HAL
open science

Détermination précise de la composition isotopique et élémentaire d'échantillons nucléaires par couplage de l'électrophorèse capillaire à un spectromètre de masse à source plasma et à multicollection

Erwan Dupuis

▶ **To cite this version:**

Erwan Dupuis. Détermination précise de la composition isotopique et élémentaire d'échantillons nucléaires par couplage de l'électrophorèse capillaire à un spectromètre de masse à source plasma et à multicollection. Chimie analytique. Sorbonne Université, 2020. Français. NNT : 2020SORUS031 . tel-03153279

HAL Id: tel-03153279

https://theses.hal.science/tel-03153279v1

Submitted on 26 Feb 2021

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.

Sorbonne Université

Ecole Doctorale

Chimie Physique et Chimie Analytique Paris Centre

Détermination précise de la composition isotopique et élémentaire d'échantillons nucléaires par couplage de l'électrophorèse capillaire à un spectromètre de masse à source plasma et à multicollection

par Erwan DUPUIS

Thèse de doctorat en Chimie Physique et Chimie Analytique

Dirigée par Frédéric CHARTIER

Présentée et soutenue publiquement le 02 octobre 2020

Composition du jury

M. Franck Poitrasson, Directeur de Recherche *Rapporteur*	CNRS-UPS-IRD-CNES
M. Jean Aupiais, Directeur de Recherche, HDR *Rapporteur*	CEA/DAM, Bruyères-le-Chatel
Mme. Pascale Louvat, Ingénieur de recherche *Examinateur*	Institut de Physique du globe de Paris
M. Hervé Cottet, Professeur, *Examinateur*	Institut des Biomolécules Max Mousseron
M. Loïc Journel, Professeur, *Examinateur*	Sorbonne Université
Mme. Hélène Isnard, Ingénieur de recherche HDR, *Encadrant CEA*	CEA Saclay
M. Frédéric Chartier, Directeur de Recherche, *Directeur de thèse*	CEA Saclay

Page volontairement blanche

Remerciements

Mes premiers remerciements vont au laboratoire qui m'a accueilli pendant ces trois ans de thèse, le LANIE, situé au CEA de Saclay, et à son chef durant cette période, Thomas Vercouter. Je remercie également le SEARS, le service auquel le LANIE est rattaché, et dirigé successivement par Fanny Balbaud et Lionel Gosmain. Enfin, je tiens à remercier le département de Physico-Chimie (DPC) du CEA Saclay, dirigé par Christophe Poussard puis par Emmanuel Touron.

Par la suite, je remercie vivement l'ensemble du jury de cette thèse, et notamment Franck Poitrasson et Jean Aupiais pour leurs rapports ainsi que Pascale Louvat, Hervé Cottet et Loïc Journel pour avoir été examinateurs de cette thèse. Je tiens également à citer Sorbonne Université et l'Ecole Doctorale 388 pour leur accueil.

Mes remerciements les plus sincères vont à Frédéric Chartier, mon directeur de thèse, pour avoir supervisé et orienté ce travail de thèse et pour sa disponibilité tout au long de ces trois ans. Ses conseils et remarques, ainsi que les nombreuses discussions que nous avons eues ont grandement contribué à faire de cette thèse ce qu'elle est.

J'adresse également mes remerciements les plus chaleureux à Hélène Isnard pour avoir encadré cette thèse et pour les innombrables discussions scientifiques, techniques ou organisationnelles, nombre d'entre elles ayant eu lieu dans son (notre pendant deux ans) bureau du bâtiment 391. Hélène, c'était réellement un plaisir de travailler avec toi.

Je remercie par ailleurs Laurent Vio pour avoir encadré la première année de cette thèse et pour avoir partagé ses nombreuses connaissances, tant en microfluidique et microfabrication qu'en techniques électrophorétiques de séparation et en chimie des lanthanides et actinides.

