préférentiellement. Il est donc possible de limiter la complexation du DTPA uniquement au Pu d'au moins deux façons différentes. La première consiste à ajouter le DTPA dans l'électrolyte au lieu de l'échantillon. Un volume donné d'électrolyte « dopé » avec du DTPA est ensuite injecté en amont ou en aval de l'échantillon. Les deux positions relatives ont été testées par la suite. Cette approche est inspirée de la technique de sweeping en EC [7, 8]. La deuxième approche consiste à adapter la concentration en DTPA ajouté à la solution échantillon afin de former uniquement des complexes entre le Pu(IV) et le DTPA.



L'avantage de la première approche réside dans sa robustesse car elle ne nécessite pas de connaissance au préalable de la composition de l'échantillon. Cependant cette méthode présente le risque de ne plus jouer le rôle de protection du Pu(IV) vis-à-vis de son hydrolyse. La deuxième approche quant à elle présente l'avantage d'un contact direct entre le DTPA et le Pu(IV) dès la mise en solution de l'échantillon et donc d'assurer sa « protection » par rapport à son hydrolyse. Cependant, cette approche nécessite de connaître la teneur en Pu de l'échantillon afin d'ajuster la quantité de DTPA ajouté et d'éviter de complexer aussi les lanthanides et les actinides mineurs.

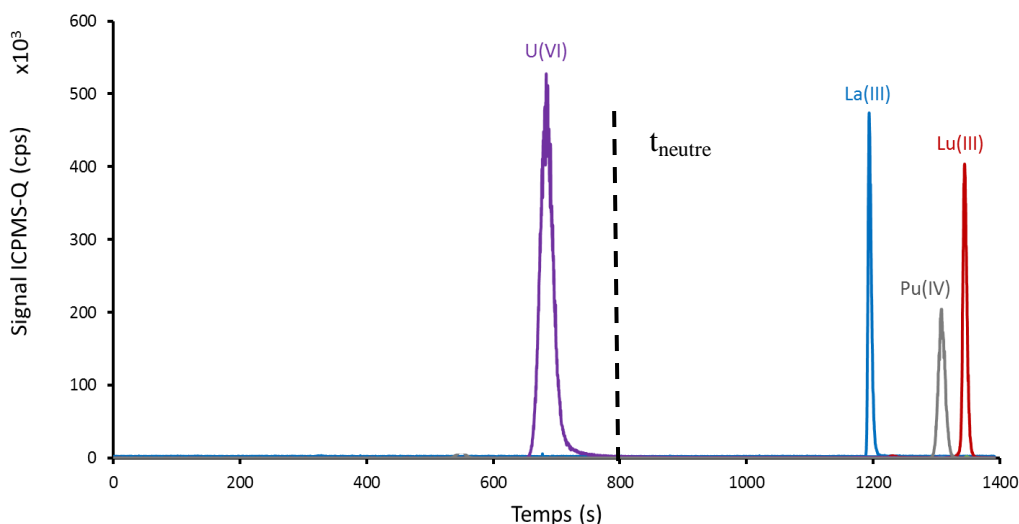
#### **IV.3.2.2.1. Injection d'un volume donné de BGE + DTPA**

Deux positions d'injection du volume de BGE + DTPA ont été testées et sont présentées et illustrées sur la Figure IV-18. Le protocole a) consiste à injecter l'électrolyte de support contenant du DTPA ( $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) après remplissage du capillaire avec le BGE (1) en amont de l'échantillon (2). Les formes déprotonées du DTPA étant chargées négativement, elles se déplacent dans le sens inverse de celui de la séparation. Ainsi, elles vont croiser les composés qui se déplacent dans le sens de la séparation. Les ions de Pu(IV) malgré un complexe avec les ions acétates globalement négatif ont une mobilité beaucoup moins élevée que les formes déprotonées du DTPA et vont donc les croiser aussi. Cette approche est inspirée de la technique de préconcentration appelé « sweeping » où l'échantillon est mis en contact avec un complexant organique au cours de la séparation afin de réduire sa mobilité électrophorétique apparente dans le capillaire. Ce protocole est illustré sur la Figure IV-18 a), au moment de la mise en place de la séparation, la zone contenant le DTPA va être traversée par l'échantillon et les formes de DTPA déprotonées se déplacent en direction du Pu. A l'inverse le protocole b) présenté sur la Figure IV-18 b) pourrait être qualifié « d'anti-sweeping ». Il consiste à injecter un cran d'électrolyte de support contenant du DTPA après remplissage du capillaire (1) et après injection de l'échantillon (2). Lorsque la tension est appliquée dans le capillaire, les complexes négatifs notamment Pu(IV)-acétates vont se déplacer en direction du cran BGE + DTPA et la complexation préférentielle du Pu(IV) avec le DTPA va modifier la mobilité apparente du Pu (sa mobilité augmente) alors que les complexes positifs ne vont jamais être en contact avec le DTPA (principalement sous forme  $H_4DTPA^-$  et  $H_3DTPA^{2-}$  entre pH 2,5 et 3) [9].



**Figure IV-18.** Schéma des deux protocoles testés pour l'introduction du DTPA via une injection en amont ou en aval de l'échantillon ; a) injection d'un volume de BGE contenant le DTPA (BGE+) avant l'injection de l'échantillon, b) injection d'un volume de BGE contenant le DTPA (BGE+) après l'injection de l'échantillon. BGE : électrolyte de séparation, BGE+ : BGE +  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> DTPA, échantillon : acide acétique 0,25 mol.L<sup>-1</sup> + La, Lu, Pu et U.

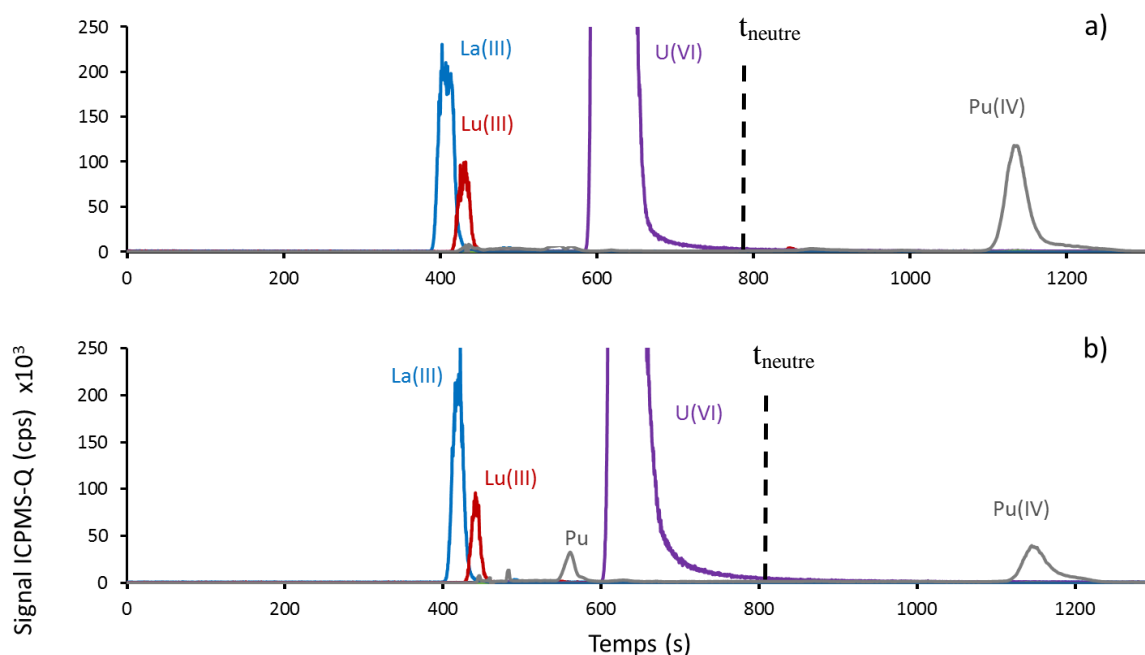
Les résultats obtenus avec le protocole a) sont présentés sur la Figure IV-19. Le profil de migration obtenu est similaire à ceux obtenus précédemment lorsque qu'un excès de DTPA est ajouté à l'échantillon. La migration des lanthanides se produit après celle de l'U, ils sont donc encore complexés avec le DTPA.



**Figure IV-19.** Electrophérogramme de la séparation en préconcentration du La (en bleu), Lu (en rouge), U (en violet) et Pu (en gris) obtenu avec un échantillon U/Pu/La/Lu de concentrations - 10/1/1/1 ppm + DTPA  $10^{-4}$  mol.L $^{-1}$ , un électrolyte de 0,25 mol.L $^{-1}$  d'acide acétique ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque et en ajoutant une surpression de 150 mbar au début de la séparation.  $t_{\text{neutre}}$  : temps de migration des espèces non chargées.

Les électrophérogrammes obtenus avec le protocole b) sont présentés sur la Figure IV-20 pour une séparation effectuée juste après avoir mis en solution (dans l'acide acétique 0,25 mol.L $^{-1}$ ) l'échantillon (a) et 24h après la mise en solution de l'échantillon dans l'acide acétique (b). Les temps de migration obtenus pour Pu(IV) correspondent à ceux obtenus précédemment attribués au complexe Pu(DTPA) $^-$ . La complexation du Pu $^{4+}$  avec le DTPA $^{5-}$  est donc effective dans les conditions « d'anti-sweeping ». De plus, le temps de migration des lanthanides est identique à leur temps de migration sans DTPA. Ces derniers n'ont donc pas complexé avec le DTPA. Cependant, le degré d'oxydation IV de Pu ne semble pas stable dans l'acide acétique. En effet, l'électrophérogramme b) révèle l'apparition d'un autre pic de Pu dont le temps de migration (entre ceux des lanthanides et celui du Pu) ne correspond ni au Pu(III) ni au Pu(IV) mais peut correspondre au Pu(V) ou Pu(VI). Cette observation suggère donc que le Pu(IV) subit une oxydation partielle dans l'acide acétique. De plus, la présence de DTPA dans le système d'électrolyte ne permet pas d'éviter l'hydrolyse partielle du Pu(IV) qui se produit dès sa mise en solution. Cela est corroboré par les observations faites d'après la Figure IV-20. En effet, l'intensité du pic de Pu(IV) chute après 24h et l'apparition d'un nouveau pic de Pu (pouvant correspondre au Pu(V) ou Pu(VI)) ne suffit pas à compenser le bilan des aires de pic du Pu entre les 2 électrophérogrammes. Les explications possibles pour ces observations sont soit la formation de colloïdes de Pu qui ne se sont pas injectés avec la

solution échantillon dans le capillaire soit de fortes interactions avec les  $\text{SiO}^-$  à la surface du capillaire ce qui ralentie la migration du Pu.

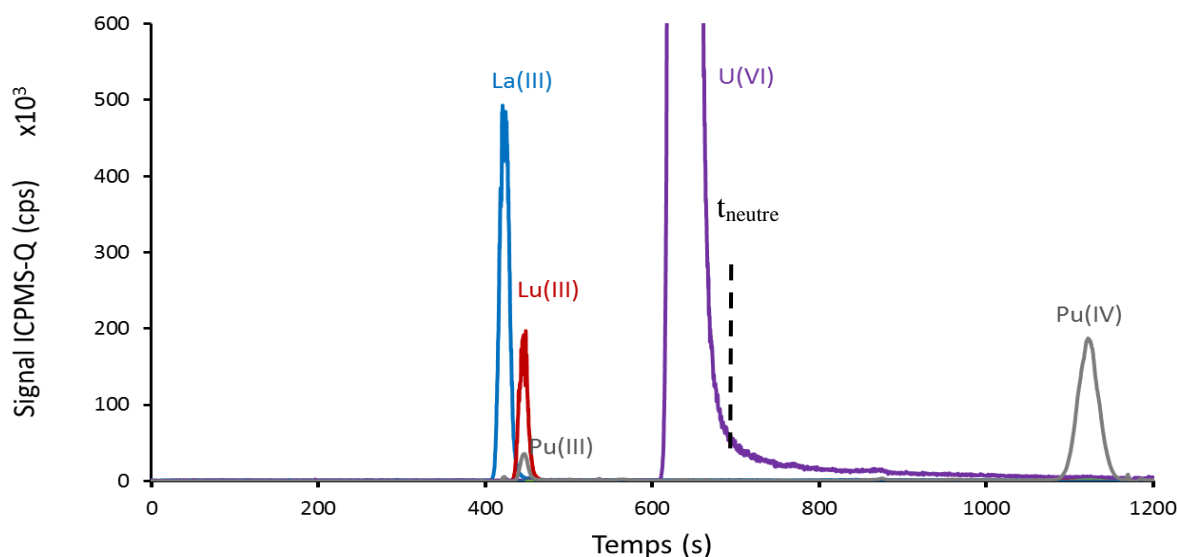


**Figure IV-20.** Electrophérogrammes des séparations sans préconcentration du La (en bleu), Lu (en rouge), U (en violet) et Pu (en gris) avec injection d'un volume fini de BGE + DTPA  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $t= 0$  (a) et à  $t=24\text{h}$  (b). Séparations obtenues avec un échantillon U/Pu/La/Lu de concentrations - 10/1/1/0,5 ppm, un électrolyte de  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide acétique ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque et en ajoutant une surpression de 150 mbar au début de la séparation.  $t_{\text{neutre}}$  : temps de migration des espèces non chargées.

#### IV.3.2.2.2. Ajout d'une quantité précise de DTPA dans la solution échantillon

La deuxième approche étudiée pour stabiliser le Pu(IV) tout en évitant la complexation avec les lanthanides consiste à ajouter une quantité de DTPA ajustée dans la solution échantillon afin de complexer préférentiellement le Pu avec le DTPA. Pour cela, différents rapports de concentration ont été testés : une concentration légèrement plus faible en DTPA (0,8 fois la concentration en Pu), une concentration équivalente ( $[\text{Pu}] = [\text{DTPA}]$ ) et une concentration supérieure en DTPA (concentration 10 fois celle du Pu). Pour chaque rapport de concentration testé, l'évolution des solutions dans le temps a été étudiée sur 48h en effectuant une séparation de chaque solution préparée une à deux fois par jour. La Figure IV-21 présente le résultat d'une séparation obtenue avec un rapport  $[\text{DTPA}] / [\text{Pu}]$  de 0,8. Dans ces conditions, l'étude sur 48h de l'échantillon a montré que le Pu(IV) complexé est stable. Par contre une injection après 24h a montré que le Pu(IV) non complexé en solution est

partiellement oxydé. En effet, après 24h, un pic de Pu, pouvant être attribué à Pu(VI), est observé entre les pics des lanthanides et celui de l'U en plus du pic de Pu(IV) détecté après la migration du pic de l'U.



**Figure IV-21.** Electrophérogramme de la séparation en préconcentration du La (en bleu), Lu (en rouge), U (en violet) et Pu (en gris) obtenue avec un échantillon U/Pu/La/Lu de concentrations - 10/1/1/0,5 ppm + DTPA  $10^{-5}$  mol.L $^{-1}$ , un électrolyte de 0,25 mol.L $^{-1}$  d'acide acétique ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque et en ajoutant une surpression de 150 mbar au début de la séparation.  $t_{neutre}$  : temps de migration des espèces non chargées.

Pour les tests effectués à concentration égale de Pu et de DTPA, le même profil de séparation a été obtenu que celui présenté sur la Figure IV-21, sans apparition de troisième pic de Pu après 24h. Lorsque la concentration en DTPA est dix fois supérieure à celle du Pu, le temps de migration des lanthanides est modifié après 24h ce qui signifie qu'ils complexent avec le DTPA. D'après les résultats obtenus, si la concentration en DTPA n'est pas au moins équivalente à celle de Pu, le Pu n'est pas complètement complexé et par conséquent « protégé » vis-à-vis de son oxydation et lorsque le DTPA est trop concentré par rapport au Pu (10x plus) les lanthanides commencent à complexer avec le DTPA. Au vu de ces résultats les conditions optimales de concentration en DTPA permettant une stabilisation du Pu(IV) sans entraîner une complexation significative des lanthanides correspondent à  $[Pu] = [DTPA]_{tot}$ . Cette solution de stabilisation du Pu(IV) en solution nécessite donc de connaître la concentration approximative en Pu dans l'échantillon.

Parmi les deux approches testées, la deuxième semble donc la plus adaptée à la finalité de l'étude (séparation avec un seul pic par élément et protection de Pu(IV) de son hydrolyse). Cette approche pourrait être envisagée pour stabiliser le Pu(IV) dans une solution de

combustible avant son analyse. Cependant, il reste nécessaire d'effectuer un cycle redox pour que Pu soit sous un seul degré d'oxydation (IV). De plus, la quantité de DTPA ajoutée à la solution échantillon doit être maîtrisée avec précision afin de limiter la complexation au Pu et d'éviter les interactions entre les lanthanides et le DTPA. Pour cela il est nécessaire de connaître la concentration en Pu dans l'échantillon. Cette solution demeure envisageable dans le cas de l'analyse de combustibles irradiés dans la mesure où à la réception des solutions au laboratoire une analyse panoramique semi-quantitative par ICPMS-Q est réalisée. Cette analyse permet de connaître la concentration approximative des éléments présents dans la solution de combustible. Cette piste pourrait être approfondie en étudiant l'impact de pH (notamment un pH plus faible) sur la complexation des lanthanides et du Pu(IV) avec le DTPA et l'acide acétique. Enfin, même si cette solution permet la séparation du Pu et de l'U, elle ne permet pas de faire migrer le Pu avant l'U.

Une des solutions pour obtenir une migration du Pu avant celle de l'U serait de modifier son degré d'oxydation afin d'obtenir le  $\text{PuO}_2^{2+}$  (Pu(VI)), possiblement observé sur l'électrophérogramme de la Figure IV-20 b après l'oxydation partielle du Pu(IV) dans l'acide acétique et qui élue entre les lanthanides et l'U(VI).

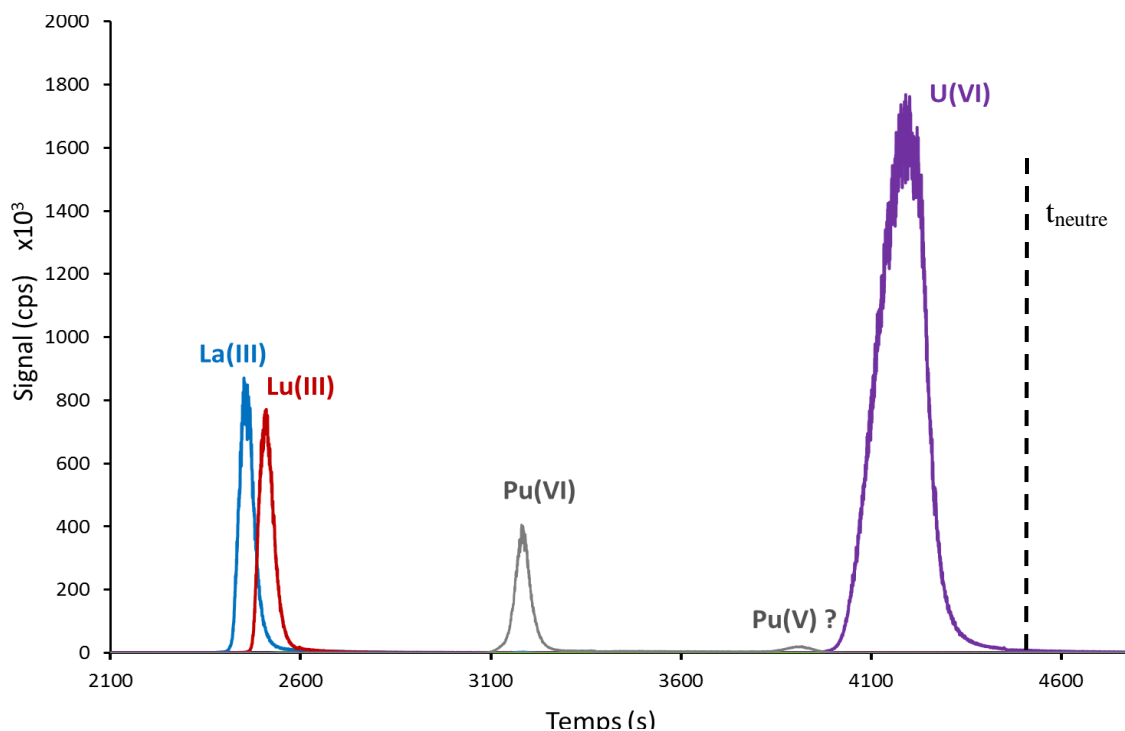
#### **IV.3.2.3. Oxydation en Pu(VI)**

Le Pu(IV) étant la forme redox du Pu la plus sensible à l'hydrolyse, le changement de valence du plutonium constitue une approche possible pour la résolution des problèmes d'hydrolyse et de position de migration du Pu par rapport à l'U. Le degré d'oxydation VI du Pu semble être le candidat le plus adapté pour permettre l'migration du Pu avant l'U. Il possède une constante de complexation avec l'acétate moins grande que Pu(IV) mais plus grande que celle du Pu(III). Il est donc susceptible de migrer plus lentement que les lanthanides dont la chimie avec les acétates est similaire à celle du Pu(III) et avant l'U(VI) qui possède une constante de stabilité plus grande avec l'acétate. Cette observation est confirmée par les précédents résultats où le Pu (VI) présente une mobilité électrophorétique qui positionne son pic entre les Lns et l'U.

De nombreux protocoles permettent d'oxyder le Pu en Pu(VI) mais la plupart nécessite d'ajouter un autre élément dans l'échantillon tel que du fer(III), du manganèse ou de l'argent [10-12]. Cet ajout introduit dans la solution un deuxième couple redox dont le potentiel est favorable à l'oxydation du Pu. Un des rares protocoles existant pour oxyder le Pu(III) et

Pu(IV) en Pu(VI) ( $\text{PuO}_2^{2+}$ ) sans introduire d'autres éléments métalliques en solution utilise l'acide perchlorique. Il consiste à reprendre l'échantillon dans une solution d'acide perchlorique concentrée portée à reflux pendant plusieurs heures puis de laisser évaporer la solution. Cette méthode a déjà été appliquée au cours de précédentes études [2, 12]. L'échantillon est ensuite repris dans une solution d'acide perchlorique moins concentrée afin d'assurer le maintien de Pu sous le degré d'oxydation VI tout en abaissant la force ionique de la solution permettant ainsi l'analyse par EC. Dans cette étude, l'oxydation du Pu a été réalisée avec des solutions d'acide perchlorique  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le protocole consiste à évaporer le solvant de l'échantillon puis à le reprendre dans 0,5 mL d'acide perchlorique et de chauffer pendant 2 à 3 heures jusqu'à évaporation de l'acide. Cette opération est répétée 3 fois. Dans un premier temps, l'échantillon oxydé est alors repris dans les conditions fixées pour la séparation soit une solution d'acide acétique  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  (pH non ajusté). La Figure IV-22 présente l'électrophérogramme de la séparation obtenue en mode préconcentration (BGE+) immédiatement après la mise en solution de l'échantillon contenant de l'U(VI), du Pu(VI) et des lanthanides. Comme l'illustre la figure, les conditions de traitement d'échantillon et de séparation mises en place ont permis d'obtenir la migration du Pu(VI) en amont de celle de l'U(VI) et en aval de celles des lanthanides. Cependant d'après l'électrophérogramme obtenu, le Pu est présent en solution sous au moins deux formes ou degrés d'oxydation car deux pics de Pu sont observés. Le temps et la position relative de sa migration semble indiquer que le degré d'oxydation du Pu pour le deuxième pic (moins intense) correspond au Pu(V) ou à une autre forme stable de Pu(VI) ( $\text{PuO}_2(\text{OH})_x^{2-x}$  ?). En effet, son temps de migration ne correspond ni au Pu(III) (qui élue avec les lanthanides), ni au Pu(IV). Ce pic correspond donc probablement à la dernière forme oxydée dont la position n'a pas encore été identifiée, le Pu(V).

Cette interprétation est confirmée par les travaux de Kuzweski et al. [1] lors desquels la migration du Pu(V) en électrophorèse capillaire a été observée entre celle du Pu(VI) et celle du Pu(IV) et les travaux de Graser et al. [2] qui ont mesurées les mobilités électrophorétiques des différentes formes oxydées du Pu dans l'acide acétique et constaté que la mobilité du Pu(V) était comprise entre celle du Pu(VI) et celle du Pu(IV).



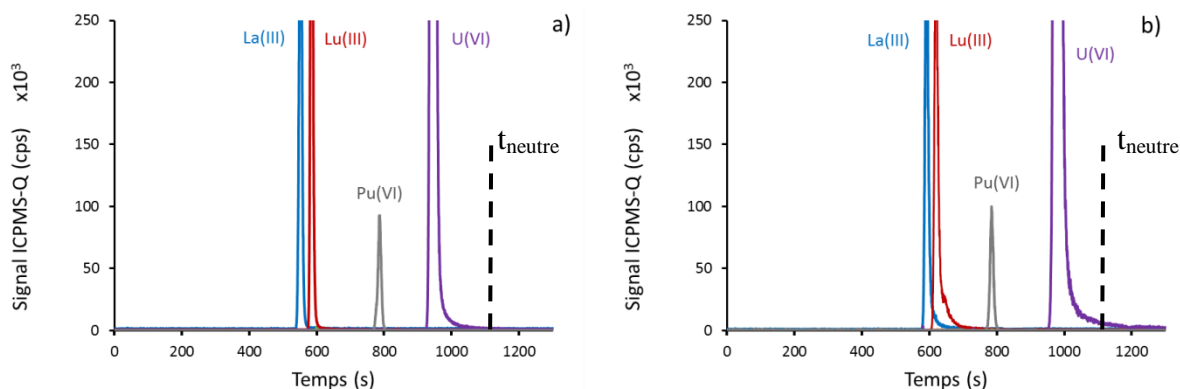
**Figure IV-22.** Electrophérogramme de la séparation en préconcentration du La (en bleu), Lu (en rouge), U (en violet) et Pu (en gris) après oxydation de Pu et reprise de l'échantillon dans l'acide acétique  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ . Séparation obtenue avec un échantillon U/Pu/La/Lu de concentrations - 10/1/1/1 ppm, un électrolyte de  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide acétique et  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrate d'ammonium ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque et sans ajouter de pression au cours de la séparation.  $t_{\text{neutre}}$  : temps de migration des espèces non chargées.

Deux hypothèses ont été considérées pour expliquer l'apparition d'un deuxième pic de Pu. La première hypothèse envisagée est une oxydation incomplète du Pu en Pu(VI). Afin de savoir si cette hypothèse est exacte, le protocole d'oxydation a été réalisé en utilisant une solution d'acide plus concentrée ( $11 \text{ mol.L}^{-1}$  environ) et en augmentant le temps de chauffage de 3h à 9h. Cela n'a cependant pas permis d'éviter l'apparition du pic minoritaire au pied du pic de l'U. Cette hypothèse peut donc être exclue.