Je tiens à citer ici les nombreuses personnes avec lesquelles j'ai pu avoir des discussions scientifiques ou techniques, notamment Michel Tabarant pour son expertise technique indéniable et Michel Aubert, spécialiste TIMS et Pu. Pour de nombreuses discussions très enrichissantes sur la spéciation, tous mes remerciements à Pascal Reiller et Thomas Vercouter. Enfin, mes remerciements à Sébastien Mialle pour les discussions sur les incertitudes et également à Anthony Nonell pour ses précisions sur le cycle du combustible. Enfin, je remercie Carole Bresson pour ses conseils notamment concernant les présentations.

J'adresse encore tous mes remerciements aux techniciens du LANIE, Céline Caussignac, Céline Cruchet, Mylène Marie et Anaïs Rincel pour leurs conseils, leur aide et leur expérience.

Enfin, je tiens à remercier tous les thésards et stagiaires du 391 et du 467 et plus particulièrement Gautier Huser et Kévin Touchet alias les thésards du 02 octobre 2017 (vous voyez de quoi je parle) et dans le désordre – Charles Evette, Audrey Arroyo Nava, Laura Séchaud, Anne-Sophie Pires de Almeida, Baptiste Vigneron, Michaël Ougier, Edouard Rollin, Angélique Chabanon, Axel Vansteene, Luisa Carvalho, Benoît Martelet… Et tous les autres.

Résumé

La composition isotopique et élémentaire d'échantillons nucléaires a été déterminée par couplage de l'électrophorèse capillaire (CE) à la spectrométrie de masse à source plasma et à multicollection (MC-ICP-MS).

Une méthode de séparation des éléments d'intérêt d'un échantillon de combustible nucléaire usé en une étape de CE a été développée. Cette méthode a été optimisée sur un échantillon inactif par couplage avec un ICP-MS quadripolaire (Q-ICP-MS). Elle a ensuite été appliquée à un échantillon réel de combustible nucléaire usé, par couplage avec un Q-ICP-MS nucléarisé. L'uranium, le plutonium, les actinides mineurs (Am, Cm) et les produits de fission (Nd, Sm, Eu, Gd) ont été séparés.

Le couplage CE-MC-ICP-MS a permis la détermination des rapports isotopiques des éléments précités (à l'exception de l'U) avec des incertitudes de l'ordre du pour-mille et des quantités d'échantillons de l'ordre de la centaine de pg. Le volume des effluents est de l'ordre du µL. Ces valeurs sont nettement inférieures à celles mises en jeu par le protocole utilisé en routine dans le laboratoire qui sont respectivement de l'ordre du µg et de la centaine de mL.

Un échantillon d'uranium a été daté avec le radiochronomètre $^{234}U/^{230}Th$ par couplage CE-MC-ICP-MS. La concentration en ^{230}Th de l'échantillon a été déterminée par la méthode de la dilution isotopique avec un traceur de ^{232}Th. Le développement d'une méthode de pré-concentration par complexation associée à une détection avec un multiplicateur d'électrons secondaires a permis la mesure du ^{230}Th présent à hauteur de quelques centaines de fg.

Les développements effectués durant cette thèse seront transposés sur des microsystèmes analytiques.

Abstract

The isotopic and elemental compositions of nuclear samples were determined with the hyphenation of capillary electrophoresis (CE) to multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS).

A single step separation method by CE of the key elements of a spent nuclear fuel sample was developed. This method was optimized using an inactive sample by hyphenation with a quadrupole ICP-MS (Q-ICP-MS). It was then applied to a real spent nuclear fuel sample by hyphynation with a nuclearised Q-ICP-MS. Uranium, plutonium, minor actinides (Am, Cm) and fission products (Nd, Sm, Eu, Gd) were separated.

The CE-MC-ICP-MS hyphenation allowed the determination of isotope ratio for these elements (except uranium) with uncertainties of a few per-mil and with sample quantities of a few hundreds of pg. Liquid waste production was in the µL range. Those values were notably inferior to the ones obtained with a routinely used offline protocol which were respectively in the µg and the hundreds of mL range.

The age of a uranium sample was determined by CE-MC-ICP-MS with the $^{234}U/^{230}Th$ radiochronometer. The ^{230}Th concentration in the sample was determined with the isotope dilution method using a ^{232}Th spike. A preconcentration method associated with detection by a secondary electron multiplier allowed to measure the few hundreds of fg of ^{230}Th present in the sample.

The developments carried out throughout this PhD will be applied and adapted to analytical microsystems.

Page volontairement blanche

Table des matières

Résumé 4

Introduction 18

Chapitre 1 L'analyse isotopique et élémentaire d'échantillons de combustible nucléaire usé - Présentation, Techniques et Etat de l'art.. 24

Chapitre 2 Développement d'une méthode de séparation en une seule étape des constituants d'un échantillon synthétique par couplage ..... CE-ICP-MS 72

Chapitre 3 Etude de l'oxydation du plutonium et de la migration des actinides dans des électrolytes d'acides alphahydroxycarboxyliques par couplage entre la CE et un ICP-MS quadripolaire nucléarisé..... 104

Chapitre 4 Détermination de la composition isotopique d'actinides et de produits de fission dans un échantillon de combustible MOX usé par couplage CE-MC-ICP-MS 152

Chapitre 5 Développement d'une méthode de datation d'un matériau nucléaire avec le chronomètre ^{234}U-^{230}Th 186

Conclusion 234

Perspectives 238

Annexes 241

Page volontairement blanche

Liste des figures

Figure 1 - Schéma présentant la répartition en masse des différents constituants d'un combustible MOX usé 29

Figure 2 – Répartition en masse des produits de fission émis lors d'une réaction de fission d'un noyau de ^{235}U induite par un neutron thermique (Figure issue de la littérature[1]) 29

Figure 3 – Réactions nucléaires conduisant à la formations de plutonium et d'actinides mineurs 33

Figure 4 – Diagramme de Latimer du Pu en milieu $HClO_4$ 1M Figure issue de la littérature[10] 35

Figure 5 - Cycle actuel du combustible nucléaire en France (Figure adaptée de la littérature[19]) 38

Figure 6 - Schéma simplifié d'un ICP-MS à multicollection Neptune Plus 42

Figure 7 - Schéma du protocole de séparation en deux étapes réalisé au LANIE 54

Figure 8 - Représentation schématique du modèle de Stern basique (adapté de la littérature[62]) 57

Figure 9 - Formules semi-développées de l'HIBA (à gauche) et de l'HMBA (à droite) .. 74

Figure 10 - Schéma du nébuliseur MiraMist CE utilisé pour les couplages CE-ICP-MS 81

Figure 11 - Pic de ^{159}Tb avant et après lissage par l'algorithme de Savitzky-Golay 83

Figure 12 - Schéma du montage de CE-ICP-MS utilisé dans ce chapitre 84

Figure 13 - Formule semi-développée du complexe Ga(NOTA) 86

Figure 14 - Electrophérogramme relatif à ^{69}Ga dans un électrolyte d'HIBA à 60 mmol.L^{-1} Echantillon 14 Ln, U, Th, Ga(NOTA) à 1 ppm Electrolyte - HIBA 60 mmol.L^{-1} ; U=25 kV, ΔP=50 mbar ; Injection 1% V_{cap} 87

Figure 15 - Mobilités apparentes de l'uracile (UV), des molécules neutres observées par conductimétrie (C^4D) et du Ga(NOTA) en fonction de la concentration en HIBA ; Barres d'erreurs à 2σ 88

Figure 16 - Electrophérogramme de la séparation d'un échantillon La/Lu/U/Th dans un électrolyte d'acide acétique à 400 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon - La, Lu, Th, U à 1 ppm dans

l'électrolyte Electrolyte - AcOH 400 mmol.L^{-1} et à pH 3 U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap} 89

Figure 17 - Electrophérogramme de la séparation de l'échantillon synthétique par un électrolyte d'HIBA à 100 mmol.L^{-1}et à pH 3 U=25 kV, ΔP=25 mbar, Injection 1% V_{cap} 92

Figure 18 – Isotherme de complexation de La, Eu, Gd, Lu, Th et U avec HIBA 92

Figure 19 - Evolution de la résolution entre les paires Nd/Sm et Eu/Gd en fonction de la concentration en HIBA 94

Figure 20 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon synthétique dans un électrolyte d'HIBA à 170 mM et à pH 3 U=25 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap} 95