La deuxième hypothèse est une réduction partielle du Pu(VI) à l'image des changements rédox observés jusqu'ici pour les autres degrés d'oxydation du Pu. Afin d'éviter la réduction du Pu(VI), une des solutions possibles consiste à maintenir l'échantillon en milieu oxydant, en reprenant celui-ci dans l'acide perchlorique dilué après l'oxydation de Pu par exemple. Il est aussi important de maintenir le pH de la solution échantillon proche du pH de l'électrolyte support afin de ne pas modifier les conditions de séparation et de conserver la même conductivité pour l'échantillon que précédemment (dans l'acide acétique  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Les conditions pouvant satisfaire au mieux ces critères semblent être la mise en solution de



l'échantillon dans de l'acide perchlorique  $2 \text{ mmol.L}^{-1}$  (concentration en acide qui correspond à un pH non ajusté de 3). Un suivi dans le temps de la tenue en solution du Pu (VI) en milieu oxydant a été réalisé. La Figure IV-23 présente la séparation en mode sans préconcentration (BGE) de l'échantillon de Pu (VI) en présence d'acide perchlorique  $2 \text{ mmol.L}^{-1}$  à  $t=0$  (a) (préparation initiale de l'échantillon) et  $t=3$  mois (b).



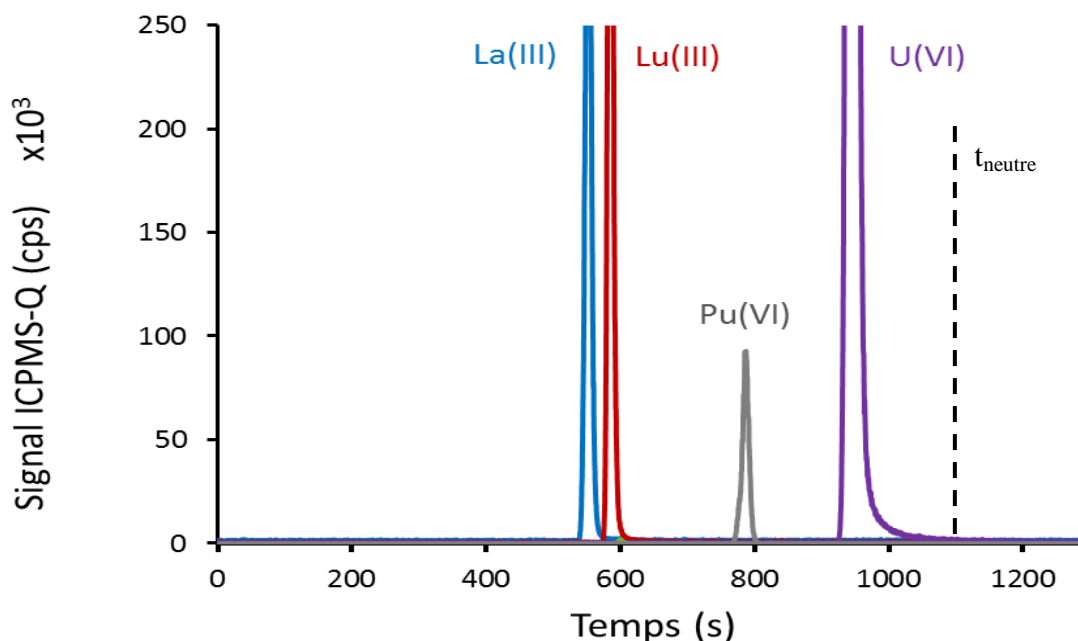
**Figure IV-23.** Electrophérogrammes des séparations sans préconcentration du La (en bleu), Lu (en rouge), U (en violet) et Pu (en gris) après oxydation de Pu et reprise de l'échantillon dans l'acide perchlorique  $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ . Séparation obtenue avec un échantillon U/Pu/La/Lu de concentrations - 10/0,5/1/1 ppm, un électrolyte de  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide acétique ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque et en ajoutant une surpression de 100mbar au cours de la séparation.  $t_{\text{neutre}}$  : temps de migration des espèces non chargées. Séparation à  $t=0$  (a) et à  $t=3$  mois (b).

L'ordre de migration attendu (lanthanides, puis Pu puis U) a bien été obtenu comme le montre la Figure IV-23 a). De plus, dans ces conditions de mise en solution un seul pic de Pu est détecté, le pic correspondant au Pu(VI). L'oxydation du Pu en Pu(VI) semble avoir été totale et la valence VI ne semble pas sujette à l'hydrolyse en milieu perchlorique dilué. De plus, comme le montre les deux électrophérogrammes de la Figure IV-23 les mêmes profils ont été obtenus à  $t=0$  et à  $t=3$  mois avec une forme oxydée  $\text{PuO}_2^{2+}$  stable dans le temps. Aucune réduction du Pu(VI) n'est observée après 3 mois, un seul pic de Pu est détecté et il correspond au Pu(VI).

#### IV.3.2.4. Conditions retenues pour l'analyse de solutions de combustibles

Afin de s'assurer de la migration du Pu en amont du pic de l'U, les tests effectués sur la solution de combustible suivront le protocole mis en place avec oxydation de Pu en Pu(VI) et séparation avec un électrolyte d'acide acétique sans ajout de sel d'ammonium sauf si cela s'avère nécessaire. La Figure IV-24 présente les meilleures conditions de séparations pour

l'application de mesures isotopiques de l'U et du Pu en ligne. Les temps de migration peuvent être modulés en modifiant la concentration en acide acétique dans l'électrolyte de séparation et en changeant la surpression appliquée lors de la séparation.



**Figure IV-24.** Séparation sans préconcentration du La (en bleu), Lu (en rouge), U (en violet) et Pu (en gris) après oxydation de Pu et reprise de l'échantillon dans l'acide perchlorique 0,002 mol.L<sup>-1</sup>. Séparation obtenue avec un échantillon U/Pu/La/Lu de concentrations - 10/0,5/1/1 ppm, un électrolyte de 0,25 mol.L<sup>-1</sup> d'acide acétique ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque et en ajoutant une surpression de 100 mbar au cours de la séparation. t<sub>neutre</sub> : temps de migration des espèces non chargées.

#### IV.3.2.5. Application de la séparation à une solution de combustible MOX

##### IV.3.2.5.1. Conditions expérimentales et méthodes

###### IV.3.2.5.1.1. Electrolytes

Dans un premier temps la séparation a été effectuée avec le même électrolyte de séparation que précédemment soit une solution d'acide acétique 0,25 mol.L<sup>-1</sup> ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque (conditions 1). Puis la concentration en acide acétique a été augmenté à 0,40 mol.L<sup>-1</sup> (conditions 2) afin d'augmenter le temps entre la migration du Pu et de l'U pour pouvoir effectuer les mesures isotopiques présentées dans le chapitre V dans les meilleures configurations possibles.

#### **IV.3.2.5.1.2. Echantillon**

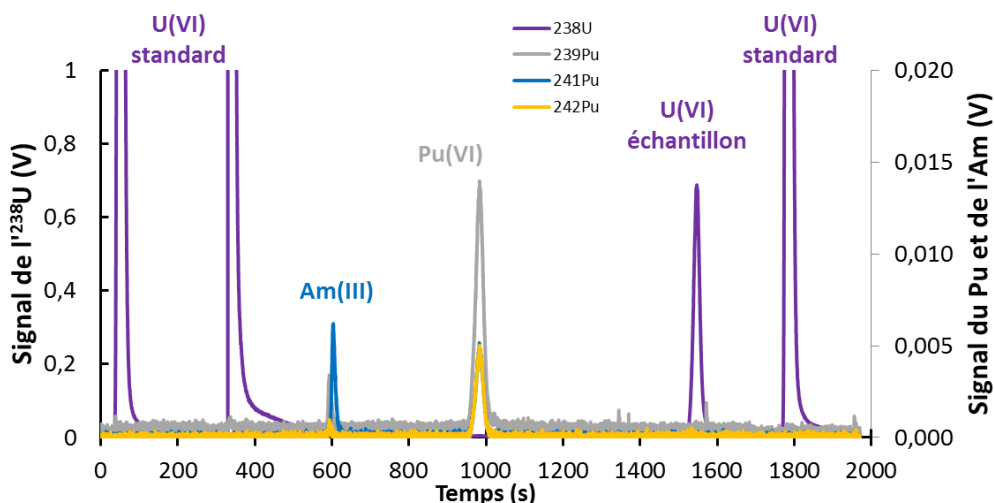
L'échantillon analysé est une solution de combustible MOX dont le rapport en concentration entre U et Pu est de 13 et de 58 entre U et les lanthanides. L'échantillon a été reçu au LANIE en solution dans l'acide nitrique concentré. Il a donc été évaporé à sec dans un premier temps afin de subir le cycle d'oxydo-réduction décrit dans la partie IV.3.2.3 puis a été mis en solution dans de l'acide perchlorique dilué  $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$  (pH non ajusté : 3).

#### **IV.3.2.5.1.3. Système de détection**

Pour cette étude, l'électrophorèse capillaire a été couplée à un ICPMS-MC afin que les résultats de séparation présentés ici puissent aussi être exploités pour les mesures de rapports isotopiques décrites et discutées dans le chapitre V. L'ICPMS-MC ne permet pas d'acquérir simultanément les masses des lanthanides, de l'U et du Pu. Nous avons donc choisi une configuration de cages permettant la mesure simultanée des masses 235 à 242 que nous détaillerons au chapitre V. C'est la raison pour laquelle les lanthanides n'apparaissent pas sur les électrophérogrammes présentés dans la suite de ce chapitre.

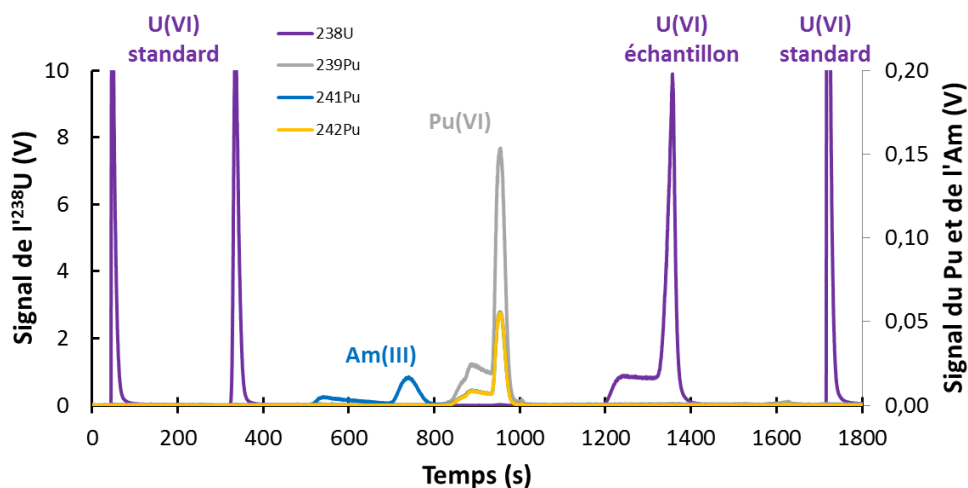
#### **IV.3.2.5.2. Résultats et discussions**

Pour chaque séparation réalisée, des injections de standard d'U ont été effectuées avant et après la migration des éléments d'intérêt afin de réaliser des corrections de biais de masse, corrections que nous discuterons aussi au chapitre V. La séparation a tout d'abord été testée en injectant un faible volume d'échantillon dans le capillaire, environ 0,25% du volume total du capillaire, soit environ 0,7 ng d'U et 0,05 ng de Pu. Le profil de la séparation obtenue est présenté à la Figure IV-25. La séparation obtenue est très satisfaisante avec séparation et migration dans l'ordre de l'Am puis du Pu puis de l'U et une parfaite résolution entre les pics qui permet de résoudre les interférences isobariques de l'Am sur le Pu et de l'U sur le Pu. Cependant, l'intensité des signaux des isotopes minoritaires n'est pas suffisante (quelques millivolts) pour permettre d'effectuer des mesures de leurs rapports avec justesse et précision.



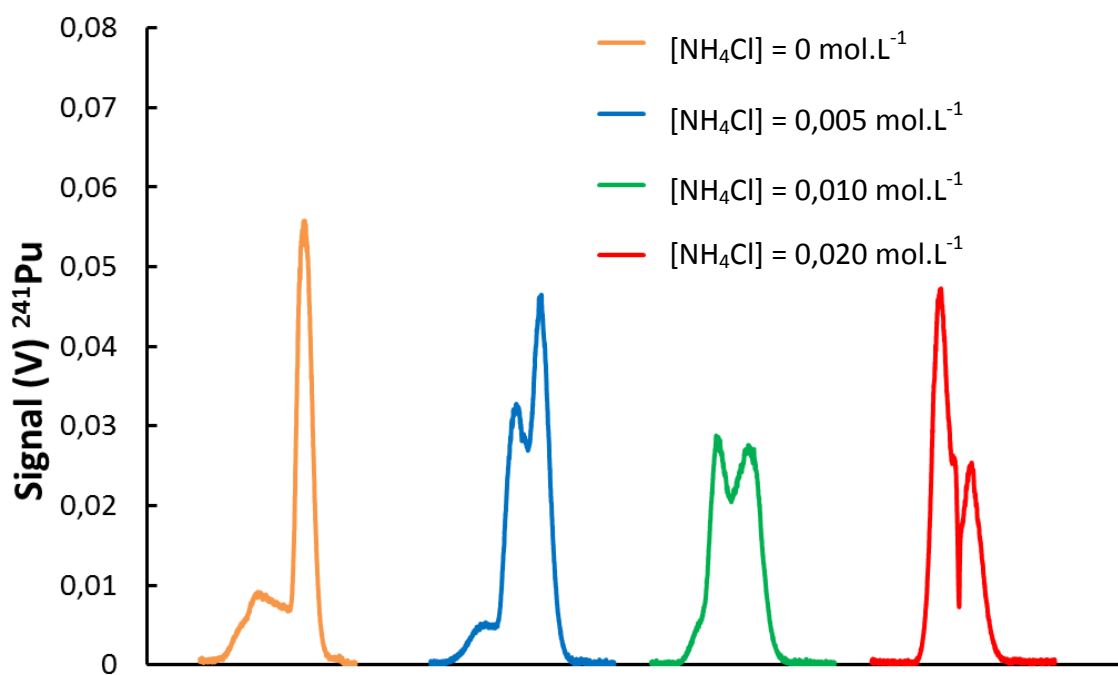
**Figure IV-25.** Electrophérogramme de la séparation sans préconcentration appliquée à une solution de combustible MOX E03 ([U] : 150 ppm environ) après oxydation de Pu et reprise de l'échantillon dans l'acide perchlorique 0,002 mol.L<sup>-1</sup>. <sup>241</sup>Am (en bleu), <sup>238</sup>U (en violet) et <sup>241</sup>Pu (en gris). Séparation obtenue avec un électrolyte de 0,25 mol.L<sup>-1</sup> d'acide acétique ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque et en ajoutant une surpression de 50 mbar au cours de la séparation. Volume d'échantillon injecté : 4,5 nL (environ 0,7 ng d'U et 0,05 ng de Pu).

Afin d'augmenter l'intensité des signaux nous avons augmenté le volume d'échantillon en injectant un volume équivalent à environ 1% du volume total du capillaire. Le profil de la séparation obtenue est présenté à la Figure IV-26. L'électrophérogramme montre un épaulement en amont de la migration des pics des analytes. Cet épaulement pourrait être causé par une différence de conductivité entre la zone échantillon et l'électrolyte de séparation entraînant des profils de vitesse variables dans le capillaire.



**Figure IV-26.** Electrophérogramme de la séparation sans préconcentration appliquée à une solution de combustible MOX E03 ([U] : 200 ppm environ) après oxydation de Pu et reprise de l'échantillon dans l'acide perchlorique 0,002 mol.L<sup>-1</sup>. <sup>241</sup>Am (en bleu), <sup>238</sup>U (en violet) et <sup>241</sup>Pu (en gris). Séparation obtenue avec un électrolyte de 0,25 mol.L<sup>-1</sup> d'acide acétique ajusté à pH 3 avec une solution d'ammoniaque et en ajoutant une surpression de 50 mbar au cours de la séparation. Volume d'échantillon injecté : 19 nL (environ 4 ng d'U et 0,3 ng de Pu).

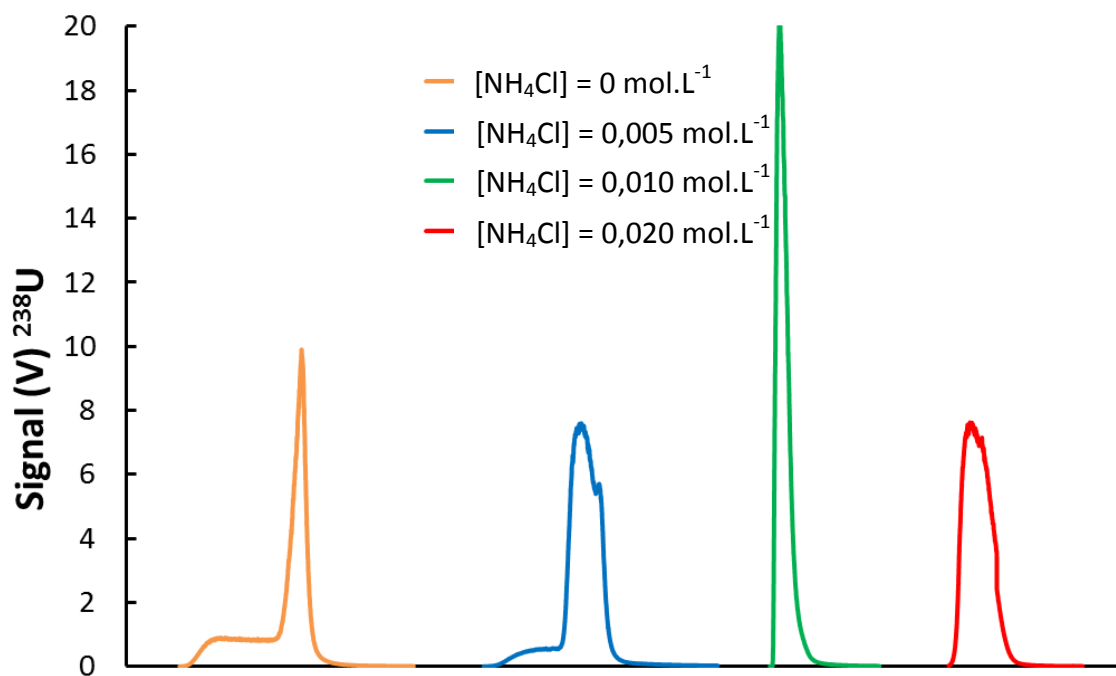
La position de l'épaulement par rapport au pic observé correspondrait, dans le cas où il serait causé par une différence de conductivité, à une conductivité plus grande dans la zone échantillon. Afin résoudre ce phénomène nous avons donc dopé l'électrolyte à l'aide d'un sel d'ammonium afin d'augmenter sa conductivité. Une concentration de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrate d'ammonium a tout d'abord été ajoutée à l'électrolyte de séparation en reprenant les conditions de préconcentration optimisées dans le chapitre III. Cependant, même si ces conditions ont permis de supprimer l'épaulement sur le pic de l'Am et celui de l'U, la migration du Pu a été perturbée avec l'observation d'au moins trois formes différentes de Pu séparées dont un des pics est détecté en même temps que l'U. Nous avons donc utilisé par la suite, du chlorure d'ammonium comme « dopant » pour l'électrolyte de séparation, car les chlorures interagissant moins fortement que les nitrates avec le Pu, la chimie du Pu est potentiellement plus stable. Différentes concentrations en sel ont été testées à des concentrations inférieures à celle testée pour le nitrate d'ammonium. La Figure IV-27 représente les différentes formes de pics obtenues pour le Pu pour plusieurs concentrations en chlorure d'ammonium. La gamme de concentration en chlorure d'ammonium testée a été sélectionnée afin de compenser la différence de conductivité entre échantillon et électrolyte sans la contre balancer dans le sens inverse.



**Figure IV-27.** Evolution de la forme des pics de migration du  $^{241}\text{Pu}$  pour des concentrations croissantes en  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans l'acide acétique  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La forme de migration du pic obtenue pour Pu(VI) évolue en fonction de la concentration en sel ajouté avec une réduction de l'épaulement mais un dédoublement du pic du plutonium de plus en plus marqué avec l'augmentation de la concentration en  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

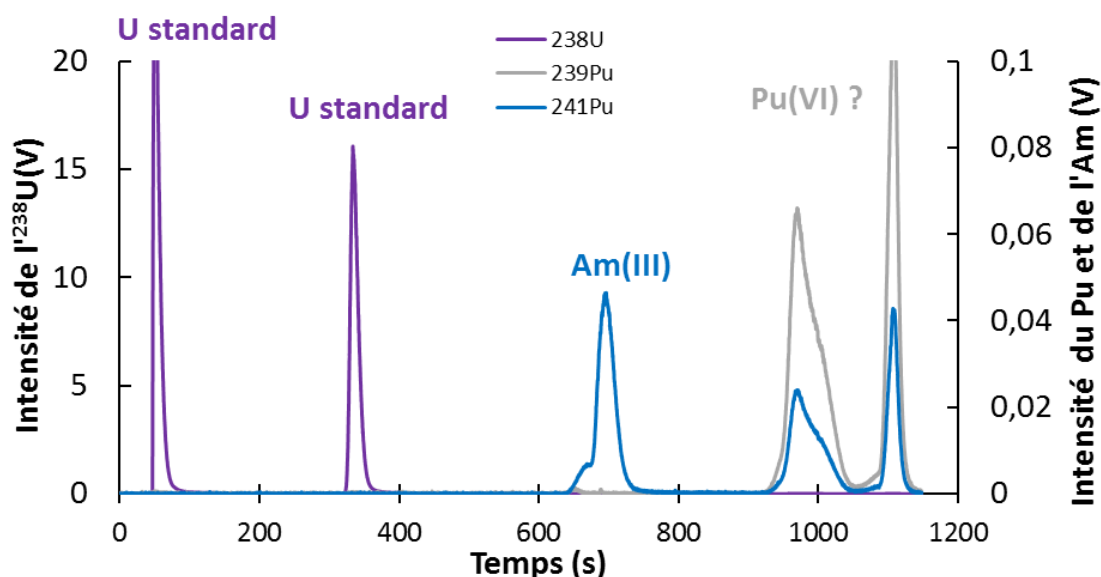
Une des hypothèses pouvant expliquer ce dédoublement observé serait liée à l'ajout du sel de chlorure qui peut déstabiliser la complexation du Pu(VI) avec les acétates. Cette hypothèse reste à vérifier avec des expériences supplémentaires afin de comprendre l'ensemble des réactions mises en jeux et des espèces formées. Pour une concentration de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  en chlorure d'ammonium, le dédoublement du pic du Pu peut être considéré comme symétrique. Dans le cadre de mesures de rapports isotopiques, cette forme de pic est préférable car elle confère aux isotopes de faibles intensités un signal moyen plus intense sur l'ensemble du pic. La Figure IV-28 représente les différentes formes de pics de migration obtenues pour l'U pour les mêmes concentrations en chlorure d'ammonium que celles présentées sur la Figure IV-27.



**Figure IV-28.** Evolution de la forme des pics de migration du  $^{238}\text{U}$  pour des concentrations croissantes en  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans l'acide acétique  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ .

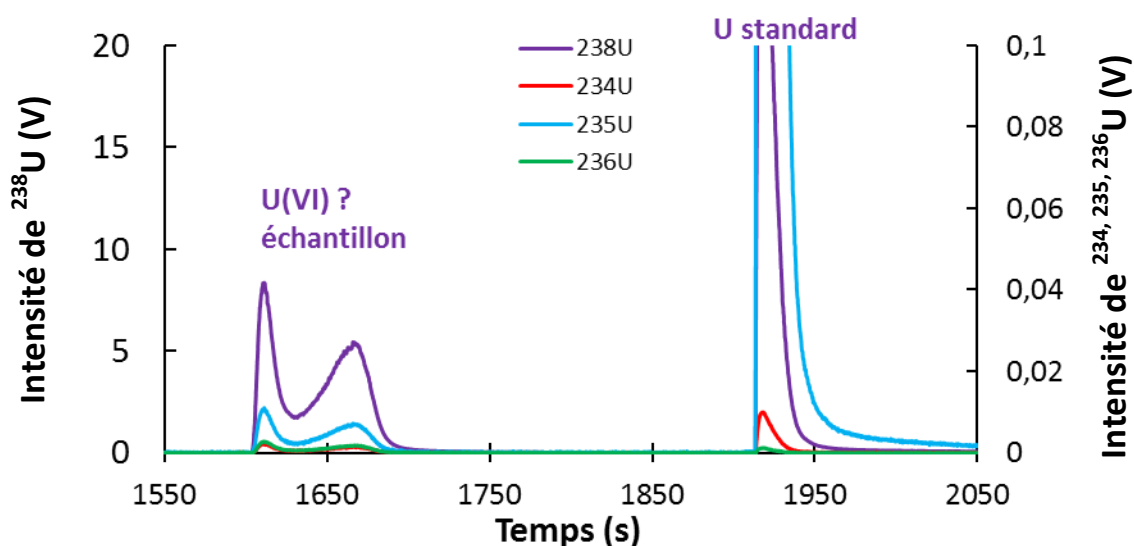
L'épaulement en amont du pic de l'U diminue lorsque la concentration en sel d'ammonium augmente dans l'électrolyte de séparation. Il semble que l'épaulement disparaisse à partir d'une concentration en sel de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Il a donc été décidé de sélectionner une concentration de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  en chlorure d'ammonium dans l'électrolyte de séparation pour la suite de nos expériences.

Après cet ajustement des conditions électrolytiques, la séparation a été réalisée cinq fois de suite en injectant toujours la même solution échantillon sur environ 1% du volume total du capillaire soit environ 19 nL. La Figure IV-29 représente la première partie de la séparation sur une injection avec la migration et détection de l'Am(III) et du Pu(VI).



**Figure IV-29.** Illustration de la première partie d'une séparation U-Pu pour un échantillon de combustible irradié MOX E03 avec 200 ppm d'U, 15 ppm de Pu, 5s d'injection à 200 mbar, AcOH  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  dopé à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pour l'électrolyte, une tension de 20 kV et une pression de 50 mbar. Les deux premiers pics d'uranium représentent des pics de standard d'U. Le pic à 700s représente le pic de l'  $^{241}\text{Am}$ . Les pics à 1000 et 1100s sont les pics de migration des différentes espèces de Pu(VI).

Cette injection a été réalisée deux jours après les tests présentés aux Figure IV-28 et Figure IV-29. L'électrophérogramme de la Figure IV-29 montre que le premier pic observé à la masse 241 est attribué au  $^{241}\text{Am(III)}$  qui comme il a été montré précédemment est détecté en même temps que les lanthanides. Ensuite le Pu(VI) est détecté, comme le montre la Figure IV-29, en deux pics distincts. Ainsi, le dédoublement de pic constaté à la Figure IV-27 s'est accentué avec une distinction maintenant beaucoup plus nette des deux pics. Les formes de Pu contenues dans l'échantillon semble avoir une évolution temporelle. Le même phénomène est observé pour l'U dont le pic de migration est représenté à la Figure IV-30. Cette figure représente l'électrophérogramme de la seconde partie de la séparation.