Figure 21 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon synthétique dans un électrolyte d'HMBA à 100 mM et à pH 3 U=25 kV, ΔP=25 mbar, Injection 1% V_{cap} 96

Figure 22 - Isotherme de complexation de La, Eu, Gd, Lu, Th et U avec HMBA 97

Figure 23 - Evolution de la résolution entre les paires Nd/Sm et Eu/Gd en fonction de la concentration en HMBA 98

Figure 24 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon synthétique dans un électrolyte d'HMBA à 120 mM et à pH 3 U=25 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap} 99

Figure 25 - Superposition d'électrophérogrammes d'actinides dans des électrolytes d'α-alanine à 50 mmol.L^{-1} et à pH 2,4 Il a été supposé que les conditions d'acquisition étaient identiques Figure adaptée de la littérature[3] 107

Figure 26 - Superposition d'électrophérogrammes d'échantillons contenant du plutonium ou du neptunium dans un électrolyte d'acide acétique à 1 mol.L^{-1} et à pH 2,4 Il a été supposé que les conditions d'acquisition étaient identiques Figure issue de la littérature[4] 108

Figure 27 - Electrophérogrammes d'échantillons contenant du plutonium à différents états d'oxydation dans des électrolytes d'acide acétique à 1 mol.L^{-1} et à pH 2,4 Figure issue de la littérature[9] 109

Figure 28 - Electrophérogramme obtenu pour un échantillon simulant dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mM et à pH 3 avec 100 mmol.L^{-1}de NH_4NO_3 Figure réalisée avec les données de Martelat[10] 110

Figure 29 - Photographie de l'enceinte d'électrophorèse capillaire utilisée dans ce chapitre 112

Figure 30 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant dans un électrolyte d'acide acétique à 400 mmol.L^{-1} et à pH 3 + 5 mmol.L^{-1} de $NaClO_4$ Echantillon simulant oxydé

3x par $HClO_4$ 1M U=20 kV, ΔP=31 mbar, Injection 1% V_{cap} Le trait en pointillés indique le moment où la pression est augmentée pour faire migrer le Pu(IV). Cette remarque est valable dans tout le chapitre 3..... 114

Figure 31 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'acide acétique à 400 mmol.L^{-1} et à pH 3 + 5 mmol.L^{-1} de $NaClO_4$ Echantillon de MOX usé oxydé 3x par $HClO_4$ 1M U=20 kV, ΔP=125 mbar, Injection 1% V_{cap} 115

Figure 32 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'acide acétique à 400 mmol.L^{-1} et à pH 3 + 5 mmol.L^{-1} de $NaClO_4$ Echantillon de MOX usé oxydé 3x par $HClO_4$ 1M U=20 kV, ΔP=125 mbar, Injection 1% V_{cap} Signaux de Np, Pu, et U uniquement 116

Figure 33 - Schéma synoptique des cycles d'oxydation réalisées sur les échantillons simulants et de MOX usé 118

Figure 34 – Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon simulant non oxydé U=20 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap}..... 119

Figure 35 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon simulant non oxydé U=20 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap} Signaux de Pu et d'Am uniquement 120

Figure 36 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon de MOX usé non oxydé U=20 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap} 121

Figure 37 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon simulant oxydé 3x par $HClO_4$ 1M U=20 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap}..... 122

Figure 38 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon simulant oxydé 3x par $HClO_4$ 1M U=20 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap} Signaux de Pu et d'Am uniquement 123

Figure 39 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon de MOX usé oxydé 3x par $HClO_4$ 1M U=20 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap} 124

Figure 40 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon simulant oxydé par un mélange $HClO_4/HNO_3/Fe$ U=20 kV, ΔP=150 mbar, Injection 1% V_{cap} Analyse à j+1 après oxydation 126

Figure 41 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon de MOX usé oxydé par un mélange $HClO_4/HNO_3/Fe$ U=20 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap} 127

Figure 42 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon de MOX usé oxydé par un mélange $HClO_4/HNO_3/Fe$ U=20 kV, ΔP=150 mbar, Injection 1% V_{cap} Analyse à j+1 après oxydation 128

Figure 43 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'HIBA à 170 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon de MOX usé oxydé par un mélange $HClO_4/HNO_3/Fe$ U=28 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap} 130