**Figure IV-30.** Illustration de la deuxième partie d'une séparation U-Pu pour un échantillon de combustible irradié MOX E03 avec 200 ppm d'U, 15 ppm de Pu, 5s d'injection à 200 mbar, AcOH 0,4 mol.L<sup>-1</sup> dopé à 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>Cl pour l'électrolyte, une tension de 20 kV et une pression de 50 mbar. Le pic à 1650s est le pic de migration de l'U(VI). Le dernier pic est un pic de standard.

Ces dédoublements de pics ne peuvent pas être expliqués à l'heure actuelle et nécessite des études supplémentaires sur les facteurs influençant ce phénomène. Cependant, malgré ces phénomènes de dédoublement de pic observés pour l'U et le Pu, le protocole développé permet de séparer les actinides d'intérêt pouvant interférer entre eux, Am, Pu et U. Il est donc possible d'effectuer des mesures isotopiques sur l'U et le Pu contenu dans l'échantillon de combustible irradié sans risques d'interférences entre les isotopes de l'U, du Pu et de l'Am. Dans le cas de l'acquisition de rapports isotopiques la totalité du signal de chaque isotope sur les deux pics de migration sera pris en compte.

Malgré l'observation de phénomènes de chimie en solution venant perturber la migration de l'U et du Pu, le protocole de séparation mis en place permet de séparer l'U du Pu avec des détections espacées de plusieurs minutes. Ce protocole peut donc être envisagé pour la mesure isotopique des deux éléments et ses performances analytiques seront discutées dans le chapitre V.



#### **IV.4. Conclusions**

Dans ce chapitre les résultats obtenus sur la séparation U-Pu-lanthanides ont été présentés et discutés. Les conditions optimisées pour la séparation U-Th-lanthanides ont été testées pour la séparation U-Pu-lanthanides. De nouvelles problématiques sont apparues avec l'introduction du Pu dans l'échantillon. Tout d'abord, le comportement chimique du Pu(IV) s'est révélé très éloigné du comportement chimique observé avec Th(IV) notamment au niveau de leur complexation. Cela s'est traduit par des temps de migration très différents entre Th(IV) et Pu(IV) allant jusqu'à modifier la position de migration du Pu par rapport à l'U. En effet, alors que le Th(IV) est détecté avant l'U(VI) dans les conditions de séparation mises au point précédemment, le Pu(IV) est détecté après l'U(VI) dans les mêmes conditions. De plus, la forme du pic du Pu supposé à l'état rédox (IV) suggère une multiplicité d'espèces.

Deux stratégies ont été envisagées pour régler ces problèmes. La première stratégie a consisté à "protéger" le Pu sous sa forme redox (IV) vis-à-vis de l'hydrolyse tout en ralentissant sa migration vis-à-vis de celle de l'U(VI). Pour cela, le DTPA, un complexant ayant une forte constante de stabilité avec le Pu(IV) a été utilisé. Son utilisation a effectivement permis de protéger le Pu(IV) de sa disproportionation et de retarder sa migration. Cependant, pour être efficace, le DTPA doit être directement ajouté à la solution échantillon à une teneur minutieusement contrôlée et adaptée à la concentration en Pu de l'échantillon afin d'éviter la complexation des lanthanides et la perte des conditions de séparation. La deuxième approche présentée a consisté à modifier la valence du Pu pour obtenir un degré d'oxydation plus adapté aux conditions de séparation attendus tout en renforçant sa stabilité vis-à-vis des phénomènes d'hydrolyse en solution. Ainsi Pu(IV) a été oxydé en Pu(VI) par de l'acide perchlorique en conditions de chauffage à reflux pendant 6h à minima. L'échantillon a été repris dans une solution d'acide perchlorique diluée ( $2 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) après avoir été porté à sec afin de maintenir des conditions oxydantes en solution évitant la réduction du Pu(VI) en Pu(V) puis Pu(IV). Dans ces conditions, une stabilité du degré d'oxydation du Pu(VI) a été démontrée sur une période supérieure à 3 mois. Cette préparation d'échantillon s'avère qui plus est compatible avec les conditions de séparation formulées précédemment lors de l'utilisation du Th tout en respectant enfin les recommandations formulées sur l'ordre de migration (lanthanides puis Pu puis U), les conditions de mobilité électrophorétique (tous les éléments de charge apparente positive) et l'obtention d'un pic unique par élément. Ces ajustements des conditions expérimentales vont permettre de séparer

les éléments d'intérêts contenus dans un combustible irradié bloc par bloc (lanthanides/Pu/U) afin de mesurer les rapports isotopiques de l'U et du Pu sans risque d'interférences isobariques. De plus, cette étude a permis de confirmer l'ordre de migration relatif des différents degrés d'oxydation du Pu avec la mise en évidence de la co-migration du Pu(III) et d'Am(III), la migration du Pu(VI) entre les lanthanides et l'U(VI), la migration du Pu(V) à proximité du pic de l'U et celle de Pu(IV) après l'U(VI). Cela a aussi permis de confirmer les limites de l'analogie chimique entre le Th(IV) et le Pu(IV) dont le comportement au cours de la séparation s'est révélé très différent. Enfin, l'ensemble de ces développements a permis, sur quelques nanolitres (une vingtaine de nanolitres) d'une solution de combustible irradié de type MOX, de réaliser la séparation U(VI)-Pu(VI) et Am(III), malgré la déformation des signaux restant encore à expliquer. Les quantités injectées vont permettre la mesure isotopique en ligne de l'U et du Pu par ICPMS-MC. La validation de la faisabilité de ces mesures sera maintenant discutée dans le chapitre V.

## IV.5. Références bibliographiques

1. Kuczewski, B., C.M. Marquardt, A. Seibert, H. Geckeis, J.V. Kratz, and N. Trautmann, *Separation of plutonium and neptunium species by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry and application to natural groundwater samples*. Analytical Chemistry, 2003. **75**(24): p. 6769.
2. Graser, C.H., N.I. Banik, K.A. Bender, M. Lagos, C.M. Marquardt, R. Marsac, V. Montoya, and H. Geckeis, *Sensitive Redox Speciation of Iron, Neptunium, and Plutonium by Capillary Electrophoresis Hyphenated to Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, 2015. **87**(19): p. 9786.
3. Zanker, H. and C. Hennig, *Colloid-borne forms of tetravalent actinides: a brief review*. J. Contam. Hydrol., 2014. **157**: p. 87.
4. Brown, M.A., A. Paulenova, and A.V. Gelis, *Aqueous complexation of thorium(IV), uranium(IV), neptunium(IV), plutonium(III/IV), and cerium(III/IV) with DTPA*. Inorg. Chem., 2012. **51**(14): p. 7741.
5. Gandolfo, F., D. Amorello, V. Romano, and R. Zingales, *Complex Formation of the Uranyl ( $UO_2^{2+}$ ) Ion with the Diethylene Triaminopentaacetate (DTPA) Ligand at 25 °C in 3 M Sodium Perchlorate*. J. Chem. Eng. Data, 2011. **56**(5): p. 2110.
6. Grimes, T.S. and K.L. Nash, *Acid dissociation constants and rare earth stability constants for DTPA*. J. Solution Chem., 2014. **43**(2): p. 298.
7. Quirino, J.P. and P.R. Haddad, *Separation and sweeping of metal ions with EDTA in CZE-ESI-MS*. J. Sep. Sci., 2011. **34**(20): p. 2872.
8. Chen, K.L., S.J. Jiang, and Y.L. Chen, *Determining lead, cadmium and mercury in cosmetics using sweeping via dynamic chelation by capillary electrophoresis*. Anal. Bioanal. Chem., 2017. **409**(9): p. 2461.
9. Leguay, S., T. Vercouter, S. Topin, J. Aupiais, D. Guillaumont, M. Miguiditchian, P. Moisy, and C. Le Naour, *New insights into formation of trivalent actinides complexes with DTPA*. Inorg. Chem., 2012. **51**(23): p. 12638.
10. Moreno, J.M.B., M. Betti, and J.I. Garcia Alonso, *Determination of Neptunium and Plutonium in the Presence of High Concentrations of Uranium by Ion Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 1997. **12**(3): p. 355.
11. Vajda, N. and C.K. Kim, *Determination of transuranium isotopes (Pu, Np, Am) by radiometric techniques: a review of analytical methodology*. Analytical Chemistry, 2011. **83**(12): p. 4688.
12. Jaison, P.G., P. Kumar, and M.V. Telmore *Liquid chromatographic studies on the behaviour of Pu(III), Pu(IV) and Pu(VI) on a RP stationary phase in presence of  $\alpha$ -Hydroxyisobutyric acid as a chelating agent*. Radiochim. Acta, 2017. **105**(4): p. 295.



## Chapitre V: Mesures isotopiques sur signaux transitoires obtenues par EC-ICPMS-MC

<b>V.1. Etude des signaux transitoires et phénomène de dérive isotopique</b>	<b>168</b>
<b>V.1.1. Observation d'un phénomène de dérive isotopique</b>	<b>168</b>
<b>V.1.2. Etude du phénomène de fractionnement isotopique du néodyme en électrophorèse capillaire</b>	<b>171</b>
V.1.2.1. Matériel et méthodes	171
V.1.2.2. Mise en évidence d'un fractionnement isotopique dépendant de la masse induit par l'électrophorèse capillaire	174
V.1.2.3. Etude des paramètres pouvant influencer l'amplitude du fractionnement issu de la séparation	178
V.1.2.4. Conclusion	185
<b>V.2. Etude de la correction du biais de masse par la méthode d'injection de standards</b>	<b>186</b>
<b>V.2.1. Injection de standards entre les séparations</b>	<b>186</b>
<b>V.2.2. Injection de standards pendant les séparations</b>	<b>187</b>
<b>V.2.3. Validation de l'interface de couplage pour la correction du biais de masse</b>	<b>189</b>
<b>V.3. Mesures des rapports isotopiques de l'U et du Pu sur signaux transitoires</b>	<b>191</b>
<b>V.3.1. Echantillons d'étude</b>	<b>191</b>
<b>V.3.2. Résultats</b>	<b>191</b>
V.3.2.1. Mesures isotopiques de l'uranium sur des standards isotopiques	191
V.3.2.2. Mesures isotopiques du Pu et de l'U sur combustible irradié de type MOX	200
<b>V.4. Conclusion</b>	<b>205</b>
<b>V.5. Références Bibliographiques</b>	<b>207</b>



Après avoir optimisé les séparations entre U/Th/Bloc Lanthanides et entre U/Pu/Bloc Lanthanides, nous nous sommes intéressés à l'application de ces séparations pour la mesure de rapports isotopiques multi-élémentaires en ligne. La technique de spectrométrie de masse qui va permettre d'obtenir les rapports isotopiques les plus justes et fidèles est l'ICPMS-MC [1-7]. Les principes généraux de l'instrument utilisé dans cette étude ainsi que les caractéristiques concernant son couplage avec l'électrophorèse capillaire ont été présentés dans le chapitre II. Le premier défi analytique pour la mesure de rapports isotopiques en couplage avec une technique séparative réside dans la gestion des signaux générés qui sont qualifiés de signaux transitoires. Le second défi analytique qui se pose concerne la correction du biais de masse, phénomène inhérent à la technique (voir chapitre II). Lors de l'analyse en mode continu d'échantillons issu du nucléaire, cette correction est réalisée en l'absence d'un rapport isotopique invariant par la méthode dite de standard bracketing [8]. Un standard isotopique est analysé avant et après l'échantillon dans un court intervalle de temps (une dizaine de minutes généralement), dans la même gamme de concentration et le même milieu chimique. Dans le cas où la séparation est réalisée en ligne il est nécessaire de développer une stratégie analytique afin de pouvoir injecter, au cours de la séparation, des standards isotopiques au plus près de l'élément d'intérêt.

Ce chapitre est donc consacré à l'étude des signaux transitoires obtenus en électrophorèse capillaire couplée à l'ICPMS-MC lors des séparations mises en place précédemment en se focalisant dans un premier temps sur la dérive isotopique observée lors de l'acquisition des rapports isotopiques. Nous nous efforcerons de discriminer la part de la dérive pouvant être engendrée par le décalage des temps de réponse des amplificateurs et la part pouvant être générée au cours de la séparation. Une étude plus approfondie sur le fractionnement isotopique observé au cours de la séparation sera menée sur le Nd et nous démontrons que malgré le fractionnement isotopique les méthodes de traitement permettent de corriger parfaitement les données. Dans un second temps la correction du biais de masse sera abordée avec, entre autres, le développement d'une interface permettant la meilleure correction de biais de masse possible, en analysant le standard au plus près dans le temps de migration de l'élément étudié et dans des conditions similaires. Enfin, les résultats de mesures en ligne des rapports isotopiques de l'uranium et du plutonium seront présentés et les justesses et les reproductibilités obtenues seront discutées. Ces mesures ont été réalisées sur des standards isotopiques dans un premier temps puis sur un échantillon de combustible irradié de type MOX. Les résultats obtenus en couplage EC-ICPMS-MC seront comparés aux résultats ayant

été obtenus au laboratoire avec un protocole dit hors-ligne. Une comparaison des performances analytiques et les avantages en termes de réduction des déchets, des quantités d'éléments et de temps d'analyse entre les deux approches seront discutés.

## **V.1. Etude des signaux transitoires et phénomène de dérive isotopique**

Si le couplage entre techniques séparatives et ICPMS est maintenant très développé entre autres pour l'analyse isotopique [9] et si le couplage EC-ICPMS est très majoritairement utilisé pour des études de spéciation [10], peu d'études jusqu'à maintenant se sont intéressées au couplage entre techniques électrocinétiques et ICPMS pour la mesure de rapports isotopiques. L'objectif de la première partie de ce chapitre est d'étudier les signaux transitoires obtenus en EC-ICPMS-MC lors des séparations mises en œuvre et d'étudier plus particulièrement le phénomène de dérive isotopique observé. Dans un premier temps, un phénomène de fractionnement isotopique induit par la séparation sera mis en évidence. Une étude de certains paramètres qui influent sur ce phénomène sera présentée sur des signaux obtenus par EC-ICPMS-MC. Cette étude a été réalisée sur un élément très étudié au laboratoire et d'importance majeure dans les combustibles irradiés, le Nd.

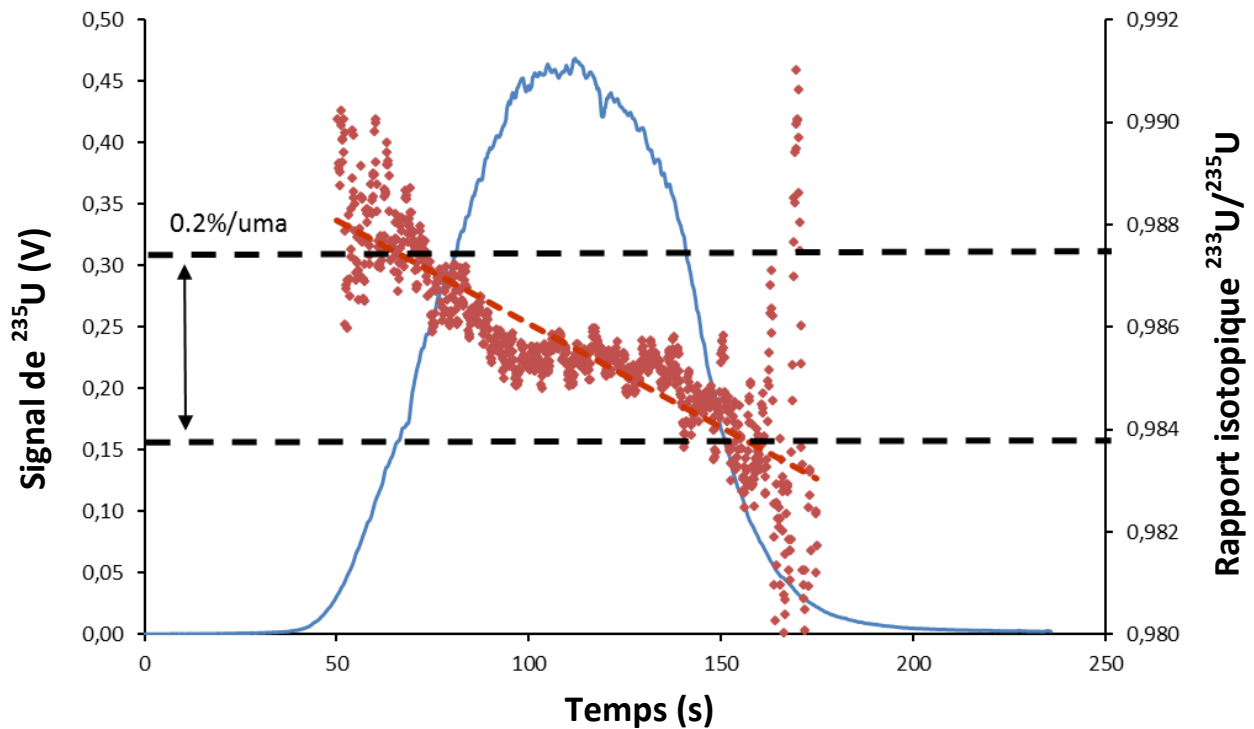
### **V.1.1. Observation d'un phénomène de dérive isotopique**

Dans un premier temps, les conditions optimales de séparation U/Th/Bloc lanthanides détaillées dans le chapitre III ont été utilisées afin de réaliser des premières mesures de rapports isotopiques sur l'uranium en couplage EC-ICPMS-MC. L'électrophorèse capillaire a été couplée à l'ICPMS-MC avec un système d'introduction composé d'un nébuliseur MiraMist CE et d'une chambre cyclonique de 20 mL. Afin, dans un premier temps, de faciliter la mesure des rapports isotopiques au cours de la détection de l'U il a été décidé d'injecter 300 nL d'un standard isotopique contenant autant de  $^{233}\text{U}$  que de  $^{235}\text{U}$  et de  $^{238}\text{U}$  (IRMM 199, Certificat d'analyse en Annexe) à une concentration de 20 ppm (quantité injectée en élément d'environ 6 ng). Ce standard isotopique d'U a été choisi car ses rapports isotopiques sont proches de 1 et les signaux obtenus sur les trois isotopes majeurs seront équivalents. Afin de vérifier la répétabilité des mesures quatre injections indépendantes ont été réalisées. Les temps de migration observés pour l'uranium ont été compris entre 40 et 45 minutes et les intensités maximales comprises entre 0,4 et 0,6 volt sur l'isotope 235 de l'U. L'acquisition du signal a été effectuée avec un temps d'intégration de 0,131 secondes pour



chaque analyse réalisée. Pour les quatre injections réalisées une dérive des rapports isotopiques a été observée au cours de la migration de l'U.

La Figure V-1 présente une des injections réalisées et représente l'intensité de  $^{235}\text{U}$  en fonction du temps ainsi que les valeurs des rapports  $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$  mesurés point par point au cours de la détection du pic. L'échelle de temps représentée sur la Figure V-1 a comme référentiel le début de la détection du pic et non le début de l'analyse. Une dérive du rapport  $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$  est clairement observée avec une valeur du rapport  $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$  qui diminue au cours de la détection du pic de l'U. Cette dérive est estimée à environ 0,20 % par unité de masse atomique (uma).



**Figure V-1.** Profil de migration de  $^{235}\text{U}$  (en bleu) en couplage EC-ICPMS-MC (longueur de capillaire 95cm, tension appliquée 20 kV) et rapport isotopique  $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$  (en rouge) au cours de l'migration du pic d'U pour un standard isotopique contenant trois isotopes de l'U (233, 235, 238) en proportion équivalente. Temps d'intégration : 0,131 s. Conditions équivalentes à celles du chapitre III (électrolyte : acide acétique  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ , nitrate d'ammonium  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 3).

Une dérive est aussi observée pour le rapport  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  et elle présente la tendance inverse soit une augmentation de la valeur du rapport mesuré au cours de la détection du pic. Comme il a été rappelé dans l'introduction de ce chapitre, une dérive a déjà été observée dans plusieurs études [11-16] lors d'acquisition de signaux transitoires et plusieurs origines sont envisagées. Les deux principales causes mises en évidence sont d'une part une dérive

instrumentale liée au temps de réponse différents des amplificateurs des cages de Faraday [11, 14] et d'autre part cette dérive peut aussi être induite par la technique séparative mise en œuvre [11, 13]. Dans notre cas, nous avons attribué aux cages de Faraday les amplificateurs dont les temps de réponse étaient les plus proches (les plus en phase,  $\Delta t$  entre 1 et 2 ms) afin de minimiser la dérive instrumentale. Ensuite, de l'U seul a été injecté sans application d'une tension et analysé en poussant l'échantillon via l'application d'une surpression. Aucune dérive quantifiable n'a été observée pour ces analyses réalisées « sans séparation ». Ainsi la dérive isotopique observée pour les tests effectués dans les conditions de séparation (avec courant) ne peut pas être entièrement expliquée par les différences entre les temps de réponse des amplificateurs.

Le sens de la pente de la dérive du rapport  $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$  indique un décalage lors de la détection des isotopes avec l'isotope 233 détecté un peu en avance par rapport à l'isotope 235. En ce qui concerne, le rapport  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  le sens de la pente de la dérive observée est inversé en comparaison avec le rapport  $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ . Ce sens de pente indique que l'isotope 235 est détecté un peu en avance par rapport à l'isotope 238. On peut en conclure que le phénomène observé semble dépendant de la masse. Si ce fractionnement isotopique a pour origine la séparation par EC, il est logique de supposer que cela signifie que les isotopes d'un même élément possèdent des mobilités électrophorétiques ( $\mu_{ep}$ ) légèrement différentes. Cela concorde avec les observations faites lors de précédents travaux employant l'électrophorèse capillaire pour séparer les isotopes ou déterminer la mobilité électrophorétique des isotopes d'élément plus légers [13, 17-20].

Cette observation étant très intéressante et encore peu discutée pour des études en électrophorèse capillaire il a été décidé d'approfondir l'étude du phénomène de fractionnement isotopique observé. Pour cela nous nous sommes focalisé sur des études sur l'élément Nd. Le Nd a déjà été étudié au LANIE [11] lors de l'acquisition de signaux transitoires en couplage LC-ICPMS-MC et ITP-ICPMS-MC et il représente un intérêt majeur dans le domaine du nucléaire. Il est notamment utilisé pour suivre l'évolution de la fission dans les combustibles car son taux de formation est linéaire avec le taux de combustion (cf Chapitre I). En outre le Nd possède naturellement 7 isotopes dont l'abondance varie entre 5,6% ( $^{150}\text{Nd}$ ) et 27,2% ( $^{142}\text{Nd}$ ) ce qui permet d'avoir des mesures sur une large gamme de rapports isotopiques. Le Nd ne pose pas de problème de stabilité en termes de degré d'oxydation, les conditions opératoires peuvent donc être aisément modifiées sans induire de

variation d'états chimiques en cours de séparation. Enfin la séparation en électrophorèse et isotachophorèse capillaire des lanthanides présents dans le combustible est bien maîtrisée au LANIE et les conditions de séparation bien établies [13, 21].

### **V.1.2. Etude du phénomène de fractionnement isotopique du néodyme en électrophorèse capillaire**

Les études qui suivent s'appuient sur la séparation précédemment développée par Vio et al. de 13 lanthanides par isotachophorèse (ITP) [21]. Dans ces conditions expérimentales, une dérive des rapports isotopiques au cours de la détection du plateau de Nd et du Sm avait été constatée. Les auteurs avaient alors avancé l'hypothèse d'un retard de migration entre les isotopes induit par la séparation pour expliquer l'origine de la dérive constatée.

L'objectif de cette partie est d'étudier plus en détails cette dérive des rapports isotopiques, de confirmer que cette dérive est causée par un fractionnement isotopique induit par l'électrophorèse capillaire, d'étudier les paramètres pouvant influencer l'amplitude du fractionnement isotopique observée et de comparer l'amplitude de fractionnement observée en mode EC et en mode ITP.

#### **V.1.2.1. Matériel et méthodes**

##### **V.1.2.1.1. Électrolytes**

Toutes les solutions utilisées sont préparées avec l'eau ultrapure comme solvant. Les différents lavages et rinçages ont été réalisés avec de l'acide nitrique 2 % distillé au LANIE à partir d'acide nitrique commercial 65 % (Merck) et une solution de soude commerciale à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (TitriPUR, Merck).

Une solution à 0,014 mol.L<sup>-1</sup> d'agent complexant HMBA (SAFC, Sigma-Aldrich) tamponnée à un pH de 4,50 par une solution saturée d'acétate d'ammonium (Fluka Analytical, Sigma-Aldrich) correspondant à une concentration en solution d'environ 0,015 mol.L<sup>-1</sup> a été employée comme électrolyte de séparation. En fonction de la technique de séparation utilisée, l'électrolyte de séparation sera qualifié d'électrolyte de fond en électrophorèse ou bien d'électrolyte leader en ITP.

Pour la séparation par ITP, l'électrolyte terminal est composé d'une solution d'acide acétique à  $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$  (SCP Science).

Pour les tests en milieu non complexant, l'acide 2-morpholin-4-yl ethanesulfonique (MES) monohydrate (BioUltra, Sigma-Aldrich) a été utilisé comme électrolyte de séparation. Afin d'obtenir des conditions de concentration, force ionique et pH similaires à celles employées en milieu complexant avec l'HMBA, une solution à  $0,019 \text{ mol.L}^{-1}$  a été préparée et son pH a été ajusté avec une solution d'acide perchlorique (SupraPur, Merck), alors que la force ionique a été ajustée par ajout de perchlorate de sodium (ACS Reagent, Sigma-Aldrich).

#### **V.1.2.1.2. Echantillons**

Pour chaque solution d'échantillon préparée, une quantité donnée de Nd est prélevée à partir d'une solution élémentaire certifiée en concentration et conditionnée en acide nitrique 2% (solution Spex) et déposée dans un flacon Savillex® en PFA. Cette solution est ensuite portée à sec ( $90^\circ\text{C}$ ) puis reprise dans un volume défini d'électrolyte.

La solution Spex de Nd utilisée a été qualifiée au laboratoire par spectrométrie de masse à thermo-ionisation [22] afin de garantir l'exactitude des rapports isotopiques du Nd. Il s'agit de la même solution qui a été utilisé pour l'étude en couplage LC-ICPMS-MC du Nd [11]. Tout au long de cette étude, deux concentrations ont été utilisées : une solution à 10 ppm pour l'optimisation des paramètres instrumentaux et une solution à 50 ppm pour l'échantillon.

#### **V.1.2.2.1. Matériel**

##### **Système séparatif**

Les séparations sont réalisées avec un système d'électrophorèse capillaire Agilent Technologies 7100 CE. Le capillaire de séparation utilisé est un capillaire de silice vierge (Polymicro Technologies, Molex). Aucun traitement de surface n'a été réalisé. Un détecteur conductimétrique sans contact TraceDec (Innovative Sensor Technologies GmbH) est placé le long du capillaire afin de pouvoir suivre la séparation pendant l'acquisition et de pouvoir déterminer les temps d'injection en mode hydrodynamique. Les paramètres relatifs à la séparation sont présentés dans le Tableau V-1.

## **Couplage**

Le nébuliseur utilisé en sortie de séparation est un MiraMist CE (Burgener Research Inc.), comme précédemment. La chambre de nébulisation est une chambre cyclonique de petit volume (20 mL). Les débits de liquide de compensation du MiraMist CE sont gérés par un contrôleur de pression MFC (Fluigent).

## **ICPMS-MC**

Les mesures isotopiques sont réalisées avec un ICPMS-MC Neptune Plus™ (ThermoFisher Scientific), (présenté dans le chapitre II). Les détecteurs utilisés sont des cages de Faraday dont les amplificateurs possèdent une résistance de  $10^{11}$  Ohm. La configuration des cages de Faraday a été ajustée au début de l'étude (voir Tableau V-1) et les autres paramètres instrumentaux optimisés avant chaque démarrage des acquisitions. Le temps d'intégration a été fixé à 0,131 s. Tous les rapports isotopiques ont été calculés par rapport à l'isotope 144 du Nd. Afin de réduire l'instabilité du signal, les données collectées ont été retraitées en divisant toutes les données en bloc de 10 points glissants (1,31 secondes) qui sont ensuite intégrés bloc par bloc. C'est-à-dire que la valeur d'un point est moyennée avec la valeur des 9 points suivants.

### **V.1.2.1.2. Méthodes et conditions d'analyse**

Une analyse implique la détermination des conditions d'injection, le conditionnement du capillaire, l'injection de l'électrolyte puis de l'échantillon et enfin la séparation. Avant la séparation, une expérience préliminaire doit être menée pour déterminer le temps d'injection. Le détecteur conductimétrique est placé à 45 cm de la fin du capillaire. Pour ce faire, le capillaire est préalablement rincé 2 minutes à 6 bars de pression avec successivement de l'eau, de l'acide nitrique 2 %, de l'eau, de la soude  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et enfin de l'eau. Ensuite il est conditionné avec l'électrolyte de séparation pendant 30 minutes. Une petite quantité d'eau est alors injectée puis poussée avec de l'électrolyte de séparation à une pression identique à la pression d'injection. D'après le temps d'arrivée de l'eau au détecteur le temps d'injection à une pression donnée peut être défini en fonction de la quantité d'échantillon à injecter. La phase d'injection peut alors être réalisée en injectant tout d'abord l'électrolyte de séparation dans le capillaire puis l'échantillon sur une longueur respective de 0,5 et 5 cm pour l'EC et pour l'ITP. Les séparations qui suivent sont réalisées en appliquant une différence de potentiel

comprise entre 11,3 kV et 30 kV. Entre chaque séparation, un rinçage de 2 minutes à 6 bars par de l'eau, de l'acide nitrique 2 %, de l'eau, de la soude 0,1 mol.L<sup>-1</sup> est successivement réalisé.

**Tableau V-1.** Paramètres instrumentaux et conditions opératoires

<b>Système EC/ITP</b>	
Appareil	Agilent 7100 CE
Tension appliquée	11,3-30 kV
Capillaire CE/ITP	silice, diamètre interne 50 µm, diamètre externe 365 µm, longueur 0,75-2 m
Mode d'injection	hydrodynamique
Electrolyte support EC/électrolyte leader ITP	HMBA 0,014M pH: 4,5 ajusté avec de l'acétate d'ammonium
ITP électrolyte terminal	Acide acétique 0,015M
Nébuliseur	Mira Mist CE
Chambre de nébulisation	Cyclonique (Volume: 20 mL)
Electrolyte de compensation (EdC)	EC: électrolyte de séparation ITP: électrolyte leader
Débit de l'EdC	10 µL.min <sup>-1</sup>
Débit du gaz de nébulisation (Ar)	0,9 L.min <sup>-1</sup>

### **Système ICPMS**

Puissance RF	1300 W
Débit du gaz de Plasma	16 L.min <sup>-1</sup>
Débit de gaz Auxiliaire	1 L.min <sup>-1</sup>
Acquisition de données	1 block, entre 1 et 15690 cycles Temps d'intégration 0,131s

### **Configurations de cages**

<b>Cages de faraday</b>	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
<b>Isotopes</b>	<sup>140</sup> Ce	<sup>142</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd	<sup>144</sup> Nd	<sup>145</sup> Nd	<sup>146</sup> Nd	<sup>147</sup> Sm	<sup>148</sup> Nd	<sup>150</sup> Nd
<b>Amplificateurs</b>	4	2	6	3	5	1	7	8	9
<b>Temps de réponse τ (s)</b>	0,1009	0,1068	0,1056	0,1057	0,1073	0,1045	0,0914	0,1055	0,1046

#### **V.1.2.2. Mise en évidence d'un fractionnement isotopique dépendant de la masse induit par l'électrophorèse capillaire**

L'objectif de cette partie est de mettre en évidence l'implication de la séparation par EC dans le phénomène de dérive isotopique observé en couplage EC-ICPMS-MC. Cela a été réalisé en appliquant au préalable une méthode de traitement des données pour corriger les rapports isotopiques mesurés de la différence de temps de réponse des amplificateurs. Pour les

premiers tests un capillaire de 100 cm a été utilisé. Une zone d'échantillon de 0,5 cm correspondant à environ 0,5 ng de Nd a été injectée. La valeur de la tension appliquée était de 15 kV. L'intensité de signal maximale obtenue a été de 3 Volts pour l'isotope le plus abondant, le  $^{142}\text{Nd}$ .

La ligne de base a été prise en compte en intégrant le bruit de fond du signal pendant 20 s avant la détection du pic de Nd. La Figure V-2a, représente le signal obtenu sur le  $^{144}\text{Nd}$  et le rapport  $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  au cours de la détection du pic. Il a été décidé de représenter préférentiellement l'évolution du rapport  $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  afin que l'écart de masse entre les deux isotopes (6) soit maximal. Cela permet de maximiser l'amplitude du fractionnement si celui-ci est dépendant de la masse. Une dérive importante de la valeur du rapport est observée avec une augmentation plus accentuée en début de pic jusqu'à l'apex. Cette dérive a été estimée graphiquement pour le rapport  $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  à environ 6 % soit 1 %/uma.

Afin d'isoler la dérive induite par le fractionnement isotopique de la dérive produite par le décalage de temps de réponse des amplificateurs des cages de Faraday, les signaux bruts obtenus ont été corrigés de ce décalage. Pour cela, la méthode proposée par Gourgiotis et al. [15] a été développée. Elle consiste à déterminer, dans un premier temps, le temps de réponses des différents amplificateurs ( $\tau$ ) disponibles sur l'ICPMS-MC en suivant la procédure décrite précédemment (voir chapitre II). Puis la correction a été appliquée sur toutes les intensités mesurées en utilisant l'équation V.1. décrite dans la note technique de Thermo Fisher Scientific [23].

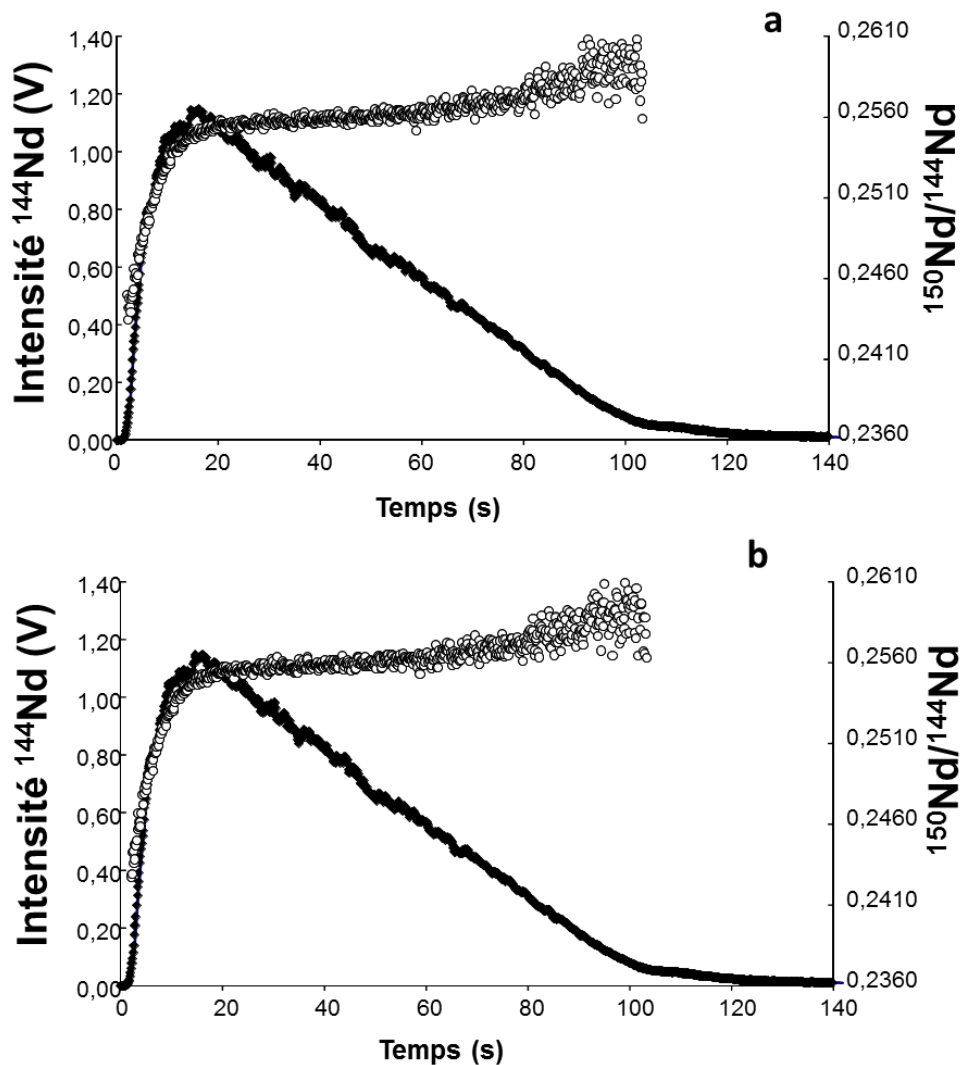
$$I_{corr} = \frac{I_2 - I_1}{t_2 - t_1} \times \tau \quad \text{Eq. V.1}$$

Avec  $I_{corr}$  l'intensité du signal corrigé,  $I_2$  l'intensité du signal à  $t = t_2$ ,  $I_1$  l'intensité du signal à  $t = t_1$ ,  $t_2 - t_1$  correspond à deux fois le temps d'intégration choisi,  $\tau$  le temps de réponse de l'amplificateur donné dans le Tableau V-1. Cette méthode de mesure des taux ( $\tau$ ) est équivalente à celle discutée par Gourgiotis et al. en 2017 [24].

Cette formule de correction prend en compte à la fois le temps de réponse de l'amplificateur et le temps d'intégration choisi pour la mesure. La Figure V-2b représente l'évolution du rapport  $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  corrigé du décalage temporel des amplificateurs. Elle illustre que l'amplitude de fractionnement observé ne diminue pas après correction du décalage de temps de réponse des amplificateurs. Cette observation est la même pour tous les

rappports isotopiques du Nd, y compris pour le rapport  $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  pour lequel le décalage de temps de réponse des amplificateurs est le plus important (1,6 ms). Ce décalage n'a donc pas d'impact significatif dans notre cas sur la dérive temporelle des rapports isotopiques.

Pour les rapports isotope léger/ isotope lourd, une diminution de la valeur du rapport se produit au cours de la migration du Nd. Pour les rapports isotope lourd/ isotope léger le phénomène inverse a été observé, la valeur du rapport augmente au cours de la migration du Nd. Cette tendance suggère que la dérive isotopique est dépendante de la masse des isotopes.



**Figure V-2.** Profil de migration du  $^{144}\text{Nd}$  en couplage EC-ICPMS-MC (longueur de capillaire 100cm, tension appliquée 15kV, sans pression additionnelle) et rapport isotopique  $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  au cours de la détection du Nd : a) rapport  $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  brut et b) rapport  $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  corrigé du décalage de temps de réponse des amplificateurs.

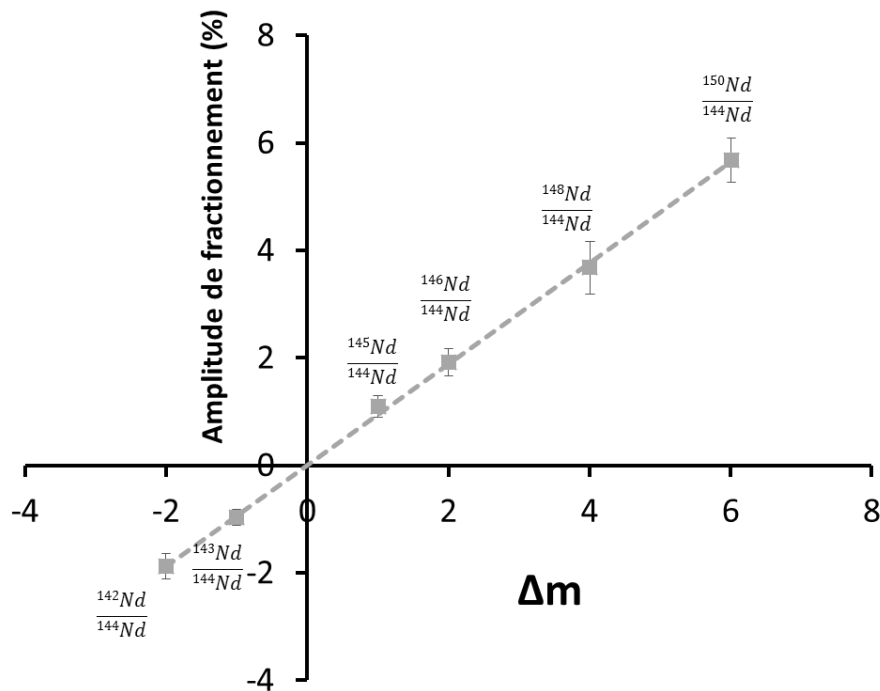
Afin de confirmer que le phénomène observé est dépendant de la masse, l'amplitude du fractionnement a été calculée après correction des signaux pour chaque rapport



$^{XXX}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . Une fenêtre d'intégration de 85% autour de l'apex du pic de  $^{144}\text{Nd}$  a été fixée afin que les intensités des signaux mesurés pour chacun des isotopes soient supérieures à 30 mV. Pour chaque rapport, l'amplitude de fractionnement a été calculée en pourcent (%) en divisant la différence entre la valeur extrême en début de pic ( $R_{\text{début}}$ ) et la valeur extrême en fin de pic ( $R_{\text{fin}}$ ) par la valeur du rapport calculé avec la méthode des pentes ( $R_{\text{LRS}}$ ) [25] suivant la formule :

$$\text{Fractionnement (\%)} = \frac{R_{\text{debut}} - R_{\text{fin}}}{R_{\text{LRS}}} \times 100 \quad \text{Eq. V.2}$$

La Figure V-3 représente l'amplitude de fractionnement des rapports  $^{XXX}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  en fonction de la différence de masse entre les deux isotopes ( $\Delta m$ ).  $\Delta m$  est négatif pour les rapports des isotopes de masse inférieure au  $^{144}\text{Nd}$  et positif pour les rapports des isotopes de masse supérieure au  $^{144}\text{Nd}$ . Comme l'illustre la figure, l'amplitude du fractionnement observée est plus intense pour les rapports isotopiques entre isotopes ayant des masses plus éloignées. De plus, l'amplitude de fractionnement est proportionnelle à la différence de masse des isotopes car les rapports isotopiques suivent une évolution linéaire du fractionnement en fonction de  $\Delta m$ .



**Figure V-3.** Pourcentage d'amplitude de fractionnement isotopique entre les isotopes du Nd (avec  $^{144}\text{Nd}$  comme référent) en fonction de la différence de masse entre les isotopes ( $m(^{XXX}\text{Nd}) - m(^{144}\text{Nd})$ ). Longueur de capillaire 100 cm, tension appliquée 15 kV, sans ajout de pression.

En conclusion, une dépendance en masse du fractionnement isotopique est bien observée, ce qui est en accord avec l'hypothèse de fractionnement induit par la séparation. Il

est donc intéressant d'étudier l'influence potentielle des différents paramètres opératoires influençant l'efficacité d'une séparation par EC sur l'amplitude du fractionnement.

### V.1.2.3. Etude des paramètres pouvant influencer l'amplitude du fractionnement issu de la séparation

En électrophorèse capillaire, la mobilité apparente des ions ( $\mu_{app}$ ) est une combinaison de la mobilité électrophorétique ( $\mu_{ep}$ ) et du flux électroosmotique ( $\mu_{eof}$ ) avec  $\mu_{app} = \mu_{ep} + \mu_{eof}$ . Ici, le flux électroosmotique a une contribution constante sur la mobilité apparente et dépend de certaines propriétés physiques du système de séparation et de l'électrolyte de séparation.

$$\mu_{eof} = \frac{\varepsilon \times \zeta}{4\pi \times \eta} \quad \text{Eq. V.3}$$

Avec  $\varepsilon$  la constante diélectrique,  $\zeta$  le potentiel zéta et  $\eta$  la viscosité de l'électrolyte.

La mobilité électrophorétique d'un autre coté dépend de la charge apparente de l'ion ( $q$ ) et de son rayon hydrodynamique en solution ( $r$ ) :

$$\mu_{ep} = \frac{qe}{r \times \eta \times 6\pi} \quad \text{Eq. V.4}$$

La vitesse électrocinétique apparente ( $v_{ec}$ ) de migration en EC est exprimée en fonction de la mobilité apparente des ions et du champ électrique comme suit :

$$v_{ec} = \mu_{app} \times E = (\mu_{ep} + \mu_{eof}) \times E \quad \text{avec} \quad E = \frac{V}{L} \quad \text{Eq. V.5}$$

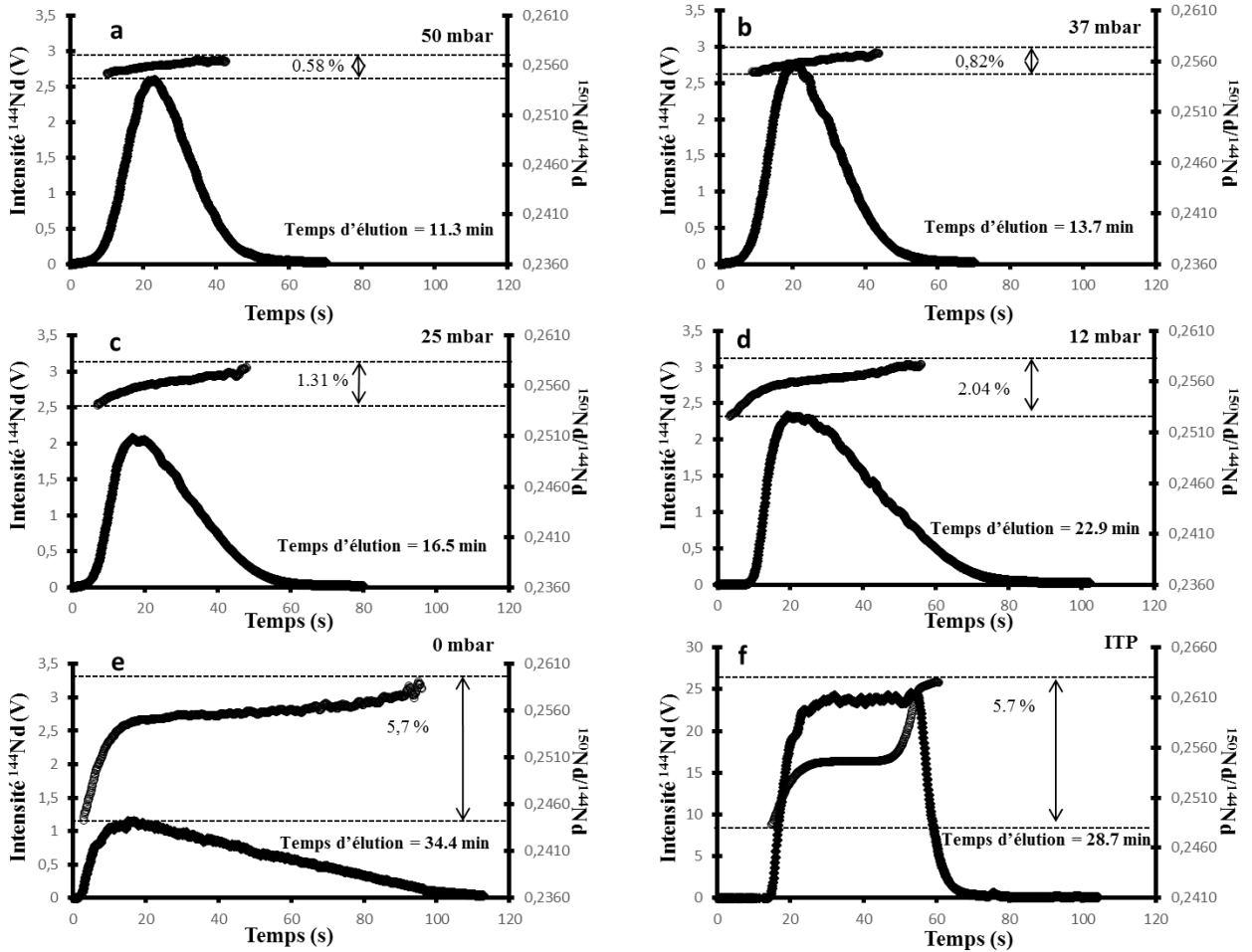
Dans cette partie, l'objectif est d'étudier les paramètres de séparation qui pourraient influencer l'amplitude de fractionnement observée sans changer la vitesse et la mobilité électrophorétique des ions. La viscosité ou la force ionique qui influence la mobilité comme l'illustre l'équation V.4 n'ont donc pas été modifiées. Comme le fractionnement isotopique qui nous intéresse ici est celui potentiellement induit par la séparation, il a été décidé de faire varier la vitesse de migration des ions par l'apport d'une composante de mobilité générée par un flux hydrodynamique ( $v_{hydro}$ ). De plus, si  $E$  et  $v_{hydro}$  sont maintenus constants, le temps de séparation laissé aux isotopes peut être modulé en diminuant la longueur du capillaire.

La différence de vitesse entre deux isotopes dépend uniquement de leur différence de mobilité électrophorétique. Or, comme la vitesse dépend de la distance et du temps nécessaire

pour parcourir cette distance, plus le temps laissé pour l'analyse sera long plus la séparation sera importante et donc plus le fractionnement observé devrait être grand. Ainsi, le temps de séparation a été modulé de deux façons différentes, en faisant varier la longueur du capillaire de séparation ou en faisant varier le flux hydrodynamique appliqué dans le capillaire au cours des séparations. Le premier paramètre testé a été le flux hydrodynamique, appliqué via la mise sous pression du capillaire, pour modifier les temps de migration et donc modifier artificiellement le temps de séparation. Dans un premier temps, les tests ont été réalisés avec un capillaire de 1 mètre de long et en appliquant une tension de 15 kV aux bornes du capillaire. Cinq valeurs de pressions ont été testées entre 0 et 50 mbar avec un pas de 12,5 mbar. Pour chaque condition testée, 3 injections indépendantes ont été réalisées afin de pouvoir évaluer la répétabilité des mesures.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure V-4 qui présente les formes du pic de migration du  $^{144}\text{Nd}$  pour chaque valeur de pression appliquée et l'évolution de la valeur du rapport  $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  au cours de la détection du Nd. Lorsque la pression appliquée dans le capillaire au cours de l'analyse diminue, le temps de migration augmente du simple au triple environ pour les deux valeurs extrêmes (50 et 0 mbar) et le pic de migration « traîne » après l'apex lorsque l'intensité du signal diminue. Pour des pressions décroissantes, l'amplitude de fractionnement isotopique augmente de 0,6% à 5,7% ( $\pm 0,1\%$ ) pour le rapport  $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . Les formes de pic et les intensités maximales (apex) obtenues sont répétables pour les trois répliques réalisées. Les mêmes tendances sont observées pour les autres rapports  $^{\text{xxx}}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . L'amplitude de fractionnement isotopique dépend donc du temps de séparation. Plus la migration du Nd est longue, plus la séparation entre les isotopes du Nd est importante ce qui concorde avec le comportement attendu pour un fractionnement régi par un processus électrophorétique. En effet, comme le Nd est soumis à une tension pendant une période plus longue et que les différences de mobilités demeurent constantes, la « séparation » des isotopes a plus de temps pour s'effectuer et donc le fractionnement observé est plus important.

La forme de migration du pic de Nd est aussi affectée par les conditions de séparation qui modifient le profil du fractionnement. Ainsi pour l'analyse sans pression ajoutée, le profil de fractionnement se décompose en deux parties. Une première partie où l'amplitude de fractionnement est forte due à une rapide montée du signal et une deuxième zone où l'amplitude est beaucoup plus légère démarrant juste après l'apex lorsque le signal retourne à la ligne de base.



**Figure V-4.** Profil de migration du  $^{144}\text{Nd}$  en couplage EC-ICPMS-MC (longueur de capillaire 100 cm, tension appliquée 15 kV) et rapport isotopique  $^{150}\text{Nd} / ^{144}\text{Nd}$  corrigé du décalage de temps de réponse des amplificateurs au cours de la détection du Nd : pour une pression appliquée dans le capillaire allant de 50 à 0 mbar (a à e) et en mode ITP (f). L'amplitude de fractionnement a été estimée pour la variation de rapport isotopique entre les deux lignes horizontales en pointillés.

L'amplitude de fractionnement obtenue en mode EC a aussi été comparée avec l'amplitude de fractionnement des rapports isotopiques du Nd en mode isotachophorétique (ITP) [13]. Pour ce faire, des analyses en mode ITP ont été réalisées dans les mêmes conditions de séparation à une différence près, le volume d'injection a été multiplié par 10 afin d'obtenir une forme de migration quasi-rectangulaire, ce qui correspond à une bande de migration mono élémentaire de concentration constante (Figure V-4f).