Figure 44 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant dans un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon simulant oxydé pendant 27 heures avec $HClO_4$ 12M U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap} 132

Figure 45 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant dans un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon simulant oxydé pendant 27 heures avec $HClO_4$ 12M U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap} Analyse 40 heures après la première injection 133

Figure 46 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant dans un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon simulant oxydé pendant 27 heures avec $HClO_4$ 12M U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap} Analyse neuf jours après la première injection 134

Figure 47 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon de MOX usé oxydé pendant 61 heures avec $HClO_4$ 12M U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap} 135

Figure 48- Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon de MOX usé oxydé pendant 61 heures avec $HClO_4$ 12M U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap} Analyse 24 heures après la première injection 136

Figure 49 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon de MOX usé oxydé pendant 61 heures avec $HClO_4$ 12M U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap} Analyse huit jours après la première injection 137

Figure 50 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'HMBA à 100 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon de MOX usé oxydé pendant 95 heures avec $HClO_4$ 12M U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap} 140

Figure 51- Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'HIBA à 100 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon de MOX usé oxydé pendant 95 heures avec $HClO_4$ 12M U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap} 140

Figure 52 - Evolution des mobilités électrophorétiques de Pr, U, Np, Pu, Am et Cm en fonction de la concentration en HMBA dans l'électrolyte 142

Figure 53 - Evolution des mobilités électrophorétiques de Pr, U, Np, Pu, Am et Cm en fonction de la concentration en HIBA dans l'électrolyte..... 143

Figure 54 - Evolution de la résolution entre Am et Cm en fonction de la concentration en HMBA ou en HIBA 144

Figure 55 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3 Echantillon de MOX usé oxydé pendant 61 heures avec $HClO_4$ 12M U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap} 147

Figure 56 – Phénomène de dérive isotopique sur un rapport $^{204}Pb/^{206}Pb$ avec une mesure 10^{11}-10^{12} Ω Figure issue de la littérature[21] 157

Figure 57 - Régressions linéaires obtenues pour le rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$ avec des signaux synchronisés (rouge) et manuellement décalés de 400 ms (bleu) 159

Figure 58 - Electrophérogramme d'un échantillon de combustible MOX usé obtenu par CE-Q-ICP-MS avec un électrolyte d'HIBA à 170 mmol.L^{-1} et à pH 3 160

Figure 59 - Photographie du montage à double entrée utilisé pour le couplage CE-MC-ICP-MS..... 166

Figure 60- Photographie du système de robinets utilisé pour l'injection de standards .. 166

Figure 61 - Gauche - Signaux obtenus par MC-ICP-MS pour trois injections consécutives d'IRMM 183 ; Droite - Régressions linéaires obtenues pour le deuxième pic d'IRMM 183. 169

Figure 62 - Electrophérogramme de la séparation relative aux actinides d'un échantillon de combustible MOX usé par couplage CE-MC-ICP-MS Electrolyte - HMBA 120 mmol.L^{-1} à pH 3 U=20 kV, ΔP=30 mbar, Injection 1,5 % V_{cap}..... 170

Figure 63 - Courbes $^{2XX}Nd=f(^{239}Pu)$ et $^{2YY}Sm=f(^{241}Am)$ obtenus avec les pics de l'électrophérogramme de la Figure 62, traités par la LRS 171

Figure 64 - Gauche - Signaux obtenus par MC-ICP-MS pour trois injections consécutives de néodyme SPEX ; Droite - Régressions linéaires obtenues pour le deuxième pic de néodyme SPEX 174

Figure 65 - Electrophérogramme de la séparation relative aux produits de fission d'un échantillon de combustible MOX usé par couplage CE-MC-ICP-MS ; Les quantités injectées pour cet électrophérogramme sont de 300 pg de néodyme, 78 pg de samarium, 16 pg d'europium et 16 pg de gadolinium Electrolyte - HBMA 120 mmol.L^{-1} à pH 3 U=25 kV, ΔP=20 mbar, Injection 1,5 % V_{cap}..... 175

Figure 66 – Courbes ^{1XX}Nd=f(^{145}Nd) et ^{1YY}Sm=f(^{150}Sm) obtenus avec les pics de l'électrophérogramme de la Figure 65, traités par la LRS 176

Figure 67 – Electrophérogramme de la séparation d'un échantillon contenant de l'uranium et du thorium avec un électrolyte d'acide acétique à 0,4 mol.L^{-1} et à pH 3 U=20 kV, ΔP=20 mbar, Injection 1% V_{cap}..... 191

Figure 68 – Electrophérogramme d'un échantillon contenant 14 lanthanides, de l'uranium et du thorium à une concentration de 1 ppm avec un électrolyte d'HIBA à 170 mmol.L^{-1} et de nitrate d'ammonium à 0,1 mol.L^{-1} Liquide de compensation – HIBA 170 mmol.L^{-1}/EtOH 10% w/w U=25 kV, ΔP=0 mbar, Injection 5% V_{cap}..... 195

Figure 69 - Electrophérogramme d'un échantillon contenant 14 lanthanides, de l'uranium et du thorium à une concentration de 1 ppm avec un électrolyte d'HIBA à 170 mmol.L^{-1} et de nitrate d'ammonium à 0,1 mol.L^{-1} Liquide de compensation – HIBA 170 mmol.L^{-1}+NH_4NO_3 0,1M / EtOH 10% w/w U=25 kV, ΔP=10 mbar, Injection 4% V_{cap} 196

Figure 70 – Schéma du premier système d'électrolyte envisagé pour la préconcentration 197

Figure 71 – Evolution des concentrations en NH_4^+, H^+ et AcOH-AcO$^-$ dans un capillaire simulé avec un système d'électrolytes AcOH 250 mmol.L^{-1} / AcOH 400 mmol.L^{-1} ajusté à pH 3 par NH_4OH..... 198

Figure 72 - Evolution des concentrations en NH_4^+, H^+, HIBA-HMB$^-$ et AcOH-AcO$^-$ dans un capillaire simulé avec un système d'électrolytes AcOH 400 mmol.L^{-1} / HIBA 170 mmol.L^{-1} ajusté à pH 3 par NH_4OH..... 199

Figure 73 - Electrophérogramme d'un échantillon contenant 14 lanthanides, de l'uranium et du thorium à une concentration de 1 ppm avec un électrolyte d'HIBA à 170 mmol.L^{-1} et à pH 2,8 suivi par un électrolyte d'acide acétique à 400 mmol.L^{-1}et à pH 3 Liquide de compensation – HIBA 170 mmol.L^{-1} pH 2,8/ EtOH 10% w/w U=25 kV, ΔP=0 mbar, Injection 4% V_{cap}..... 200

Figure 74 - Electrophérogramme d'un échantillon de l'uranium à une concentration de 2,7 g.L^{-1} et du thorium à une concentration de 200 ppb avec un électrolyte d'HIBA à 170 mmol.L^{-1} et à pH 3 suivi par un électrolyte d'acide acétique à 400 mmol.L^{-1}et à pH 3 Liquide de compensation – HIBA 170 mmol.L^{-1} pH 3/ EtOH 10% w/w U=25 kV, ΔP=0 mbar, Injection 5% V_{cap} 201

Liste des tableaux

Tableau 1 – Interférences entre les actinides et actinides mineurs 50

Tableau 2 – Interférences entre les produits de fission 50

Tableau 3 - Mobilités électrophorétiques de La, Lu, U et Th dans un électrolyte d'acide acétique à 400 mmol.L^{-1} et à pH 3 90

Tableau 4 - Constantes de complexation entre Np(V), Np(VI), Pu(VI) et U(VI)..... 146

Tableau 5 - Isotopes mesurés dans ce chapitre pour l'analyse d'un échantillon de combustible MOX usé par CE-MC-ICP-MS 160

Tableau 6 - Configuration des détecteurs utilisée pour la mesure isotopique des produits de fission ; Amplificateurs de 10^{11} Ω sauf pour L_4 (10^{13} Ω), C (10^{12} Ω) et H_4 (10^{12} Ω) 162