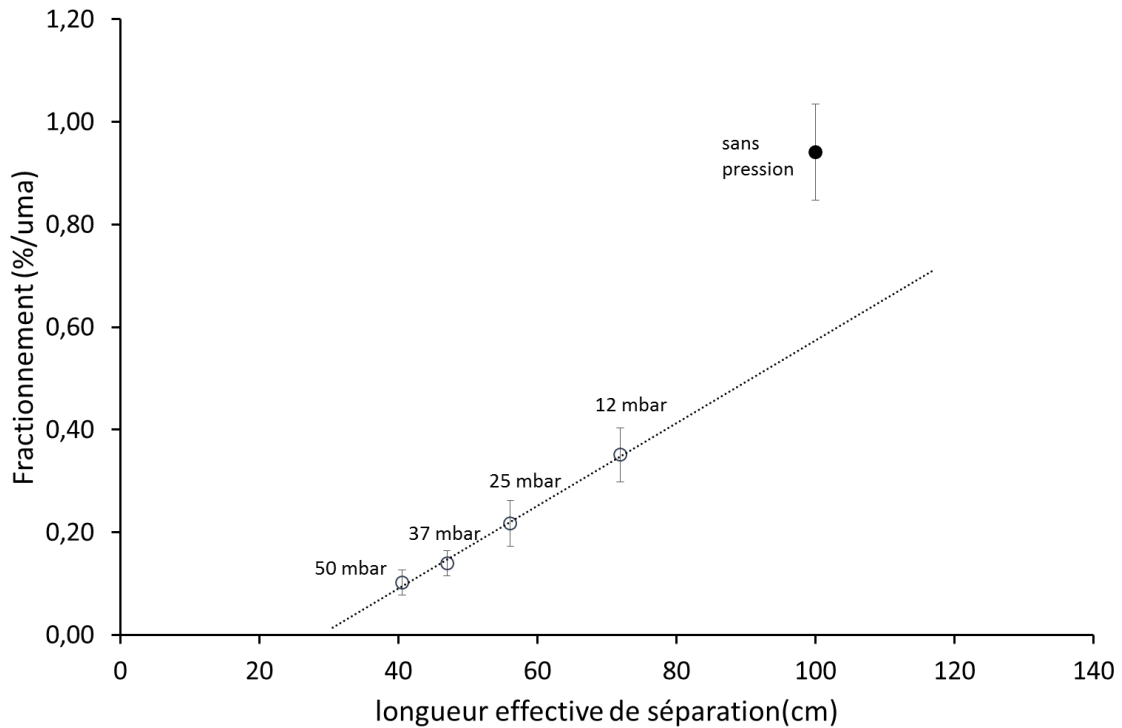
Aucun test en mode ITP n'a été réalisé avec ajout de pression dans le capillaire lors de l'analyse car cela entraîne une forte dispersion et une perte de la forme de pic caractéristique de l'ITP [26-28]. Comme l'illustre la Figure V-4 e et f, les amplitudes de fractionnement observées en EC et en ITP sont identiques ( $5,7 \pm 0,1\%$ ) dans des conditions d'électrolyte, de longueur de capillaire et de tension similaires. Cette observation est en accord avec

l'hypothèse d'un fractionnement dépendant de la masse induit par une différence de mobilités électrophorétiques entre les isotopes du Nd.

La Figure V-5 représente l'amplitude de fractionnement par unité de masse atomique (uma) mesurée dans les conditions précédemment détaillées (100 cm, 15 kV) en fonction de la longueur effective de séparation. Elle représente la longueur de capillaire effective laissée aux isotopes du Nd pour fractionner sous l'effet d'un champ électrique. Pour chaque pression appliquée, la contribution du flux hydrodynamique a été soustraite à la longueur du capillaire afin de calculer la longueur effective de séparation. La contribution du flux hydrodynamique a été évaluée en calculant la vitesse induite par la pression appliquée. La longueur effective de séparation est ainsi calculée grâce à la vitesse du flux ( $v_{hydro}$ ) et le temps de migration du Nd ( $t_m$ ) suivant l'équation :

$$L_{eff} = L_{tot} - L_{hydro} = L_{tot} - v_{hydro} \times t_m \quad \text{Eq. V.6}$$

La valeur de fractionnement/uma a été déterminée en calculant la pente de la variation de l'amplitude de fractionnement en fonction de  $\Delta m$  comme l'illustre la Figure V-3. Les incertitudes pour chaque point ont été calculées grâce aux valeurs extrêmes de pente déterminées avec les écart-types (pour  $k=2$ ) des points expérimentaux.



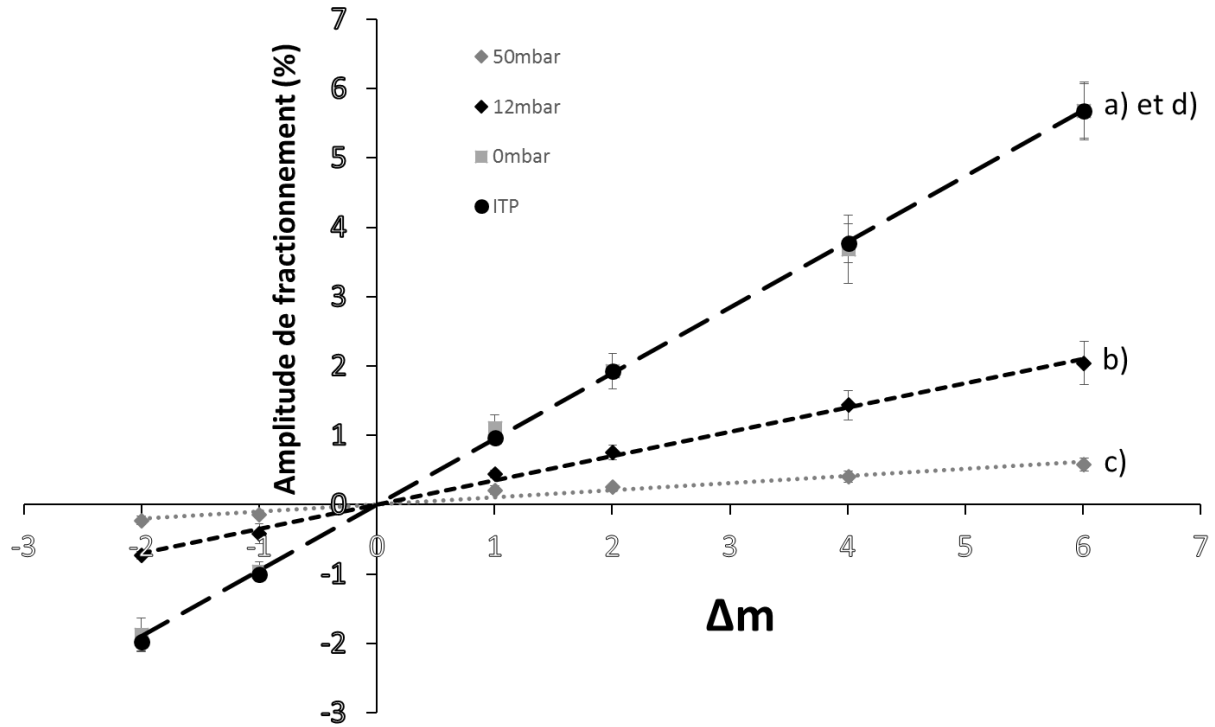
**Figure V-5.** Pourcentage de fractionnement/uma (capillaire de 100 cm, tension appliquée : 15 kV) en fonction de la longueur effective de séparation.

Comme l'illustre la Figure V-5, lorsque la longueur effective de séparation augmente, l'amplitude de fractionnement augmente aussi. Lorsqu'un flux hydrodynamique est ajouté au

protocole de séparation, l'amplitude de fractionnement diminue rapidement de façon linéaire lorsque la pression appliquée augmente. Lorsque la vitesse de déplacement du Nd n'est pas accélérée par l'ajout d'une pression externe, l'amplitude de fractionnement observée ne suit pas le profil linéaire obtenu avec mise sous pression du capillaire. La valeur mesurée (1%) est presque deux fois supérieure à celle attendue si la linéarité était respectée (0,6%). Ce constat peut être expliqué par la forme parabolique induite par le flux hydrodynamique qui peut être une source de dispersion additionnelle en comparaison avec une séparation par EC sans ajout de pression et donc avec un profil de migration considéré comme plat. Ce changement de profil de migration peut introduire un nouvel effet de dispersion expliquant ainsi que l'amplitude de fractionnement soit plus grande lorsqu'il n'y a pas de flux hydrodynamique.

Afin de confirmer que le fractionnement isotopique est dépendant de la masse quelles que soient les conditions, les pentes représentant l'amplitude de fractionnement en fonction de  $\Delta m$  ont été calculées pour chaque condition testée.

La Figure V-6 illustre les droites obtenues pour les tests effectués à 15 kV avec un capillaire de 100 cm (sans pression, à 25 mbar, 50 mbar et en mode ITP). La figure illustre aussi la similarité des résultats obtenus en mode ITP et en mode EC sans ajout de pression dans le capillaire. Ceci s'explique par le fait que les deux modes de séparation sont principalement régis par le même principe de séparation, la mobilité électrophorétique comme expliqué précédemment.

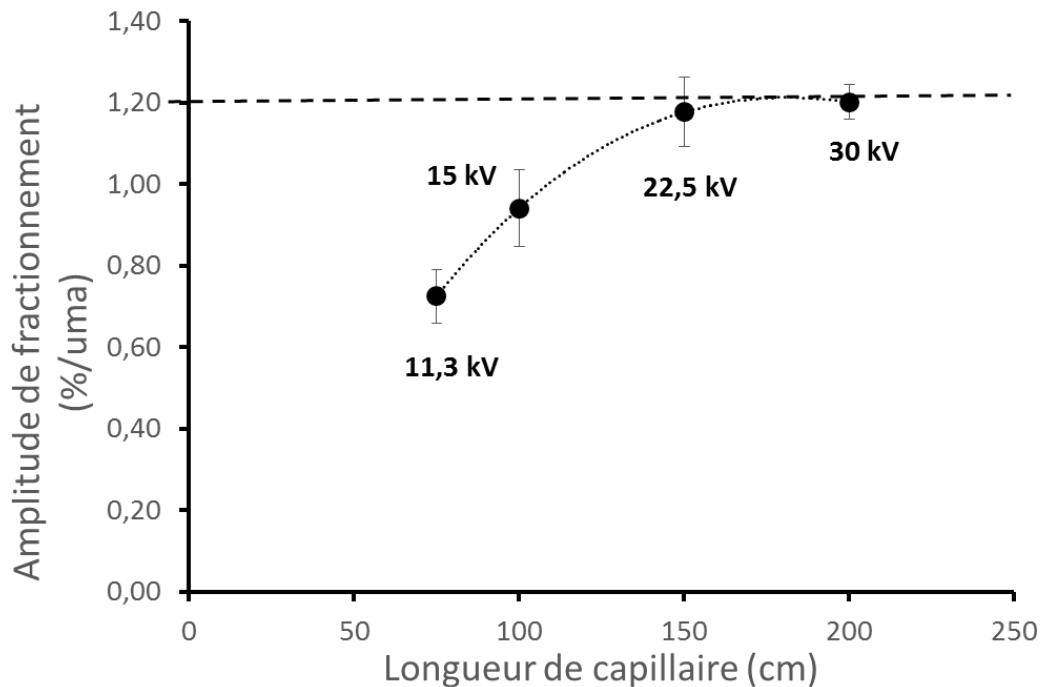


**Figure V-6.** Pourcentage d'amplitude du fractionnement isotopique entre les isotopes du Nd (avec  $^{144}\text{Nd}$  comme référent) en fonction de la différence de masse entre les isotopes ( $m_{(\text{xxxNd})} - m_{(144\text{Nd})}$ ). Longueur de capillaire 100 cm, tension appliquée 15 kV et a) sans pression ajoutée, b) à 12 mbar, c) à 50 mbar et d) en mode ITP.

Afin d'étudier l'influence de la longueur du capillaire de séparation, trois autres longueurs de capillaire ont été testées (75 cm, 150 cm et 200 cm). Le même volume d'échantillon a été injecté pour chaque test en mode EC et la valeur de la différence de potentiel appliquée au capillaire a été adaptée à la longueur du capillaire afin de maintenir une valeur de champ électrique constante. Pour chaque condition testée, trois analyses ont été réalisées pour s'assurer de la répétabilité des mesures.

La Figure V-7 illustre l'influence de la longueur du capillaire sur le fractionnement. Elle représente l'amplitude de fractionnement mesurée par uma en fonction de la longueur du capillaire sans surpression (0 mbar). La valeur d'amplitude de fractionnement mesurée par uma a été déterminée grâce aux pentes obtenues comme celles illustrées sur la Figure V-3. Comme pour la Figure V-5, les incertitudes représentées correspondent à la différence entre la valeur maximale et la valeur minimale de la pente déterminées grâce aux écarts types ( $k=2$ ) des points expérimentaux. L'amplitude de fractionnement augmente significativement (de 0,7 à 1,2%/uma) lorsque que la longueur du capillaire de séparation augmente (de 75 à 200 cm).

Cependant, comme l'illustre la Figure V-7, la variation de fractionnement ne varie pas de façon linéaire avec la longueur de séparation mais plutôt suivant une tendance quadratique vers une possible valeur maximale de fractionnement (autour de 1,2%/uma) pour une longueur de 2 m. Cela représente une longueur de capillaire non conventionnelle pour de l'électrophorèse capillaire, des phénomènes de diffusion ne sont pas à exclure pour expliquer l'observation de cette valeur maximale.



**Figure V-7.** Pourcentage d'amplitude de fractionnement isotopique/uma en fonction de la longueur du capillaire sans ajouter de pression (0 mbar).

Les différentes observations faites au travers de ces expériences démontrent une dépendance de la masse du fractionnement isotopique et une dépendance de fractionnement avec la longueur de séparation effective. Pour expliquer ce phénomène, deux hypothèses peuvent être avancées :

- Les isotopes d'un même élément présentent des mobilités électrophorétiques sensiblement différentes.
- Les isotopes d'un même élément présentent un comportement complexant sensiblement différents qui au travers de leurs équilibre de complexation en solution présenteraient des mobilités électrophorétiques apparentes sensiblement différentes.



La deuxième hypothèse a été étudiée en modifiant les conditions d'électrolyte de séparation afin de modifier uniquement les conditions de complexation. Pour cela l'agent complexant utilisé doit être substitué par un composé non complexant permettant de maintenir les autres paramètres constant (force ionique, pH,...). La composition de l'électrolyte de séparation a ainsi été reproduite en termes de pH et de force ionique identiques à ceux de l'électrolyte utilisé pour les tests précédents (pH : 4,5 et I :  $6 \times 10^{-4}$  M) mais en substituant l'HMBA par du MES, connu pour ne pas être une molécule complexante des lanthanides. Compte tenu des faibles concentrations en acide et sel dans les électrolytes utilisés, la viscosité bien que non mesurée peut être approximée comme identique entre les deux compositions d'électrolyte. Afin de pouvoir comparer les résultats le plus justement possible avec ceux obtenus précédemment, les autres conditions de séparation sont identiques à celles mises en place lors des tests effectués en HMBA avec le capillaire de 1,5 m.

Les résultats obtenus avec l'électrolyte non complexant sont similaires à ceux obtenus avec l'HMBA en ce qui concerne les amplitudes de fractionnement mesurées. La présence d'un agent complexant dans le milieu ne semble pas être le contributeur majeur au fractionnement isotopique constaté. Néanmoins ces premières observations seront à poursuivre car lors des expérimentations l'utilisation du MES comme électrolyte a rendu difficile l'obtention d'une nébulisation stable.

#### **V.1.2.4. Conclusion**

Les résultats obtenus dans cette partie confirment l'existence d'un fractionnement isotopique dont l'origine est non-instrumentale et qui est induit par la technique séparative. Les premiers tests réalisés ont permis de mettre en évidence le fractionnement non instrumental à l'aide d'une méthode de traitement du signal permettant de corriger les valeurs mesurées du décalage temporel entre les amplificateurs des cages de Faraday de l'ICPMS-MC. Cette étude a permis de démontrer que dans notre cas la quasi-totalité de la dérive isotopique observée est dépendante de la masse et due à un fractionnement isotopique induit par l'EC. Ce fractionnement isotopique peut atteindre des amplitudes supérieures à 1% de la valeur du rapport. Une fois l'existence d'un fractionnement isotopique induit par l'EC démontrée, une étude paramétrique a été réalisée. Cette étude a permis de confirmer que certains paramètres influençant les séparations d'éléments par EC ont aussi une influence sur le fractionnement observé en EC-ICPMS-MC. Ainsi la longueur du capillaire et le temps de migration vont impacter l'amplitude de fractionnement de façon non proportionnelle. Ainsi

l'augmentation de la vitesse de migration des analytes dans le capillaire va fortement réduire le fractionnement alors qu'à l'inverse l'augmentation de la distance de séparation va entraîner une augmentation du fractionnement observé avec une évolution du fractionnement semblant tendre vers une valeur maximale. La présence ou non d'un ligand pouvant complexer avec les analytes semble avoir peu ou pas d'influence sur le fractionnement observé.

## **V.2. Etude de la correction du biais de masse par la méthode d'injection de standards**

En plus du fractionnement isotopique un autre phénomène est susceptible d'impacter la justesse des mesures effectuées en ICPMS s'il n'est pas pris en compte. Ce phénomène, appelé biais de masse, est attribué à un effet de charges d'espace au niveau du plasma et de l'interface et entraîne une différence de transmission entre isotopes légers et isotopes lourds. En termes de mesures isotopiques un biais se produit entre le signal mesuré pour les isotopes les plus lourds et le signal mesuré pour les isotopes les plus légers. Plusieurs méthodes existent pour corriger les signaux mesurés de ce biais de masse. La principale est la méthode dite d'injection de standards, qui consiste à injecter un standard isotopique de l'élément avant et après chaque mesure de l'échantillon afin d'évaluer le biais de masse moyen sur la période d'analyse. La difficulté principale dans le cas d'acquisition en couplage EC-ICPMS-MC réside dans la mise en place d'un protocole d'injections de standards qui permette de corriger au mieux ce biais de masse instrumental. Deux options ont été retenues et testées : l'injection du standard via le capillaire entre chaque séparation après rinçage et l'utilisation d'un deuxième nébuliseur dédié à l'injection du ou des standards isotopiques au cours de la séparation.

### **V.2.1. Injection de standards entre les séparations**

La première option étudiée n'entraîne aucune modification de l'interface de couplage entre l'EC et l'ICPMS-MC. Elle consiste à injecter dans le capillaire avant la séparation un standard isotopique de l'élément en appliquant une pression dans le capillaire. Après cette injection, le capillaire est rincé avec l'électrolyte de séparation en maintenant une pression donnée. Une fois l'injection de l'échantillon et la séparation terminée, le capillaire est à nouveau rincé avec l'électrolyte et une nouvelle injection de standards par pression est réalisée. Cette première option a été testée mais a été rapidement écartée pour deux raisons

principales. Tout d'abord, les injections des standards et de l'échantillon sont trop espacées dans le temps pour obtenir une mesure du biais de masse suffisamment proche du passage de l'échantillon pour qu'il soit représentatif. Ensuite et ce point constitue la raison principale pour laquelle cette stratégie n'a pas été retenue, l'injection du standard et de l'échantillon via le même capillaire sans mettre en place un protocole avec différentes solutions de rinçage entraîne une contamination croisée entre les deux. Une autre option a donc été envisagée et cette dernière nécessite une modification de l'interface de couplage.

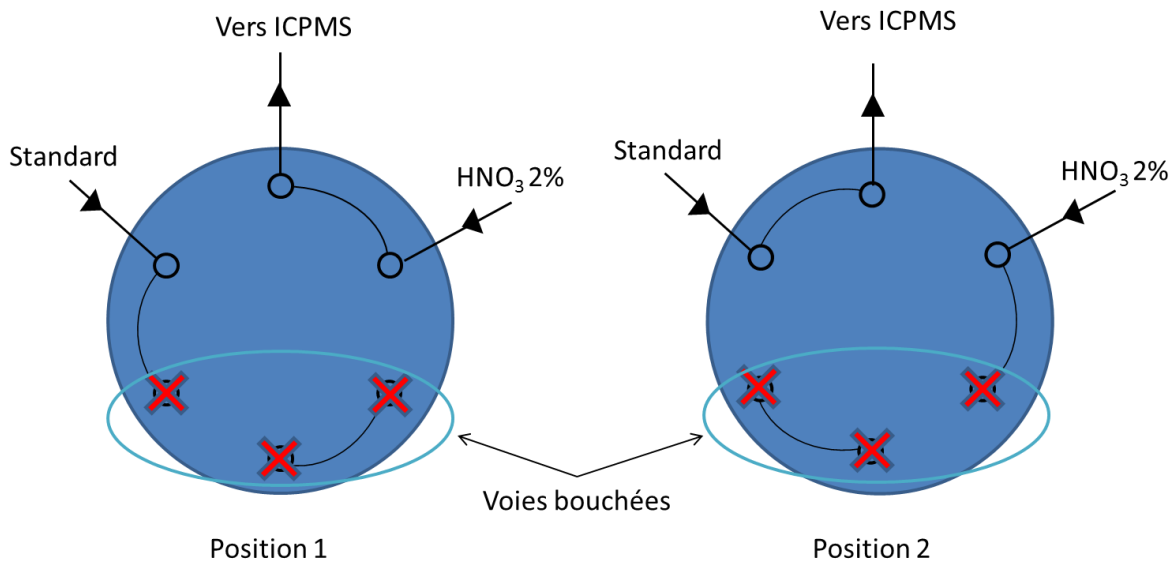
### V.2.2. Injection de standards pendant les séparations

Afin d'envisager l'injection d'un standard sans passer par le capillaire de séparation, il est nécessaire d'introduire un deuxième nébuliseur au niveau du montage de l'interface. Cela a nécessité la conception d'une chambre de nébulisation dotée d'une deuxième entrée adaptée pour l'introduction d'un nébuliseur additionnel. Les études dans la littérature portant sur l'optimisation de la position de deux entrées d'une chambre ont conclu qu'une orientation à 45° des nébuliseurs offrait les meilleures sensibilités et stabilités de signal [29]. Une chambre de nébulisation à double entrée avec un angle de 45° entre les deux nébuliseurs, présentée à la Figure V-8, a ainsi été fabriquée. Les optimisations effectuées sur le montage ont mis en évidence que l'ajout du nébuliseur additionnel entraîne une diminution de la sensibilité. Cette diminution s'explique par la dilution de la solution échantillon nébulisé par le MiraMist CE via l'arrivée dans la chambre d'un deuxième aérosol. L'optimisation du flux de gaz alimentant le MicroMist est le paramètre le plus important pour obtenir la meilleure sensibilité et stabilité de signal. Les débits d'Ar entre les deux nébuliseurs ont été adaptés afin que le débit total de gaz soit proche de 1 L.min<sup>-1</sup>.



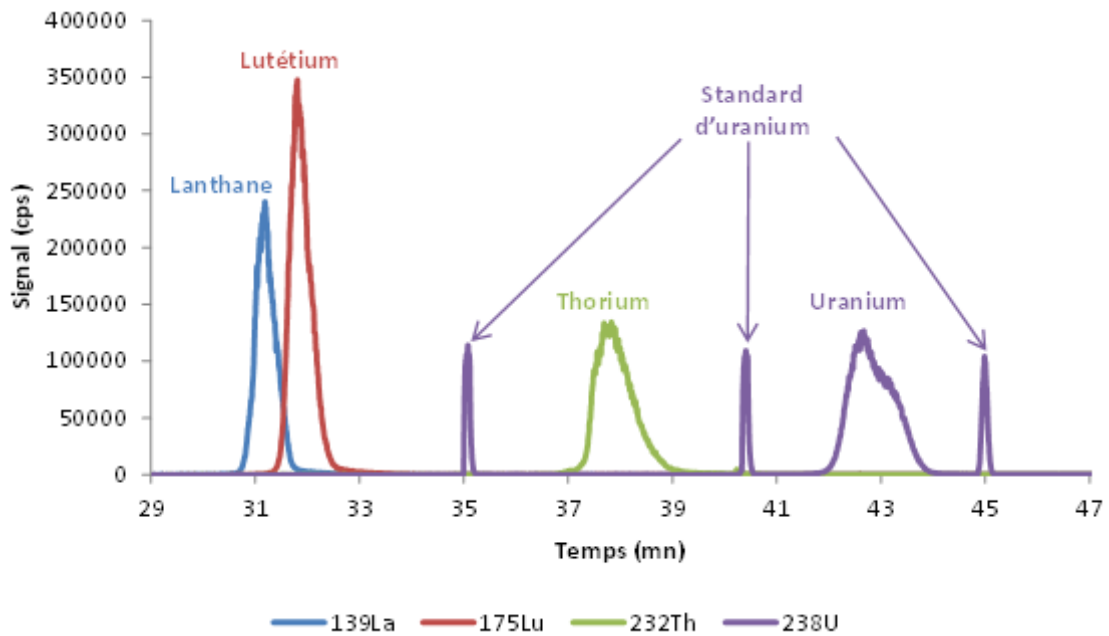
Figure V-8. Couplage EC-ICPMS à deux nébuliseurs avec chambre cyclonique double entrée

A la suite de ces optimisations il a été nécessaire de définir à quel moment injecter les standards au cours de la séparation. Les injections de standards se font à l'aide d'une vanne six voies de type Rhéodyne, dont trois seulement sont utilisées, reliée au nébuliseur MicroMist additionnel. Une voie est reliée au nébuliseur, une autre à une solution d'acide nitrique 2% et la troisième à une solution contenant le standard. Cela permet de se positionner en tournant la vanne soit en injection d'acide nitrique 2% (Figure V-9, position 1), soit en position d'injection de standards (Figure V-9, position 2). Dans notre cas la vanne est positionnée en continu sur la voie reliant l'acide nitrique seul (position 1) et au moment choisi la vanne est tournée (position 2) afin de relier l'arrivée du standard isotopique au nébuliseur.



**Figure V-9.** Schéma de la vanne 6 voies utilisée et des deux positions d'injections correspondant à l'injection d'acide nitrique 2% (position 1) et de standards isotopiques (position 2).

Nous avons dans un premier temps évalué la possibilité d'injecter 2 ou 3 fois un standard isotopique au cours de la séparation. Pour étudier la faisabilité des injections en cours de séparation, quatre séparations ont été réalisées avec un mélange de quatre éléments (U, Th, La, Lu) à égales concentration (2 ppm). Un électrophérogramme de la séparation obtenue, dans les conditions optimales fixées dans le chapitre III, est présenté sur la Figure V-10.



**Figure V-10.** Séparation U/Th par EC avec injections de standard au cours de la séparation.

Les standards ont été injectés quelques minutes avant chaque pic. Les premiers tests du montage effectués en couplage avec un ICPMS-Q ont permis de valider la faisabilité de réaliser des injections de standards via un deuxième nébuliseur au cours de la séparation sans perturber la séparation et sans chevauchement entre les pics de standards et ceux des éléments de l'échantillon. Il est ensuite nécessaire de valider le protocole vis-à-vis de la correction du biais masse pour la mesure de rapports isotopiques. Pour cela, le montage a été couplé à l'ICPMS-MC. Les conditions de configurations utilisées avec l'instrument sont les mêmes que celles présentées dans le Tableau V-3 de la partie V.3.2.2.