Tableau 7 - Configuration des détecteurs utilisée pour la mesure isotopique des actinides et actinides mineurs ; Amplificateurs de 10^{11} Ω sauf pour L_2 (10^{13} Ω)..... 163

Tableau 8 - Concentrations et quantités injectées des actinides du combustible MOX usé 167

Tableau 9 - Concentrations et quantités injectées des produits de fission du combustible MOX usé. La concentration de l'uranium est 1625 µg.g^{-1} dans ce cas 167

Tableau 10 – Résultats de l'étude de faisabilité de mesures isotopiques des actinides et actinides mineurs par couplage CE-MC-ICP-MS (n=4, sauf pour ^{242}Am/^{241}Am où n=2, Mesure entre le 02/07/2019 et 04/07/2019) 172

Tableau 11 - Résultats de l'étude de faisabilité de mesures isotopiques du néodyme par couplage CE-MC-ICP-MS (n=6, Mesure entre le 09/07/2019 et le 10/07/2019) 177

Tableau 12 - Résultats de l'étude de faisabilité de mesures isotopiques du samarium par couplage CE-MC-ICP-MS (n=6, Mesure entre le 09/07/2019 et le 10/07/2019) 178

Tableau 13 - Résultats de l'étude de faisabilité de mesures isotopiques de l'europium par couplage CE-MC-ICP-MS (n=6, Mesure entre le 09/07/2019 et le 10/07/2019) 179

Tableau 14 - Résultats de l'étude de faisabilité de mesures isotopiques du gadolinium par couplage CE-MC-ICP-MS (n=6, Mesure entre le 09/07/2019 et le 10/07/2019) 180

Tableau 15 - Valeurs des mobilités électrophorétiques obtenues au chapitre 2 avec HIBA (en 10^{-5} cm².V^{-1}.s^{-1}) ; les incertitudes sont estimées à plus ou moins deux fois l'écart-type sur trois mesures 242

Tableau 16 - Valeurs des mobilités électrophorétiques obtenues au chapitre 2 avec HMBA (en 10^{-5} cm².V^{-1}.s^{-1}) ; les incertitudes sont estimées à plus ou moins deux fois l'écart-type sur trois mesures 243

Tableau 17- Valeurs des mobilités électrophorétiques obtenues au chapitre 3 avec HMBA (en 10^{-5} cm².V^{-1}.s^{-1}) 244

Tableau 18- Valeurs des mobilités électrophorétiques obtenues au chapitre 3 avec HIBA (en 10^{-5} cm².V^{-1}.s^{-1}) 245

Tableau 19 - Valeurs du rapport d'analyse pour le néodyme du combustible MOX usé Le rapport ^{144}Nd/^{145}Nd n'a pas été corrigé de la décroissance de ^{144}Ce - Date de mesure - Le 29/01/2015 246

Tableau 20- Valeurs du rapport d'analyse pour le samarium du combustible MOX usé Dates de mesure - Le 19/05/2015 ; Corrections appliquées au 03/07/2019 247

Tableau 21 - Valeurs du rapport d'analyse pour l'europium du combustible MOX usé Dates de mesure - Le 27/05/2015 ; Corrections appliquées au 03/07/2019 248

Tableau 22 - Valeurs du rapport d'analyse pour le gadolinium du combustible MOX usé Dates de mesure - Le 09/12/2014 ; Corrections appliquées au 03/07/2019 249

Tableau 23 - Valeurs du rapport d'analyse pour le plutonium et l'américium du combustible MOX usé Dates de mesure - Le 12/03/2015 (Pu), le 21/01/2015 (Am) ; Corrections appliquées au 03/07/2019 250

Tableau 24 - Valeurs du rapport d'analyse pour le curium du combustible MOX usé Dates de mesure - Le 20/05/2015 ; Corrections appliquées au 03/07/2019 251