### V.2.3. Validation de l'interface de couplage pour la correction du biais de masse

Afin de valider la méthode de correction du biais de masse mise en place, le même standard d'U a été injecté à la fois par le capillaire et par la vanne d'injection en couplage avec l'ICPMS-MC. Pour ces tests, l'IRMM-199 a été utilisé, il contient 3 isotopes de l'U (233, 235 et 238) en proportion équivalente. Les valeurs des facteurs de biais de masse obtenus sur l'IRMM-199 par injection via la vanne ( $\beta_{\text{Standard}}$ ) et celles obtenues par injection via le capillaire ( $\beta_{\text{Echantillon}}$ ) ont été comparées. La méthode de correction est validée si les valeurs calculées pour  $\beta_{\text{Standard}}$  et  $\beta_{\text{Echantillon}}$  sont similaires. Des échantillons contenant seulement de l'uranium (20 ppm) ont été tout d'abord injectés dans le capillaire et migrent par application d'une ddp aux bornes du capillaire dans les conditions de séparation de U/Th/bloc lanthanides avec préconcentration. Ensuite, des échantillons contenant un mélange d'U et des

3 autres éléments (20 ppm chacun) ont été injectés et détectés dans les mêmes conditions. Pour chacune des deux compositions d'échantillons, quatre séparations ont été effectuées en injectant pour chaque séparation 300 nL d'échantillon soit 6 ng d'U pour une concentration de 20 ppm. Les données obtenues ont été traitées à la fois par la méthode d'intégration d'aire de pic (PAI) et par la méthode des pentes (LRS) et les résultats obtenus pour le rapport  $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$  sont présentés dans le Tableau V-2. Le tableau présente les valeurs de  $\beta$  obtenues pour le rapport  $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$  lors des expérimentations effectuées en fonction des conditions d'échantillon et de la méthode de calcul choisie (PAI ou LRS) ainsi que les valeurs du rapport  $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$  obtenu après correction en utilisant les  $\beta$  calculés sur les standards injectés.

**Tableau V-2.** Rapports isotopiques  $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$  obtenus avec couplage à deux nébuliseurs

$^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ Rapport vrai = 1,00001(30)		$\beta_{\text{Standard}}$	$\beta_{\text{Echantillon}}$	Rapport corrigé
<b>U seul</b>				
<b>Méthode PAI</b>	Moyenne (n=4)	-1,67	-1,66	0,99996
	Ecart-type (%)	1,56	1,13	0,009
	Justesse (%)			0,005
<b>Méthode des pentes</b>	Moyenne (n=4)	-1,67	-1,67	0,99990
	Ecart-type (%)	1,59	1,22	0,008
	Justesse (%)			0,011
<b>U avec matrice</b>				
<b>Méthode PAI</b>	Moyenne (n=4)	-1,70	-1,69	0,99992
	Ecart-type (%)	0,43	0,20	0,009
	Justesse (%)			0,009
<b>Méthode des pentes</b>	Moyenne (n=4)	-1,70	-1,70	0,99989
	Ecart-type (%)	0,51	0,24	0,008
	Justesse (%)			0,012

Les facteurs de biais de masse obtenus sont équivalents, aux incertitudes près, pour l'échantillon et le standard et les répétabilités et justesses obtenues sur le rapport  $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$  de l'échantillon corrigé du biais de masse sont largement inférieures à 0,1% pour les deux méthodes de traitement des données testées. Enfin, le fait d'ajouter d'autres éléments à l'échantillon n'affecte ni les valeurs des facteurs de biais de masse de l'U ni les performances des mesures. Les résultats obtenus et présentés dans le Tableau V-2 permettent de valider la méthode de correction de biais de masse via l'utilisation d'un montage à deux nébuliseurs.

Ainsi, le couplage mettant en place une chambre cyclonique double entrée et deux nébuliseurs est opérationnel et permet d'envisager l'application à des échantillons réels.

### **V.3. Mesures des rapports isotopiques de l'U et du Pu sur signaux transitoires**

Suite à la validation du montage avec chambre cyclonique à double entrée et sa transposition sur l'ICPMS-MC, l'objectif suivant a été de réaliser des mesures isotopiques de l'U et du Pu tout d'abord sur des standards isotopiques puis sur des échantillons réels.

#### **V.3.1. Echantillons d'étude**

Trois standards isotopiques certifiés l'IRMM 184, l'IRMM 187 et l'IRMM 186, dont les compositions isotopiques sont présentées en annexes, ont été utilisés. L'IRMM 186, a été utilisé comme standard de correction du biais de masse et a donc été injecté via le second nébuliseur. L'IRMM-187 et 183 ont été injectés en tant qu'échantillons afin d'évaluer les reproductibilités et justesses obtenues pour des échantillons d'U de différentes compositions isotopiques dans les conditions de séparations optimisées précédemment (chapitre IV).

Dans un second temps, les premiers tests de mesures de l'isotopie de l'U et du Pu ont pu directement être réalisés sur un échantillon réel de combustible irradié de type MOX dont la composition isotopique a déjà été déterminée par TIMS après séparation de l'U et du Pu sur résine échangeuse d'ions.

#### **V.3.2. Résultats**

##### **V.3.2.1. Mesures isotopiques de l'uranium sur des standards isotopiques**

L'uranium présent dans le combustible est composé d'un isotope majoritaire, le  $^{238}\text{U}$  (> 95%), et de trois isotopes mineurs, le  $^{234}\text{U}$ , le  $^{235}\text{U}$  et le  $^{236}\text{U}$ . La difficulté de sa mesure isotopique par ICPMS-MC résulte des faibles intensités mesurées sur ces isotopes mineurs relativement au  $^{238}\text{U}$ . Les études précédentes réalisées en couplage LC-ICPMS-MC ont montré que pour des signaux de quelque mV la reproductibilité et les justesses des mesures isotopiques obtenues étaient de l'ordre du pourcent [30]. Ces reproductibilités et justesses sont tributaires de l'intensité du signal qui doit être supérieur à 10 mV sur l'isotope le moins abondant de l'élément cible. Afin de maximiser le signal mesuré sur ces isotopes, nous avons étudié la possibilité d'augmenter la concentration de l'uranium dans la solution échantillon d'IRMM-199 injectée en mode préconcentration afin d'étudier son influence sur le profil de

migration et l'intensité du signal obtenu pour l'U. Nous avons réalisé une série d'expérimentations en augmentant progressivement la concentration en U dans l'échantillon de 10 à 1000 ppm en conservant des concentrations en Th, Lu et La de 2 ppm pour toutes les expérimentations réalisées. Le standard isotopique d'U utilisé pour ces tests a été l'IRMM 184. Le volume d'injection a été fixé à 300 nL ce qui représente 3 ng d'U injecté pour une concentration de 10 ppm et 300 ng pour une concentration de 1000 ppm. Les valeurs des paramètres instrumentaux fixés sont résumées dans le Tableau V-3.

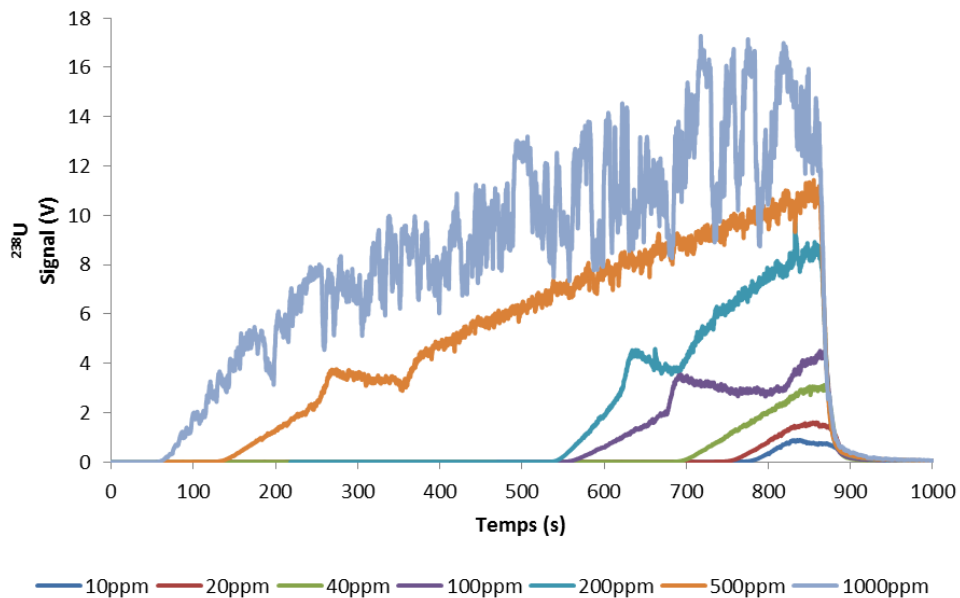
**Tableau V-3.** Paramètres instrumentaux et conditions opératoires pour l'analyse de l'IRMM-184.

<b>Système EC/ITP</b>								
Appareil	Agilent 7100							
Tension appliquée	20 kV							
Capillaire EC	silice, diamètre interne 50 µm, diamètre externe 365 µm, longueur 0,95 m							
Mode d'injection	hydrodynamique							
Electrolyte de séparation	Acide acétique 0,25 M pH 3, nitrate d'ammonium 0,1M							
Nébuliseur standard (1)	MicroMist							
Nébuliseur échantillon (2)	Mira Mist CE							
Chambre de nébulisation	cyclonique (Volume: 20 mL)							
Electrolyte de compensation (EdC)	Acide acétique 0,25 M pH 3							
Débit de l'EdC	10 µL.min <sup>-1</sup>							
Débit du gaz de nébulisation (Ar)	0,45 L.min <sup>-1</sup> (1), 0,55 L.min <sup>-1</sup> (2)							
<b>Système ICPMS</b>								
Puissance RF	1300 W							
Débit du gaz de Plasma	16 L.min <sup>-1</sup>							
Débit de gaz Auxiliaire	1 L.min <sup>-1</sup>							
Acquisition de données	1 block, entre 1 et 15690 cycles Temps d'intégration 0,131s							
<b>Configurations de cages</b>								
<b>Cages de faraday</b>	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3
<b>Isotopes</b>	<sup>232</sup> Th	<sup>233</sup> U	<sup>234</sup> U	<sup>235</sup> U	<sup>236</sup> U	237	<sup>238</sup> U	239
<b>Amplificateurs</b>	4	2	10	3	5	1	7	8
<b>Résistance (Ω)</b>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>

La Figure V-11 présente l'intensité mesurée sur l'isotope principal de l'U, le <sup>238</sup>U et la forme de pic associée. Le signal maximal mesuré au sommet du pic n'augmente pas proportionnellement avec la quantité d'U injectée. De plus, le pic de l'U passe d'une forme quasi-symétrique à une forme asymétrique avec une montée progressive à l'avant du pic et



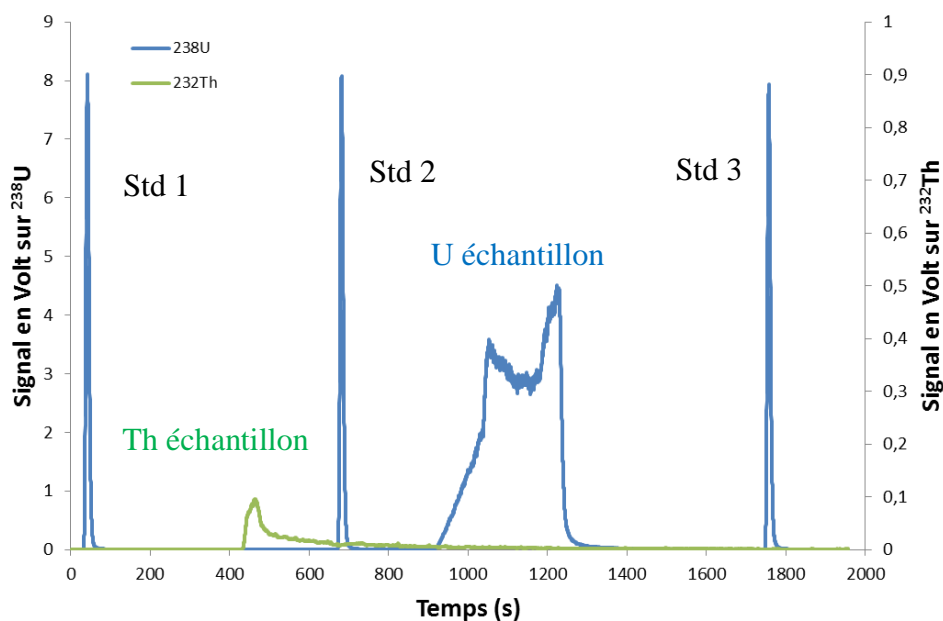
une chute brutale de l'intensité à l'arrière du pic. Lorsque que la concentration en U dans l'échantillon augmente, sa conductivité va devenir supérieure à celle de l'électrolyte, le profil de vitesse des analytes va être plus grand dans l'électrolyte ce qui va entraîner une accélération vers l'avant et donc un profil diffus. A l'inverse à l'arrière de la zone échantillon les analytes passant l'interface échantillon/électrolyte sont accélérés en direction de la zone échantillon entraînant ainsi un tassement par l'arrière. Ce test en concentration a mis en évidence que la préconcentration qui permet un gain de signal avec les plus faibles concentrations, cesse de fonctionner lorsque la quantité d'U introduite dans le capillaire est trop importante. Néanmoins, malgré l'observation de cette forme de pic asymétrique la séparation entre l'U et le Th est conservée.



**Figure V-11.** Évolution de la forme du pic d'U en fonction de la concentration en U dans l'échantillon lors de sa mesure par EC-ICPMS-MC.

Des premiers tests de mesures isotopiques sur l'uranium ont été réalisés en se fixant à une concentration de 100 ppm en U et cinq séparations ont été effectuées afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures. Cette concentration en U a été choisie afin d'obtenir un signal en  $^{238}\text{U}$  d'environ 4 V, soit environ 30 mV pour le  $^{235}\text{U}$  et 0,2 mV pour le  $^{234}\text{U}$ . Le volume d'échantillon injecté est toujours de 300 nL ce qui correspond à environ 30 ng d'U injecté. Les conditions d'analyse et les paramètres instrumentaux utilisés sont présentés dans le Tableau V-4. Le signal de  $^{234}\text{U}$  a été mesuré sur une cage de Faraday possédant un amplificateur avec une résistance  $10^{12}$  Ohm en raison d'un signal inférieur à 1 mV sur cet isotope. Dans ces conditions, les profils de migration observés pour le Th et l'U sont

présentés à la Figure V-12. Le standard d'IRMM 186 a été injecté par le second nébuliseur avant et après le pic du Th et après le pic de l'U. L'intensité de l'isotope  $^{238}\text{U}$  pour ces trois pics est d'environ 8 V avec un retour à la ligne de base environ 3 minutes après le sommet du pic. L'électrophérogramme obtenu est conforme aux tests précédents avec une forme de migration de l'U identique à celle obtenue à la Figure V-11. On constate qu'en raison de la forte concentration de l'U en solution, l'effet de la préconcentration sur le signal de l'U et du Th est réduit et le pic de l'U présente une dissymétrie. Néanmoins, cette forme de pic n'est pas préjudiciable pour la détermination des rapports isotopiques dans la mesure où les méthodes de traitement des données et la méthode des pentes notamment peuvent être appliquées quelle que soit la forme des pics.



**Figure V-12.** Séparation U/Th par EC obtenue pour l'IRMM-184 avec injections de standards d'IRMM-186 dans les conditions de séparation avec préconcentration. Début de l'acquisition plusieurs dizaines de minutes après le début de la séparation ( $t=0$  correspond au début de l'acquisition).

Deux rapports isotopiques ont été mesurés, les rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Les données ont été traitées avec les deux types de méthodes testées précédemment, la méthode des pentes (LRS) et la méthode d'intégration d'aire de pic (PAI) afin de corriger les données de la dérive isotopique. Les résultats des cinq séparations ainsi que les moyennes, écarts-types et justesses obtenus sont présentés dans le Tableau V-4 pour chacune des deux méthodes de traitement. La justesse est évaluée en calculant l'écart en pourcent entre les valeurs de rapports mesurées et les valeurs de rapports certifiées du standard isotopique.

**Tableau V-4.** Rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  de l'IRMM 184. Le standard injecté pour la correction du biais de masse est l'IRMM-186. Le biais de masse a été corrigé en utilisant les valeurs de  $\beta$  du rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesurés sur les standards 2 et 3 indiqués à la Figure V-12.

	IRMM 184	0,0072623(22)	0,0000528(31)
Méthode traitement		$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
Aire des pics (PAI)	inj 1	0,0072622	-
	inj 2	0,0072565	-
	inj 3	0,0072608	-
	inj 4	0,0072601	-
	inj 5	0,0072599	-
	Moyenne	0,0072599	
	Ecartype	0,0000021	
	Ecartype %	0,03	
Justesse %	-0,03		
Méthode des pentes		$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
	inj 1	0,0072522	0,0000535
	inj 2	0,0072582	0,0000523
	inj 3	0,0072564	0,0000529
	inj 4	0,0072561	0,0000529
	inj 5	0,0072569	0,0000534
	Moyenne	0,0072559	0,0000530
	Ecartype	0,0000023	0,0000005
	Ecartype %	0,03	0,96
	Justesse %	-0,09	0,37

Les résultats montrent que les deux méthodes de traitement des données donnent des résultats similaires, aux incertitudes près, pour le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Les reproductibilités et justesses obtenues sur ce rapport sont inférieures à 0,1%. Pour le rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , l'intensité du signal de  $^{234}\text{U}$  étant trop faible (0,2 mV), seule la méthode des pentes a permis d'obtenir des résultats fiables. Avec une reproductibilité de 1% et une justesse de 0,4%, les résultats obtenus par la méthode des pentes sur le rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  sont très satisfaisants au regard de l'intensité du signal de 0,2 mV (environ 1-2 pg) mesurée sur l'isotope  $^{234}\text{U}$ . Ces premiers résultats de mesures isotopiques de l'U sur un standard ont permis de mettre en évidence la faisabilité de la mesure de rapports isotopiques avec une justesse et une précision inférieures à 0,1% pour le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . De plus, ces tests ont aussi permis de montrer, pour le rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , les limitations de la méthode de traitement PAI qui n'est pas adaptée pour des intensités mesurées trop faibles. Enfin les résultats obtenus pour  $^{234}\text{U}$ , ont démontré la nécessité de travailler à des concentrations en U plus importantes (supérieures à 5 ppb pour

l'isotope le moins abondant) pour pouvoir obtenir des mesures de rapports les plus justes et précises possibles sur les isotopes les moins abondants.

Pour l'étude suivante réalisée sur le standard IRMM-187, nous nous sommes placés dans des conditions en concentration plus optimales pour la mesure des isotopes mineurs et pour éviter une détérioration trop importante de la forme des pics nous avons repris un protocole sans préconcentration. L'échantillon modèle sur lequel nous avons travaillé a été réalisé en dopant un standard isotopique d'U, l'IRMM-187, avec du Th et des lanthanides en proportions égales à celles présentes dans un échantillon de combustible de type MOX (en considérant le Th en remplacement de Pu) soit un rapport U/Pu de 13 et un rapport U/lanthanides de 65. La concentration en  $^{238}\text{U}$  a été fixée à 300 ppm ce qui, au regard de la composition isotopique de l'échantillon donnée dans le Tableau V-6, correspond à des concentrations en  $^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$  de respectivement 14 ppm, 116 ppb et 21 ppb. De plus, les conditions de remise en solution de l'échantillon ont été modifiées afin de correspondre aux conditions optimisées dans le chapitre III pour un échantillon avec Pu oxydé en Pu(VI). Ainsi, l'échantillon a été repris par une solution d'acide perchlorique dilué à  $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les conditions d'analyse et les valeurs des paramètres instrumentaux utilisées pour les mesures isotopiques sur l'IRMM-187 sont présentées dans le Tableau V-5.

**Tableau V-5.** Paramètres instrumentaux et conditions opératoires pour l'analyse de l'IRMM-187.

<b>Système EC/ITP</b>	
Appareil	Système EC conçu pour l'utilisation en BâG
Tension appliquée	20 kV
Capillaire EC	silice, diamètre interne 50 $\mu\text{m}$ , diamètre externe 365 $\mu\text{m}$ , longueur 0,95 m
Mode d'injection	hydrodynamique
Electrolyte de séparation	Acide acétique 0,25 M pH 3
Nébuliseur standard (1)	MicroMist
Nébuliseur échantillon (2)	Mira Mist CE
Chambre de nébulisation	cyclonique (Volume: 20 mL)
Electrolyte de compensation (EdC)	Electrolyte de séparation
Débit de l'EdC	10 $\mu\text{L.min}^{-1}$
Débit du gaz de nébulisation (Ar)	0,25 $\text{L.min}^{-1}$ (1), 0,70 $\text{L.min}^{-1}$ (2)

---

**Système ICPMS**

---

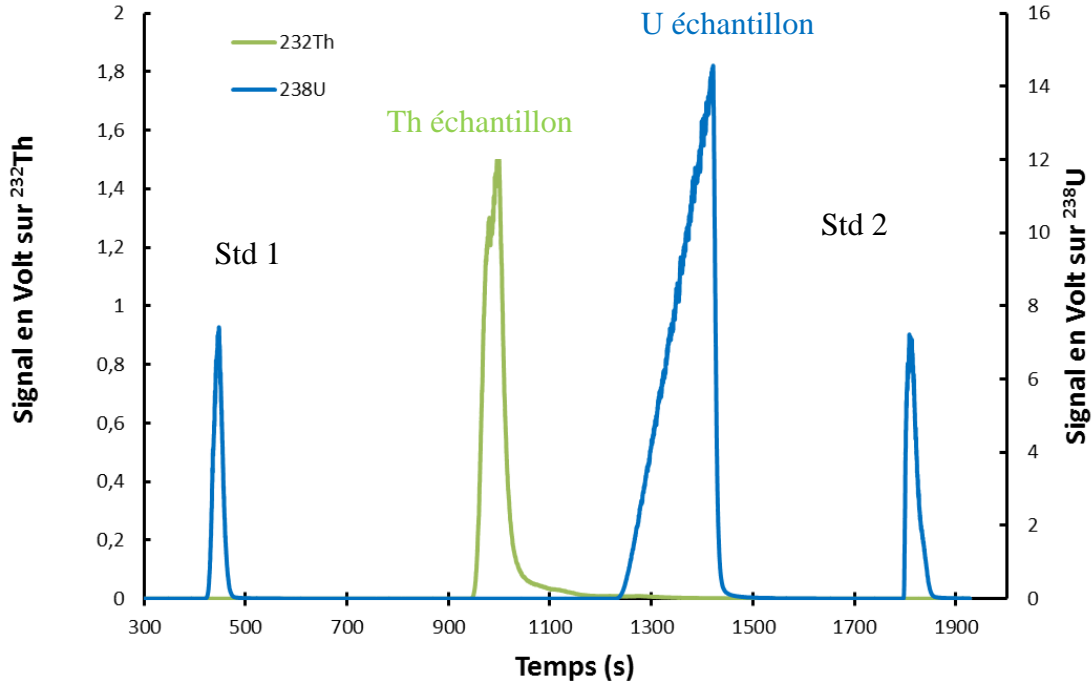
Puissance RF	1300 W
Débit du gaz de Plasma	16 L.min <sup>-1</sup>
Débit de gaz Auxiliaire	1 L.min <sup>-1</sup>
Acquisition de données	1 block, entre 1 et 15690 cycles
	Temps d'intégration 0,131s

**Configurations de cages**

<b>Cages de faraday</b>	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
<b>Isotopes</b>	<sup>230</sup> Th	<sup>232</sup> Th	<sup>234</sup> U	<sup>235</sup> U	<sup>236</sup> U	237	<sup>238</sup> U	239
<b>Amplificateurs</b>	2	6	7	1	10	9	8	5
<b>Résistance (Ω)</b>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>

Le volume d'échantillon injecté est de 150 nL ce qui correspond à environ 45 ng d'U injecté. Ce volume d'échantillon injecté est réduit par rapport aux expérimentations précédentes (avec l'IRMM-184) car les conditions sans préconcentration ne permettent pas d'injecter un volume supérieur sans dégrader la séparation. Six injections ont été réalisées en conservant les conditions expérimentales à l'identique. Pour les isotopes mineurs de l'uranium (234 et 236) des résistances de 10<sup>12</sup> Ohm ont été utilisées afin d'améliorer les reproductibilités obtenues sur des signaux de l'ordre du mV. La Figure V-13 présente l'un des électrophérogrammes obtenus. Il est à noter que lors de cette session analytique (réalisée un an après les mesures effectuées sur le standard IRMM-184) l'optimisation des conditions d'analyse et les valeurs des paramètres instrumentaux a permis d'améliorer la sensibilité du signal obtenue entre les deux sessions d'expérimentations.

Dans cette session, le standard d'U a été injecté avant le pic du Th et après celui de l'U, la valeur du biais de masse n'étant pas modifiée, aux incertitudes près, au cours du temps nécessaire pour la séparation. La Figure V-13 montre une sensibilité maximale de l'ordre de 15 Volts sur l'isotope 238 de l'U et de 1,5 Volts sur l'isotope 232 du Th. La forme du pic de l'U est asymétrique avec une montée progressive suivie d'une descente brutale. Ce profil est caractéristique d'un échantillon ayant une conductivité légèrement supérieure à celle de l'électrolyte entraînant une diffusion du pic par l'avant et un tassement par l'arrière à l'inverse du Th qui présente un profil de migration symétrique en raison de sa plus faible concentration dans l'échantillon. Les deux pics de l'U et du Th sont toujours bien séparés.



**Figure V-13.** Séparation U/Th par EC obtenue pour l'IRMM-187 avec injections de standards d'IRMM-186 dans les conditions de séparation sans préconcentration. Début de l'acquisition plusieurs minutes après le début de la séparation ( $t=0$  correspond au début de l'acquisition).

Les trois rapports isotopiques de l'uranium,  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ , ont été déterminés en les corrigeant de la moyenne des biais de masse obtenue sur le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  des deux standards isotopiques injectés. Les données ont été traitées par la méthode des pentes (LRS) et la méthode d'intégration d'aire de pic (PAI) afin de comparer leurs performances et de confirmer ou non les observations obtenues avec le standard IRMM-184. Le Tableau V-6 présente les résultats ainsi que les moyennes, écarts-types et justesses obtenus pour les six séparations effectuées. La justesse est évaluée en comparant les valeurs des rapports mesurés aux valeurs des rapports certifiées du standard isotopique.

**Tableau V-6.** Rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  de l'IRMM-187

	IRMM 187	0,047325(14)	0,00038700(16)	0,000071965(39)
<b>Méthode traitement</b>		$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
<b>Aire des pics (PAI)</b>	<b>inj 1</b>	0,047394	0,0003843	0,0000641
	<b>inj 2</b>	0,047365	0,0003839	0,0000609
	<b>inj 3</b>	0,047338	0,0003838	0,0000596
	<b>inj 4</b>	0,047339	0,0003838	0,0000582
	<b>inj 5</b>	0,047319	0,0003838	0,0000595
	<b>inj 6</b>	0,047314	0,0003832	0,0000595
	<b>Moyenne</b>	0,047345	0,0003838	0,0000603
	<b>Ecartype</b>	0,000030	0,0000004	0,0000020
	<b>Ecartype %</b>	0,06	0,10	3,37
	<b>Justesse %</b>	0,04	-0,83	-16,22
<b>Méthode des pentes</b>		$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
	<b>inj 1</b>	0,047404	0,00038809	0,00007330
	<b>inj 2</b>	0,047372	0,00038744	0,00007324
	<b>inj 3</b>	0,047351	0,00038778	0,00007326
	<b>inj 4</b>	0,047346	0,00038747	0,00007369
	<b>inj 5</b>	0,047336	0,00038772	0,00007313
	<b>inj 6</b>	0,047329	0,00038749	0,00007308
	<b>Moyenne</b>	0,047356	0,0003877	0,00007328
	<b>Ecartype</b>	0,000027	0,0000003	0,00000021
	<b>Ecartype %</b>	0,06	0,06	0,29
<b>Justesse %</b>	0,07	0,17	1,83	

Pour le rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , les résultats obtenus sont cohérents entre les deux méthodes de traitement des données et les reproductibilités et justesses obtenues sont inférieures à 0,1%. Pour le rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , la reproductibilité obtenue en utilisant la méthode des pentes est inférieure à 0,1% avec une justesse de l'ordre de 0,17% ce qui est très satisfaisant pour cette gamme de rapports isotopiques. Cependant les résultats obtenus avec la méthode PAI présentent une reproductibilité de 0,1% et une justesse dégradée de 0,8%. La différence de performance entre les résultats obtenus avec la méthode des pentes et ceux obtenus avec la PAI s'amplifie sur les mesures du rapport  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Alors que la méthode des pentes permet de conserver des performances de mesures satisfaisantes avec une reproductibilité de 0,3% et une justesse légèrement inférieure à 2%, la méthode PAI produit des résultats beaucoup moins reproductibles (3%) et une justesse très éloignée des performances recherchées à plus de 16% de la valeur vraie du rapport.

La justesse obtenue pour l'IRMM-187 pour le rapport  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  (1,8%) est moins bonne que celle obtenue pour le rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  de l'IRMM-184 (0,4%), dont les valeurs sont proches. Cette différence peut s'expliquer par la formation d'hydrures ( $^{235}\text{UH}^+$  sur la masse de  $^{236}\text{U}$ ) pouvant engendrer une surestimation du signal de  $^{236}\text{U}$ . En effet, en raison de la plus forte abondance de l'isotope 235 par rapport à l'isotope 236 (660 fois plus de  $^{235}\text{U}$  que de  $^{236}\text{U}$ ), même une très faible quantité d'hydrures de  $^{235}\text{U}$  va amplifier significativement le signal mesuré au rapport m/z 236. Des corrections devront être effectuées par la suite pour que la présence d'hydrures soit prise en compte dans le traitement des données. Ces expérimentations ont permis de confirmer tout l'intérêt de l'utilisation de la méthode des pentes pour le traitement des données, notamment pour la mesure de très faibles rapports isotopiques. Cette méthode permet de maintenir un excellent niveau de justesse et de précision lorsque que la sensibilité sur les isotopes les moins abondants est de l'ordre de quelques mV ou inférieures. De plus, cette étude a permis de démontrer la faisabilité de la mesure des rapports isotopiques de l'U sur des standards isotopiques en couplage EC-ICPMS-MC avec des incertitudes et des justesses de l'ordre de 0,1% pour des signaux mesurés supérieurs au mV (soit une quantité injectée supérieure à 10 pg).

### **V.3.2.2. Mesures isotopiques du Pu et de l'U sur combustible irradié de type MOX**

Après des mesures sur solutions simulées il était important de démontrer la faisabilité des mesures isotopiques de l'U et du Pu dans un combustible irradié en couplage direct de l'EC avec l'ICPMS-MC.

Dans un premier temps le positionnement des cages de Faraday a été optimisé afin de pouvoir mesurer tous les isotopes de l'U et du Pu sur une seule configuration de cages. Cependant, en raison de la position mécanique des cages de Faraday et notamment de celles des deux cages extrêmes, en haute masse et en basse masse, il n'a pas été possible d'acquérir les huit isotopes d'intérêt avec une seule configuration de cages. Nous avons donc utilisé deux configurations de cages, une première permettant la détection des isotopes 235 à 242 et une seconde dédiée à la mesure des isotopes de l'U. Les deux configurations sont présentées au Tableau V-7. Pour chaque configuration des résistances de  $10^{12}$  ohm sont utilisées pour la mesure des isotopes les moins abondants,  $^{236}\text{U}$  pour la première configuration et  $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$  pour la seconde configuration. La première configuration permet ainsi l'acquisition des données lors de migration de l'Am et du Pu. Après détection du pic du Pu, l'acquisition est stoppée afin de changer le positionnement des cages et des amplificateurs puis l'acquisition



est relancée avant le début de la détection de l'U. Pour pouvoir passer d'une configuration à une autre le temps moyen est d'environ quatre minutes. Pour cette raison, nous avons décidé d'augmenter la concentration en acide acétique à 0,4 mol.L<sup>-1</sup> afin d'augmenter le temps entre la migration du Pu(VI) et de l'U(VI).

Dans un second temps, avant de réaliser les séparations et mesures isotopiques il était important de démontrer que la correction de biais de masse réalisée en injectant un standard isotopique d'U est valide pour corriger les rapports isotopiques du Pu. Nous avons donc injecté dans le capillaire un mélange U-Pu de composition isotopique connue et nous avons comparé les facteurs de biais de masse de l'U et du Pu dans cet échantillon. Les facteurs de biais de masse ( $\beta$ ) ont été mesurés sur les rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ . La quantité de  $^{238}\text{Pu}$  dans l'échantillon analysé est négligeable par rapport au  $^{238}\text{U}$ . Les valeurs de  $\beta$  mesurées sur ces deux rapports sont égales, à l'incertitude près. Le standard isotopique d'U (l'IRMM-186 dont le certificat est présenté en annexe) sera donc injecté en début et en fin de séparation et le facteur  $\beta$  mesuré sur le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  sera utilisé pour corriger les rapports isotopiques de l'U et du Pu de l'échantillon. Le traitement des données a été réalisé en utilisant comme méthode la méthode des pentes (LRS) qui a permis d'obtenir les meilleures reproductibilités et justesses lors de l'étude préliminaire réalisée sur des standards isotopiques IRMM-187 et 184.

**Tableau V-7.** Paramètres instrumentaux pour l'analyse de la solution de combustible irradié MOX E03.

<b>Système EC/ITP</b>	
Appareil	Système EC conçu pour l'utilisation en BâG
Tension appliquée	20 kV
Capillaire EC	silice, diamètre interne 50 $\mu\text{m}$ , diamètre externe 365 $\mu\text{m}$ , longueur 0,95 m
Mode d'injection	hydrodynamique
Electrolyte de séparation	Acide acétique 0,4 mol.L <sup>-1</sup> , NH <sub>4</sub> Cl 0,01 mol.L <sup>-1</sup> pH 3
Nébuliseur standard (1)	MicroMist
Nébuliseur échantillon (2)	Mira Mist CE
Chambre de nébulisation	cyclonique (Volume: 20 mL)
Electrolyte de compensation (EdC)	Electrolyte de séparation
Débit de l'EdC	10 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
Débit du gaz de nébulisation (Ar)	0,25 L.min <sup>-1</sup> (1), 0,70 L.min <sup>-1</sup> (2)

**Système ICPMS**

Puissance RF	1300 W
Débit du gaz de Plasma	16 L.min <sup>-1</sup>
Débit de gaz Auxiliaire	1 L.min <sup>-1</sup>
Acquisition de données	1 block, entre 1 et 15690 cycles, temps d'intégration 0,131s

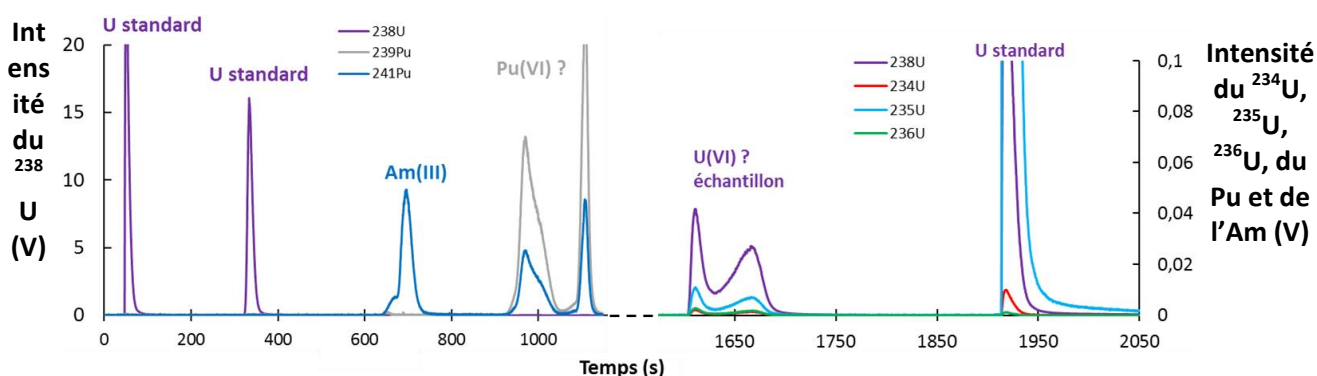
**Configuration pour la détection de l'Am et du Pu (1)**

Cages de Faraday	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3
Isotopes	<sup>235</sup> U	<sup>236</sup> U	<sup>238</sup> U	<sup>239</sup> Pu	<sup>240</sup> Pu	<sup>241</sup> Pu	<sup>242</sup> Pu
Amplificateurs	2	7	1	4	6	9	8
Résistance (Ω)	10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>

**Configuration pour la détection de l'U (2)**

Cages de Faraday		L1	C	H1	H2	H3	H4
Isotopes		<sup>234</sup> U	<sup>235</sup> U	<sup>236</sup> U	237	<sup>238</sup> U	239
Amplificateurs		7	1	10	6	9	8
Résistance (Ω)		10 <sup>12</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>

Pour les séparations présentées (Figure V-14), la solution de combustible irradié a été reprise avec un volume d'acide perchlorique permettant d'avoir une concentration d'environ 200 ppm en U et 15 ppm en Pu. Le volume d'injection a été abaissé à 1% du volume du capillaire, soit 19 nL, afin de limiter l'épaulement des pics observé dans le chapitre IV. Ces conditions correspondent à une injection d'environ 4 ng d'U et 0,3 ng de Pu. Les résultats obtenus pour chaque injection ainsi que les moyennes, écarts-types et justesses obtenus sont résumés dans le Tableau V-8 pour les rapports isotopiques de l'U et le Tableau V-9 pour les rapports isotopiques du Pu. Les valeurs utilisées comme références correspondent aux mesures effectuées sur l'échantillon par TIMS après séparation de l'U et du Pu sur résines échangeuse d'ions comme décrit dans le chapitre I. En ce qui concerne les mesures sur l'U, seulement quatre des cinq injections ont pu être exploitées. En effet lors de la troisième séparation un problème informatique n'a pas permis de lancer suffisamment tôt la méthode d'acquisition pour le pic de migration de l'uranium.



**Figure V-14.** Illustration d'une séparation U-Pu pour un échantillon de combustible irradié MOX E03 avec 200 ppm d'U, 15 ppm de Pu environ.

**Tableau V-8.** Rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  du combustible MOX E03 obtenus dans les conditions présentées dans le Tableau V-7. La concentration en  $^{238}\text{U}$  de la solution injecté est d'environ 200 ppm.

Mesures TIMS du 07-08/07/2017	MOX E03	0,001320(3)	0,000261(2)	0,000331(2)
Méthode de traitement		$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
Méthode des pentes	inj 1	0,001315	0,000258	0,000337
	inj 2	0,001318	0,000259	0,000338
	inj 3	-	-	-
	inj 4	0,001319	0,000260	0,000339
	inj 5	0,001318	0,000260	0,000339
	Moyenne	0,001318	0,000259	0,000338
	Ecartype	0,000002	0,000001	0,000001
	Ecartype %	0,13	0,31	0,19
	Ecart %	-0,2	-0,6	2,2

Pour les trois rapports isotopiques mesurés sur l'U, la reproductibilité des mesures évaluée par l'écart-type des quatre injections est de 0,13%, 0,19% et 0,31% respectivement pour les rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Les écarts entre les valeurs TIMS et EC-ICPMS-MC sont de -0,2% pour le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et de -0,6% et 2% pour les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Les valeurs obtenues par EC-ICPMS-MC pour les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  recourent, à l'incertitude près, les valeurs mesurées en TIMS. Le rapport  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  est surestimé de 2% par rapport à la valeur mesurée par TIMS. Cette surestimation peut s'expliquer par la formation d'hydrure ( $^{235}\text{UH}^+$  sur la masse de le  $^{236}\text{U}$ ) et une absence de correction de la sensibilité en abondance. Ce point sera à explorer au cours des développements futurs.

**Tableau V-9.** Rapports isotopiques  $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  et  $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  du combustible MOX E03 obtenus dans les conditions présentées dans le Tableau V-7. La concentration en Pu de la solution injecté est d'environ 15 ppm.

Mesures TIMS du 07-08/07/2017	MOX E03	0,1164(4)	0,9122(18)	0,3600(8)	0,3543(7)
Méthode de traitement		$^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
Méthode des pentes	inj 1	0,1162	0,9122	0,3592	0,3544
	inj 2	0,1159	0,9122	0,3589	0,3545
	inj 3	0,1161	0,9122	0,3594	0,3541
	inj 4	0,1163	0,9120	0,3592	0,3542
	inj 5	0,1157	0,9125	0,3594	0,3543
	Moyenne	0,1160	0,9122	0,3592	0,3543
	Ecartype	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001
	Ecartype %	0,21	0,02	0,05	0,04
	Ecart %	-0,2889	0,0006	-0,2163	0,0004

Les rapports isotopiques présentés dans le Tableau V-9 montrent tout d'abord que pour les deux rapports non interférés  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  et  $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  les écarts-types obtenus sont inférieurs à 0,1 % et en parfait accord, à l'incertitude près, avec les rapports mesurés par TIMS. Pour les deux rapports interférés,  $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  et  $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ , interféré par le  $^{238}\text{U}$  et le  $^{241}\text{Am}$ , les écarts-types sont respectivement de 0,21% et 0,05%. L'écart-type le plus élevé sur le rapport  $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  peut s'expliquer par l'interférence majeure que représente le  $^{238}\text{U}$  sur le  $^{238}\text{Pu}$  (le rapport  $^{238}\text{Pu}/^{238}\text{U}$  est d'environ 400 dans l'échantillon). Néanmoins, la valeur obtenue recoupe, à l'incertitude près la valeur trouvée par TIMS démontrant ainsi la validité de la méthode. Pour le rapport  $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  l'écart-type est inférieur à 0,1 % et la valeur trouvée recoupe celle déterminée par TIMS démontrant la séparation de  $^{241}\text{Am}$  avec  $^{241}\text{Pu}$ . L'ensemble des résultats isotopiques obtenus démontrent l'efficacité du couplage EC-ICPMS-MC pour la mesure isotopique dans des solutions de combustibles nucléaires irradiés. Des améliorations doivent encore être apportées par la suite, notamment en termes de mesure des isotopes de faibles abondances, mais les performances analytiques sont comparables avec celles obtenues avec le protocole analytique actuel au laboratoire. Il est maintenant important de comparer le protocole actuel du LANIE avec le nouveau protocole développé au cours de cette thèse en termes de volumes et quantités d'échantillons, volumes de déchets liquides consommés et temps d'analyse. Le Tableau V-10 permet de comparer les deux protocoles.

**Tableau V-10.** Tableau récapitulatifs des concentrations, volumes, quantités et temps nécessaire à l'analyse d'un combustible irradié MOX en fonction du protocole suivi.

		Chromatographie + TIMS	EC-ICPMS-MC
MOX U/Pu = 13			
Volume total d'effluents consommé		20-50 mL	422 µL
Concentration (ppm)	U	300	200
	Pu	23	15
Quantité minimale	U	2 µg	4 ng
	Pu	500 ng	300 pg
	Prise d'essai (Volume d'échantillon)	25 µL	19 nL
Temps (heures)	Cycle Redox	2h	5h
	Séparation	4h + 4h	
	Analyse	9h	1h
	Temps total (heures)	19h	6h

En ce qui concerne les concentrations des solutions analysées, pour les deux protocoles les mêmes ordres de grandeurs sont constatés mais la prise d'essai pour une

analyse d'U et de Pu est réduite de 25  $\mu$ L à 19 nL. De plus, le volume d'effluent consommé, et donc de déchet liquide produit, lors de l'analyse par EC-ICPMS-MC est 50 à 120 fois plus faible. De même, les quantités d'échantillons analysés pour chaque mesure sont entre 500 et 1000 fois moins importantes avec le protocole en ligne d'EC-ICPMS-MC qu'avec le protocole actuel. Enfin, le temps nécessaire au cycle d'analyse, en incluant les chimies et les analyses, diminue de deux tiers lorsque les analyses sont effectuées par EC-ICPMS-MC.

#### **V.4. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'étude des phénomènes de dérives isotopiques rencontrés lors des mesures effectuées en couplage entre l'électrophorèse capillaire et l'ICPMS-MC. Dans un premier temps, nous avons étudié le phénomène de dérive sur la mesure isotopique du Nd. La dérive induite par le décalage du temps de réponse des amplificateurs a été corrigée des données obtenues afin de démontrer un fractionnement isotopique induit par la technique séparative. Cela a permis de démontrer, à travers une étude paramétrique, que les phénomènes responsables de la séparation des éléments en électrophorèse capillaire induisent un fractionnement des isotopes d'un même élément. Dans un second temps, un protocole de correction externe du biais de masse a été développé pour les mesures isotopiques par EC-ICPMS-MC et validé sur des solutions de standards isotopiques d'U. Enfin, les performances analytiques du montage EC-ICPMS-MC développé ainsi que de la méthode de séparation de l'U et du Pu ont été évaluées tout d'abord avec des solutions préparées à partir de standards isotopiques d'U et en incluant les lanthanides ainsi que le Th (en analogue de Pu) dans les proportions similaires à celles contenues dans les solutions de combustible irradié de type MOX. Des résultats de mesures de rapports isotopiques comparables avec ceux obtenus en mesure par TIMS ont été obtenus par EC-ICPMS-MC. Enfin, ce protocole a été appliqué à l'analyse d'une solution de combustible irradié MOX E03 déjà analysée au laboratoire. La séparation développée précédemment s'est révélée efficace sur un échantillon réel permettant la séparation de l'Am, du Pu et de l'U. Les mesures des rapports isotopiques de l'U et du Pu ont ensuite été réalisées et se sont montrées comparables en termes de justesses et précisions à celles effectuées précédemment au LANIE. Ce protocole permet d'effectuer les analyses sur une période de temps plus courte et en nécessitant moins d'étapes de manipulation que le protocole actuel du LANIE. De plus, les analyses sont réalisées avec 500 fois moins d'U et 1000 fois moins de Pu que les analyses par TIMS et génèrent 50 à 120 fois moins de volume de déchets liquides que

le protocole hors ligne. Ainsi, le couplage EC-ICPMS-MC développé au cours de cette thèse permettra de réduire à la fois le temps de manipulation des solutions radioactives, le temps d'analyse nécessaire pour l'U et le Pu et les quantités de déchets radioactifs générées tout en assurant des performances analytiques semblables à celles obtenues grâce au protocole actuellement en place au LANIE.

## V.5. Références Bibliographiques

1. Costas-Rodríguez, M., J. Delanghe, and F. Vanhaecke, *High-precision isotopic analysis of essential mineral elements in biomedicine: natural isotope ratio variations as potential diagnostic and/or prognostic markers*. *TrAC Trends. Anal. Chem.*, 2016. **76**: p. 182.
2. Halliday, A.N., D.C. Lee, J.N. Christensen, M. Rehkamper, W. Yi, X.Z. Luo, C.M. Hall, C.J. Ballentine, T. Pettke, and C. Stirling, *Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998. **62**(6): p. 919.
3. Hoffmann, W.D. and G.P. Jackson, *Forensic Mass Spectrometry*. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 2015. **8**: p. 419.
4. Ireland, T.R., *Invited review article: Recent developments in isotope-ratio mass spectrometry for geochemistry and cosmochemistry*. *Rev. Sci. Instrum.*, 2013. **84**(1): p. 011101.
5. Irrgeher, J. and T. Prohaska, *Application of non-traditional stable isotopes in analytical ecogeochemistry assessed by MC ICP-MS - A critical review*. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2016. **408**(2): p. 369.
6. Malinovsky, D. and F. Vanhaecke, *Mass-independent isotope fractionation of heavy elements measured by MC-ICPMS: a unique probe in environmental sciences*. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011. **400**(6): p. 1619
7. Paredes, E., E. Avazeri, V. Malard, C. Vidaud, P.E. Reiller, R. Ortega, A. Nonell, H. Isnard, F. Chartier, and C. Bresson, *Evidence of isotopic fractionation of natural uranium in cultured human cells*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016. **113**(49): p. 14007.
8. Albarède, F., P. Telouk, J. Blichert-Toft, M. Boyet, A. Agranier, and B. Nelson, *Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004. **68**(12): p. 2725.
9. Rodriguez-Gonzalez, P., V.N. Epov, C. Pecheyran, D. Amouroux, and O.F. Donard, *Species-specific stable isotope analysis by the hyphenation of chromatographic techniques with MC-ICPMS*. *Mass. Spectrom. Rev.*, 2012. **31**(4): p. 504.
10. Cheng, H., P. Li, J. Liu, and M. Ye, *Coupling electrophoretic separation with inductively coupled plasma spectroscopic detection: interfaces and applications from elemental speciation, metal-ligand interaction to indirect determination*. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016. **31**(9): p. 1780.
11. Guéguen, F., H. Isnard, A. Nonell, L. Vio, T. Vercouter, and F. Chartier, *Neodymium isotope ratio measurements by LC-MC-ICPMS for nuclear applications: investigation of isotopic fractionation and mass bias correction*. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015. **30**(2): p. 443.
12. Gunther-Leopold, I., B. Wernli, Z. Kopajtic, and D. Gunther, *Measurement of isotope ratios on transient signals by MC-ICP-MS*. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004. **378**(2): p. 241.
13. Vio, L., G. Crétier, F. Chartier, V. Geertsen, A. Gourgiotis, H. Isnard, P. Morin, and J.-L. Rocca, *Coupling between chip based isotachopheresis and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry for separation and measurement of lanthanides*. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012. **27**(5): p. 850.
14. Gourgiotis, A., S. Bérail, P. Louvat, H. Isnard, J. Moureau, A. Nonell, G. Manhès, J.-L. Birck, J. Gaillardet, C. Péchéryan, F. Chartier, and O.F.X. Donard, *Method for isotope ratio drift correction by internal amplifier signal synchronization in MC-ICPMS transient signals*. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014. **29**(9): p. 1607.
15. Gourgiotis, A., G. Manhès, P. Louvat, J. Moureau, and J. Gaillardet, *Transient signal isotope analysis: validation of the method for isotope signal synchronization with the determination of amplifier first-order time constants*. *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.*, 2015. **29**(18): p. 1617.
16. Gourgiotis, A., G. Manhès, P. Louvat, J. Moureau, and J. Gaillardet, *Transient signal isotope analysis using multicollection of ion beams with Faraday cups equipped with  $10^{12}\Omega$  and  $10^{11}\Omega$  feedback resistors*. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015. **30**(7): p. 1582.

17. Kamencev, M., N. Yakimova, L. Moskvina, I. Kuchumova, K. Tkach, and Y. Malinina, *Fast isotopic separation of  $^{10}\text{B}$  and  $^{11}\text{B}$  boric acid by capillary zone electrophoresis*. *Electrophoresis*, 2016. **37**(22): p. 3017.
18. Kamencev, M., N. Yakimova, L. Moskvina, I. Kuchumova, K. Tkach, Y. Malinina, and O. Tungusov, *Isotopic separation of lithium ions by capillary zone electrophoresis*. *Electrophoresis*, 2015. **36**(24): p. 3014.
19. Lucy, C.A. and T.L. McDonald, *Separation of Chloride Isotopes by Capillary Electrophoresis Based on the Isotope Effect on Ion Mobility*. *Analytical Chemistry*, 1995. **67**(6): p. 1074-1078.
20. Aupiais, J., *Electrophoretic mobilities of the isotopes of chloride and bromide ions in aqueous solution at 25 °C and infinite dilution*. *J. Solution Chem.*, 2011. **40**(9): p. 1629.
21. Vio, L., G. Cretier, F. Chartier, V. Geertsen, A. Gourgiotis, H. Isnard, and J.L. Rocca, *Separation and analysis of lanthanides by isotachopheresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry*. *Talanta*, 2012. **99**: p. 586.
22. Dubois, J.C., G. Retali, and J. Cesario, *Isotopic analysis of rare earth elements by total vaporization of samples in thermal ionization mass spectrometry*. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 1992. **120**(3): p. 163.
23. Craig, G., C. Bouman, N. Lloyd, A. Trinquier, and J.B. Schwieters, *Dynamic time correction for high precision isotope ratio measurements*. *Thermo Fischer Scientific*, 2017(30396).
24. Gourgiotis, A., G. Manhès, B. Martelat, and H. Isnard, *Deconvolution of the isotopic drift in LC-MC-ICPMS coupling: a new tool for studying isotope fractionation induced by sample introduction techniques*. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017. **32**(7): p. 1428.
25. Fietzke, J., V. Liebrau, D. Günther, K. Gürs, K. Hametner, K. Zumholz, T.H. Hansteen, and A. Eisenhauer, *An alternative data acquisition and evaluation strategy for improved isotope ratio precision using LA-MC-ICP-MS applied to stable and radiogenic strontium isotopes in carbonates*. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008. **23**(7): p. 955.
26. Bercovici, M., S.K. Lele, and J.G. Santiago, *Open source simulation tool for electrophoretic stacking, focusing, and separation*. *J. Chromatogr. A*, 2009. **1216**(6): p. 1008.
27. Bhattacharyya, S., P.P. Gopmandal, T. Baier, and S. Hardt, *Sample dispersion in isotachopheresis with Poiseuille counterflow*. *Phys. Fluids*, 2013. **25**(2): p. 022001.
28. Urbanek, M., A. Varenne, P. Gebauer, L. Krivankova, and P. Gareil, *Determination of trace cationic impurities in butylmethylimidazolium-based ionic liquids: from transient to comprehensive single-capillary counterflow isotachopheresis-zone electrophoresis*. *Electrophoresis*, 2006. **27**(23): p. 4859.
29. Benzo, Z., D. Maldonado, J. Chirinos, E. Marcano, C. Gómez, M. Quintal, and J. Salas, *Evaluation of dual sample introduction systems by comparison of cyclonic spray chambers with different entrance angles for ICP-OES*. *Microchem. J.*, 2009. **93**(2): p. 127.
30. Gueguen, F., A. Nonell, H. Isnard, L. Vio, and F. Chartier, *Multi-elemental Gd, Eu, Sm, Nd isotope ratio measurements by liquid chromatography coupled to MC-ICPMS with variable Faraday cup configurations during elution*. *Talanta*, 2017. **162**: p. 278.



## **Conclusion générale et perspectives**

La caractérisation juste et précise des solutions de combustibles après leur utilisation en centrale nucléaire est indispensable pour la validation et la qualification des codes de calculs neutroniques. Les compositions isotopiques et élémentaires des actinides et de certains produits de fission présents dans ces solutions de combustibles irradiés doivent être déterminées avec des incertitudes de quelques pour mille. Les procédures actuelles existantes dans les laboratoires d'analyse permettent d'atteindre ces objectifs mais tendent aujourd'hui à être remplacées par des méthodologies innovantes en accord avec une réduction de l'impact environnemental et sanitaire. C'est dans ce contexte que les travaux présentés dans ce manuscrit avaient pour objectif le développement d'une « plateforme » séparative miniaturisée couplée à un ICPMS-MC pour la détermination des compositions isotopiques de l'U et du Pu dans des combustibles usés. Cette nouvelle méthode d'analyse se présente comme une alternative au protocole actuellement en place au LANIE qui utilise une étape de séparation par résine échangeuse d'ion pour séparer la fraction produits de fission et actinides mineurs de l'U et du Pu.

La première phase de développement, conduite par électrophorèse capillaire, s'est attachée à définir un système d'électrolytes permettant de séparer en laboratoire « conventionnel » l'uranium, le thorium et les lanthanides. Cette phase a été réalisée avec le thorium (IV) considéré comme un analogue chimique du plutonium (IV), les lanthanides représentant les produits de fission et les actinides mineurs présents dans le combustible irradié. Les propriétés de complexation des éléments ont été exploitées afin d'accentuer les différences physico-chimiques entre eux et d'obtenir une séparation optimale. De plus, des conditions de préconcentration ont été mises en place afin de se conformer aux quantités d'éléments injectées et aux proportions relatives de l'U et du Pu dans le combustible. Deux méthodes de préconcentration in-situ ont été étudiées, l'isotachophorèse (ITP) et l'amplification de champ électrique (FASS). Parmi, les deux techniques étudiées seule l'amplification de champ électrique s'est révélée adaptée aux conditions de séparation optimisées précédemment. Du nitrate d'ammonium a été ajouté afin d'augmenter la conductivité de l'électrolyte et les différents paramètres ajustables ont été optimisés pour obtenir la meilleure amplification du signal du Th sans dégrader la séparation. Enfin, la séparation avec préconcentration a été testée sur un échantillon contenant de l'U et du Th

dans les proportions 100/1. Cela a permis de mettre en évidence la faisabilité de la séparation U/Th avec des proportions proches de celles des rapports U/Pu présents dans une solution de combustible irradié de type UOX. Cette séparation U/Th pourra également s'appliquer à d'autres problématiques comme par exemple la datation U-Th de matériaux nucléaires.

Pour la deuxième phase de développement, il a tout d'abord été nécessaire de concevoir et d'installer un système d'électrophorèse capillaire adapté à la fois aux conditions de travail en boîte à gants mais aussi aux couplages avec les ICPMS. La validation du système a permis d'étendre l'étude au plutonium. Les premiers essais ont démontré les limites de l'analogie chimique entre le Th(IV) et le Pu(IV) : alors que le Th(IV) est détecté en amont de l'U, le Pu(IV) est lui détecté après l'U. De plus, la forme de pic obtenue pour le Pu suggère une multiplicité de formes chimiques du Pu(IV), probablement induite par une hydrolyse partielle. Afin d'améliorer les conditions de séparation, deux pistes ont été suivies. La première consiste à « protéger » le Pu(IV) de l'hydrolyse et de modifier sa mobilité en ajoutant un composé qui va former un complexe stable avec le Pu. Pour cela, le DTPA a été choisi car il complexe beaucoup plus fortement avec le Pu(IV) qu'avec l'U(VI) ou les lanthanides. L'ajout de DTPA s'est révélé viable pour stabiliser le Pu(IV) et retarder sa migration. Cette option nécessite néanmoins de connaître approximativement les quantités de Pu en solution afin de pouvoir ajuster la concentration en DTPA et ainsi éviter que les lanthanides ne complexent eux aussi avec le DTPA. La deuxième approche présentée a consisté à modifier la valence du Pu pour obtenir un degré d'oxydation plus adapté aux conditions de séparation attendues tout en renforçant sa stabilité vis-à-vis des phénomènes d'hydrolyse en solution. Ainsi le Pu(IV) a été oxydé en Pu(VI) en présence d'acide perchlorique concentré et il a été démontré une stabilité du degré d'oxydation du Pu(VI) sur une période supérieure à trois mois. L'association de ces conditions de préparation d'échantillon et d'électrolytes permet d'atteindre les objectifs de séparation fixés. L'ordre de migration obtenu, lanthanides puis Pu puis U, correspond à la meilleure configuration pour les mesures isotopiques, les éléments sont complexés tout en conservant une charge apparente positive et chaque élément est détecté sous une seule forme. Ces développements ont permis d'obtenir une séparation de l'U, du Pu et de l'Am après injection de 20 nl d'une solution de combustible irradié où  $^{238}\text{Pu}$  et  $^{241}\text{Pu}$  sont parfaitement séparés de  $^{238}\text{U}$  et  $^{241}\text{Am}$ .

La dernière partie des travaux présentés s'est intéressée au traitement des signaux obtenus en couplage EC-ICPMS-MC pour l'obtention de rapports isotopiques. Dans un premier temps, les phénomènes de fractionnement isotopique potentiellement induits par la séparation ont été étudiés. Une étude des paramètres pouvant influencer le fractionnement mesuré a permis de mettre en évidence, pour la première fois, la contribution de l'électrophorèse capillaire au phénomène global de fractionnement isotopique observé. Cette dérive isotopique a été corrigée par la méthode des pentes, méthode qui permet d'obtenir les meilleures reproductibilités de mesure. Enfin les performances de mesure ont été évaluées tout d'abord sur des matériaux de références puis sur une solution de combustible irradié. Les reproductibilités et justesses obtenues pour des signaux mesurés supérieurs à quelques mV sont de l'ordre de 1 à 2 pour mille pour des quantités injectées d'U et de Pu respectives de 4 ng et 0,3 ng. Ces niveaux d'incertitudes sont comparables à ceux obtenus avec le protocole actuel sur résine échangeuse d'ions avec une réduction du volume de déchet de 50 ml à 500  $\mu$ l environ, des masses d'élément du  $\mu$ g au ng et des temps de manipulations de 2 jours à 6 heures environ. Ces résultats permettent de démontrer la faisabilité des mesures isotopiques au pour mille en couplage EC-ICPMS-MC.

Ces premiers résultats très prometteurs sur l'analyse d'une solution de combustible irradié ont démontré la complexité de la chimie en solution du plutonium en raison de la multiplicité de ces états redox. A court terme, des études complémentaires sont à mener pour identifier les espèces formées et leur évolution dans le temps. Une meilleure optimisation des conditions de séparation est à envisager sur la base d'une étude de la chimie en solution des éléments présents afin d'assurer leur stabilisation.

Par ailleurs, la transposition de la séparation de l'U, du Pu et de la fraction produit de fission et actinides mineurs sur un microsystème intégrant le capillaire de séparation a déjà été envisagée et pourra être réalisée. Ce microsystème sera directement couplé à un ICPMS-MC. A plus long terme la méthodologie mise en place de séparation des éléments U et Pu d'un échantillon de combustible irradié, avec isolement du bloc produit de fission et actinides mineurs présente un principe de fonctionnement compatible avec un protocole de séparation par ITP des lanthanides précédemment développé au laboratoire.. L'association en série de ces deux techniques de séparation (EC puis ITP) utilisant des microvolumes pourra être envisagée dans le cadre du développement d'un microsystème analytique bidimensionnel dédié à l'analyse élémentaire et isotopique d'une solution de combustible nucléaire. Le développement d'un tel dispositif permettra à terme de limiter la production de déchets

liquides sur tout l'ensemble du processus analytique et de restreindre l'exposition des travailleurs à la seule étape de préparation des échantillons.

## Annexes

### Annexe - A. Exemple non exhaustif de constantes de complexation de l'U(VI) avec quelque ligands organiques

$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	I (mol.L <sup>-1</sup> )	Références
Acétate				
2,62 ± 0,21				[1]
2,94 ± 0,08	5,50 ± 0,15		0	[2]
2,46 ± 0,01	4,38 ± 0,02		1 (NaClO <sub>4</sub> )	[3]
2,42 ± 0,02	4,42 ± 0,03		1 (NaClO <sub>4</sub> )	[3]
2,56 ± 0,02	4,08 ± 0,06		1 (NaClO <sub>4</sub> )	[3]
2,86 ± 0,18	5,57 ± 0,20	7,25 ± 0,20	0	[4]
acide 2-hydroxy-2-isobutyrique (HIBA)				
3,18	5,13	6,67	1 (NaClO <sub>4</sub> )	[5]
acide isobutyrique				
3,40	5,83		0,1 (NaClO <sub>4</sub> )	[6]
DTPA				
UO <sub>2</sub> (DTPA) <sup>3-</sup>	HUO <sub>2</sub> (DTPA) <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> (DTPA) <sup>-</sup>		
13,63 ± 0,02	19,77 ± 0,02	23,85 ± 0,02	3 (NaClO <sub>4</sub> )	[7]
11,79 ± 0,01	17,86 ± 0,01	22,14 ± 0,01	0,7 (NaCl)	[8]

#### Références bibliographiques :

1. Kwiatek, D., G. Meinrath, and S. Lis, *Hydrolysis contributions in U(VI) spectroscopic speciation in acetate media*. Inorg. Chim. Acta, 2015. **426**: p. 113.
2. Sladkov, V., *Uranyl complexation with acetate studied by means of affinity capillary electrophoresis*. J. Chromatogr. A, 2013. **1289**: p. 133.
3. Sladkov, V., *Interaction of uranyl with acetate in aqueous solutions at variable temperatures*. J. Chem. Thermodyn., 2014. **71**: p. 148.
4. Alliot, C., *Sorption de lanthanides et actinides en présence de complexants organiques simples. Approche thermodynamique et spectroscopique*, 2004, Thèse, Université d'Evry Val d'Essonne.
5. Fuping, H., P.R. Haddad, P.E. Jackson, and J. Carnevale, *Studies on the retention behaviour of  $\alpha$ -hydroxyisobutyric acid complexes of thorium(IV) and uranyl ion in reversed-phase high-performance liquid chromatography*. J. Chromatogr. A, 1993. **640**(1): p. 187.
6. Ramamoorthy, S., A. Raghavan, and M. Santappa, *Complexes of uranyl ion with butyric and isobutyric acids*. J. Inorg. Nucl. Chem., 1969. **31**(6): p. 1765.
7. Gandolfo, F., D. Amorello, V. Romano, and R. Zingales, *Complex Formation of the Uranyl (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) Ion with the Diethylene Triaminopentaacetate (DTPA) Ligand at 25 °C in 3 M Sodium Perchlorate*. J. Chem. Eng. Data, 2011. **56**(5): p. 2110.
8. De Stefano, C., A. Gianguzza, D. Milea, A. Pettignano, and S. Sammartano, *Sequestering ability of polyaminopolycarboxylic ligands towards dioxouranium(VI) cation*. J. Alloys Compd., 2006. **424**(1-2): p. 93.

## Annexe - B. Exemple non exhaustif de constantes de complexation du plutonium avec quelque ligands organiques

	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$	$\log\beta_5$	I (mol.L <sup>-1</sup> )	Réf
	Acétate						
Pu(III)	2,02 ± 0,03	3,34 ± 0,10				2	[1]
Pu(IV)	5,30 ± 0,10	9,00	13,90	18,30	22,60 ± 0,23	1	[2]
	4,89	9,84	14,64	19,36	22,91 ± 0,76	0,5	[3]
Pu(VI)	2,13 ± 0,02	3,49 ± 0,07	5,01			1	[4]
	2,05 ± 0,03	3,54 ± 0,12	4,96			1	[5]
	2,30	3,80				0,1	[6]
	acide 2-hydroxy-2-isobutyrique						
Pu(III)	2,65	4,61	5,94			0,2	[7]
	acide 2-hydroxy-n-butyrique						
Pu(VI)	2,98 ± 0,03	4,54 ± 0,04				0	[6]
	DTPA						
Pu(III)	20,58 ± 0,04					1	[8]
Pu(IV)	31,40					1	[9]
	33,70 ± 0,02					1	[8]
	37,11 ± 0,42					0,1	[10]

### Références bibliographiques :

- Magon, L., A. Cassol, and R. Portanova, *Complexes of plutonium(III) with acetate*. Inorg. Chim. Acta, 1968. **2**: p. 285.
- Nebel, E. and K. Schwabe, *Spektrofotometrische Untersuchungen von PuIV-Acetatkomplexen in wässriger Lösung*. Z. Phys. Chem., 1963. **224**(1): p. 29.
- Schwabe, K. and D. Nebel, *Potentiometric studies on plutonium. I. Investigation of the complex formation between Pu (IV) and Pu (III) and acetate ions*. Z. Phys. Chem.(Leipzig), 1962. **220**: p. 339.
- Eberle, S.H., J.B. Schaefer, and E. Brandau, *Spectrophotometry of plutonium(VI) complex reaction equilibria . Plutonyl acetate*. Radiochim. Acta, 1968. **10**(1-2): p. 91.
- Magon, L., R. Portanova, and A. Cassol, *Complex of plutonyl ion with acetate*. Inorganica Chimica Acta, 1968. **2**: p. 237.
- Cleveland, J.M., *The chemistry of plutonium*. 1979: American Nuclear Society.
- Datta, A., N. Sivaraman, K.S. Viswanathan, S. Ghosh, T.G. Srinivasan, and P.R. Vasudeva Rao, *Correlation of retention of lanthanide and actinide complexes with stability constants and their speciation*. Radiochim. Acta, 2013. **101**(2): p. 81.
- Brown, M.A., A. Paulenova, and A.V. Gelis, *Aqueous complexation of thorium(IV), uranium(IV), neptunium(IV), plutonium(III/IV), and cerium(III/IV) with DTPA*. Inorg. Chem., 2012. **51**(14): p. 7741.
- Bonin, L., *Etude de la spéciation des actinides vis-à-vis de ligands d'intérêt pour la décontamination*, 2008, Thèse, Université Paris-Sud.
- Bonin, L., J. Aupiais, M. Kerbaa, P. Moisy, S. Topin, and B. Siberchicot, *Revisiting actinide–DTPA complexes in aqueous solution by CE-ICPMS and ab initio molecular dynamics*. RSC Adv., 2016. **6**(67): p. 62729.

## Annexe - C. Certificat de l'IRMM-186



**IRMM**

Institute for Reference Materials and Measurements

### CERTIFICATE ISOTOPIC REFERENCE MATERIAL IRMM-186

$$\begin{aligned}n(^{233}\text{U})/n(^{238}\text{U}) &< 0.000\ 000\ 002 \\n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U}) &= 0.000\ 293\ 65(13) \\n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U}) &= 0.030\ 771\ 1(92) \\n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U}) &= 0.000\ 033\ 219(23)\end{aligned}$$

The Isotopic Reference Material is supplied with molar ratios certified as above.

This corresponds to an isotopic composition with the following abundances:

amount fraction ( $\cdot 100$ )		mass fraction ( $\cdot 100$ )	
$n(^{233}\text{U})/n(\text{U})$	$< 0.000\ 000\ 2$	$m(^{233}\text{U})/m(\text{U})$	$< 0.000\ 000\ 2$
$n(^{234}\text{U})/n(\text{U})$	$0.028\ 479(12)$	$m(^{234}\text{U})/m(\text{U})$	$0.028\ 010(12)$
$n(^{235}\text{U})/n(\text{U})$	$2.984\ 30(87)$	$m(^{235}\text{U})/m(\text{U})$	$2.947\ 73(86)$
$n(^{236}\text{U})/n(\text{U})$	$0.003\ 221\ 7(22)$	$m(^{236}\text{U})/m(\text{U})$	$0.003\ 195\ 8(22)$
$n(^{238}\text{U})/n(\text{U})$	$96.983\ 99(88)$	$m(^{238}\text{U})/m(\text{U})$	$97.021\ 07(87)$

The molar mass of the uranium in this sample is  $237.959\ 843(27)\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

#### NOTES

1. All uncertainties indicated are expanded uncertainties  $U = k \cdot u_c$  where  $u_c$  is the combined standard uncertainty estimated following the ISO/BIPM Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. They are given in parentheses and include a coverage factor  $k = 2$ . They apply to the last two digits of the value. The values certified are traceable to the SI through gravimetrically prepared standards.
2. The primary certified values are the isotope amount ratios; other values are derived from them. Reproducing the derived values may result in differences due to rounding errors.

## Annexe - D. Certificat de l'IRMM-184



**IRMM**

Institute for Reference Materials and Measurements

### CERTIFICATE ISOTOPIC REFERENCE MATERIAL IRMM-184

$n(^{233}\text{U})/n(^{238}\text{U}) < 0.000\ 000\ 002$
$n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0.000\ 053\ 138(32)$
$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0.007\ 262\ 3(22)$
$n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0.000\ 000\ 124\ 46(17)$

The Isotopic Reference Material is supplied with molar ratios certified as above.

This corresponds to an isotopic composition with the following abundances:

amount fraction ( $\cdot 100$ )		mass fraction ( $\cdot 100$ )	
$n(^{233}\text{U})/n(\text{U})$	$< 0.000\ 000\ 2$	$m(^{233}\text{U})/m(\text{U})$	$< 0.000\ 000\ 2$
$n(^{234}\text{U})/n(\text{U})$	$0.005\ 275\ 2(32)$	$m(^{234}\text{U})/m(\text{U})$	$0.005\ 186\ 8(32)$
$n(^{235}\text{U})/n(\text{U})$	$0.720\ 96(21)$	$m(^{235}\text{U})/m(\text{U})$	$0.711\ 91(21)$
$n(^{236}\text{U})/n(\text{U})$	$0.000\ 012\ 356(17)$	$m(^{236}\text{U})/m(\text{U})$	$0.000\ 012\ 253(17)$
$n(^{238}\text{U})/n(\text{U})$	$99.273\ 76(22)$	$m(^{238}\text{U})/m(\text{U})$	$99.282\ 89(21)$

The molar mass of the uranium in this sample is  $238.028\ 893\ 6(79)\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

#### NOTES

1. All uncertainties indicated are expanded uncertainties  $U = k \cdot u_c$  where  $u_c$  is the combined standard uncertainty estimated following the ISO/BIPM Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. They are given in parentheses and include a coverage factor  $k = 2$ . They apply to the last two digits of the value. The values certified are traceable to the SI through gravimetrically prepared standards.
2. The primary certified values are the isotope amount ratios; other values are derived from them. Reproducing the derived values may result in differences due to rounding errors.



## Annexe - E. Certificat de l'IRMM-187



**IRMM**

Institute for Reference Materials and Measurements

### CERTIFICATE ISOTOPIC REFERENCE MATERIAL IRMM-187

$n(^{233}\text{U})/n(^{238}\text{U}) < 0.000\ 000\ 002$
$n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0.000\ 387\ 00(16)$
$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0.047\ 325(14)$
$n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U}) = 0.000\ 071\ 965(39)$

The Isotopic Reference Material is supplied with molar ratios certified as above.

This corresponds to an isotopic composition with the following abundances:

amount fraction ( $\cdot 100$ )		mass fraction ( $\cdot 100$ )	
$n(^{233}\text{U})/n(\text{U})$	< 0.000 000 2	$m(^{233}\text{U})/m(\text{U})$	< 0.000 000 2
$n(^{234}\text{U})/n(\text{U})$	0.036 935(15)	$m(^{234}\text{U})/m(\text{U})$	0.036 334(15)
$n(^{235}\text{U})/n(\text{U})$	4.516 7(13)	$m(^{235}\text{U})/m(\text{U})$	4.462 2(13)
$n(^{236}\text{U})/n(\text{U})$	0.006 868 3(37)	$m(^{236}\text{U})/m(\text{U})$	0.006 814 4(36)
$n(^{238}\text{U})/n(\text{U})$	95.439 5(13)	$m(^{238}\text{U})/m(\text{U})$	95.494 7(13)

The molar mass of the uranium in this sample is 237.913 355(40) g·mol<sup>-1</sup>

#### NOTES

1. All uncertainties indicated are expanded uncertainties  $U = k \cdot u_c$  where  $u_c$  is the combined standard uncertainty estimated following the ISO/BIPM Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. They are given in parentheses and include a coverage factor  $k = 2$ . They apply to the last two digits of the value. The values certified are traceable to the SI through gravimetrically prepared standards.
2. The primary certified values are the isotope amount ratios; other values are derived from them. Reproducing the derived values may result in differences due to rounding errors.

## Annexe - F. Certificat de l'IRMM-199

# Certified Nuclear Reference Material Certificate of Analysis

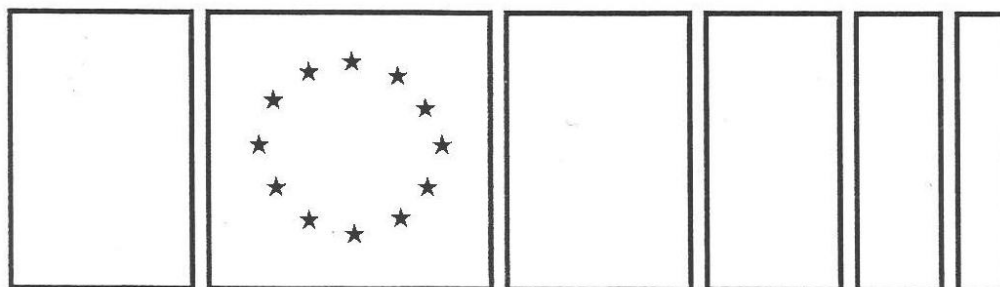
EC NUCLEAR REFERENCE MATERIAL 199

<sup>233</sup>U/<sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U Nominal 1/1/1 Abundance Ratio Reference Material

	Molar Ratio	Mass Ratio	Uncertainty
<sup>233</sup> U/ <sup>238</sup> U	1.000 01	0.978 96	± 0.000 30
<sup>235</sup> U/ <sup>238</sup> U	1.000 15	0.987 52	± 0.000 10
<sup>233</sup> U/ <sup>235</sup> U	0.999 86	0.991 33	± 0.000 30

The indicated uncertainties were calculated as 2s values which correspond to a confidence level of approximately 95 %

Commission of the European Communities  
Joint Research Centre  
Central Bureau for Nuclear Measurements (CBNM) Geel





## Résumé :

La caractérisation isotopique des éléments présents dans les combustibles nucléaires irradiés est d'une importance majeure pour la qualification et la validation des codes de calculs neutroniques ainsi que la gestion des déchets nucléaires. Le protocole conventionnel pour l'analyse de ces échantillons nécessite plusieurs étapes de séparation par chromatographie liquide. L'uranium (U), le plutonium (Pu) et une fraction contenant les produits de fission et les actinides mineurs, sont séparés par chromatographie sur résine échangeuse d'ions puis les fractions purifiées d'U et de Pu sont analysées par spectrométrie de masse. L'objectif de cette thèse consiste à étudier et développer un protocole analytique applicable sur des échantillons de type combustibles irradiés et employant une technique séparative transposable sur plateforme miniaturisée qui devra pouvoir être couplée à un spectromètre de masse à source plasma et à système multicollection (ICPMS-MC) afin de réaliser en ligne l'analyse isotopique et élémentaire des éléments présents dans le combustible irradié. Une méthode de séparation de l'U, du thorium (Th) et des lanthanides par électrophorèse capillaire (EC) avec préconcentration de l'échantillon a été développée en utilisant le Th(IV) comme analogue chimique du Pu(IV). L'électrolyte de séparation se compose d'acide acétique 0,25M comme complexant ainsi que de sel d'ammonium 0,1M, pour ajuster la force ionique et permettre la préconcentration. Le montage d'EC a été adapté afin d'être intégré en boîte à gants et couplé à un ICPMS-MC. La séparation de l'Am de l'U et du Pu a été réalisée sur quelques nL d'une solution de combustible irradié. Les reproductibilités obtenues sur l'ensemble des rapports isotopiques de l'U et du Pu sont de l'ordre de quelques pour mille et les résultats sont en accord avec ceux obtenus avec le protocole conventionnel. L'utilisation de ce nouveau protocole permet de réduire les volumes de prise d'essai du  $\mu\text{L}$  au nL, les quantités analysées du  $\mu\text{g}$  au ng et les volumes de déchets liquides du mL au  $\mu\text{L}$ . De plus, le temps d'analyse est réduit lui aussi d'un facteur trois environ.

**Mot clés :** électrophorèse capillaire, ICPMS-MC, rapports isotopiques, couplage EC-ICPMS-MC, uranium, plutonium, thorium, combustible nucléaire irradié, signaux transitoires.

## **Development of a capillary electrophoresis separation of uranium, plutonium and lanthanides coupled with MC-ICPMS for isotope ratio measurements.**

### Abstract:

Precise isotopic and elemental characterization of nuclear spent fuel is a major concern for the validation of the neutronic calculation codes and waste management in the nuclear industry. The conventional protocol for the analysis of nuclear fuel samples uses several purification steps by liquid chromatography. Uranium (U) and plutonium (Pu) and a fraction containing fission products and minor actinides are separated using ion exchange chromatography prior to the isotopic characterization of the U and Pu fractions by multi-collector mass spectrometry techniques. The objective of the work presented is to develop a new analytical approach based on miniaturized separation techniques like capillary and microfluidic electrophoresis coupled with a multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS) detection for online isotopic ratio measurements. An electrophoretic separation method of U, Pu and fission products with a stacking step was developed using thorium (Th) as a chemical analog for Pu(IV). The separation electrolyte is composed of acetic acid (0.25M) as complexing agent for the separation and 0.1M of ammonium salt to realize the stacking step. The instrumentation was adapted to be used in glove box and directly coupled to a MC-ICPMS. The separation of Am, Pu and U was realized with few nL of a spent nuclear fuel solution. The reproducibilities obtained on the isotope ratios were in the order of few % and comparable with those obtained with the conventional analytical protocol. This new protocol will help to reduce the quantities analyzed from  $\mu\text{g}$  to ng, the liquid waste volume scale from mL to  $\mu\text{L}$  and the sample volumes from  $\mu\text{L}$  to nL. Moreover, the time of analysis is three times shorter.

**Keywords:** capillary electrophoresis, MC-ICPMS, isotopic ratios, hyphenation EC-MC-ICPMS, uranium, plutonium, thorium, spent nuclear fuel, transient signals.