Introduction

Actuellement, la majorité des réacteurs nucléaires destinés à la production d'électricité en France utilise comme combustible de l'oxyde d'uranium, enrichi en isotope ^{235}U à hauteur de quelques pourcents. Ce combustible est appelé UOX (de l'anglais *Uranium OXide*)[1]. Lors de son utilisation, des réactions nucléaires ont lieu dans ce combustible, entraînant une production de chaleur et, *in fine*, d'électricité. Après utilisation, le combustible nucléaire usé contient toujours majoritairement de l'uranium, mais de nouveaux éléments, notamment du plutonium, sont formés du fait des réactions nucléaires[2]. Le combustible nucléaire usé contient également des éléments issus des réactions de fission nucléaire, appelés produits de fission, et des éléments lourds produits par capture neutronique appelés actinides mineurs[2]. Parmi ces éléments, le plutonium est particulièrement important car il est valorisable[2]. Après le passage en réacteur et le refroidissement subséquent, la récupération de l'uranium appauvri et du plutonium contenus dans un combustible UOX usé au cours d'étapes de retraitement permet en effet la fabrication d'un nouveau combustible, le combustible MOX (de l'anglais *Mixed OXides*)[3]. Les étapes de retraitement conduisent également à la récupération d'éléments qui composent les déchets ultimes de la filière nucléaire, et qui sont composés de produits de fission (éléments de numéros atomiques inférieurs à celui de l'uranium produits par fission nucléaire) et d'actinides mineurs (éléments de numéros atomiques supérieurs à celui de l'uranium produits par capture neutronique). Après retraitement, les produits de fission et actinides mineurs sont actuellement vitrifiés et entreposés, dans l'attente de leur stockage éventuel en couche géologique profonde[2].

La connaissance de la composition isotopique et élémentaire du combustible nucléaire usé (UOX ou MOX), nécessaire pour le soutien aux procédés de retraitement, est également essentielle pour la gestion actuelle des réacteurs nucléaires[4]. La composition isotopique et élémentaire d'un combustible nucléaire usé peut être calculée par des simulations neutroniques, sur la base de nombreux paramètres dont la composition initiale du combustible, la géométrie du réacteur et le temps d'irradiation[4]. De plus, certaines données nucléaires de base (section efficaces de capture, de fission, constantes de décroissances radioactive par exemple) sont soit calculées, soit mesurées avec des incertitudes de l'ordre du pourcent ou plus, et nécessitent d'être confrontées aux données expérimentales[4]. Les compositions isotopiques et élémentaires obtenues par les codes de simulation neutronique ont des incertitudes de l'ordre du pour cent. La comparaison des données obtenues par la simulation et par l'expérience permet de diminuer l'incertitude sur certaines données nucléaires de base, et en retour de diminuer l'incertitude sur les résultats issus de la simulation[4]. La détermination expérimentale de la composition isotopique et élémentaire d'un combustible nucléaire usé, et notamment de combustibles MOX usés, de manière juste et fidèle, est ainsi requise en appui des codes de simulation neutronique[4].

La justesse et la fidélité associées à ces mesures doivent être aussi faibles que possible pour tirer des conclusions de manière univoque, et affiner les modèles de calculs.

Les techniques de spectrométrie de masse[5], et notamment celles à multicollection[6], sont adaptées à la détermination de la composition isotopique d'un échantillon[7], du fait de leur sensibilité et de leur précision qui permettent l'analyse d'éléments à des concentrations très inférieures à la partie par million (ppm) avec des répétabilités inférieures ou très inférieures au pourcent. La spectrométrie de masse à source plasma et à multicollection, utilisée dans cette thèse, permet ainsi l'obtention en routine de justesses et de fidélités de l'ordre de quelques pour mille[7]. Ces techniques sont cependant limitées par la présence d'interférences, qui seront définies de façon plus précise dans le chapitre 1, empêchant une détermination juste et fidèle de la composition isotopique[5]. L'utilisation de techniques de séparation chimique des éléments en amont de l'analyse par spectrométrie de masse est une des méthodes permettant de se départir de ces interférences. Les techniques chromatographiques sont ainsi couramment utilisées dans de nombreux laboratoires pour réaliser la séparation chimique des interférents[8].

Pour l'analyse d'échantillons nucléaires et notamment de combustibles nucléaires usés, en raison des niveaux d'activités des échantillons, des précautions radiologiques doivent être prises pour éviter toute contamination ou exposition externe de l'opérateur. Ainsi, toutes les analyses d'échantillons de combustible nucléaire usé réalisées au laboratoire sont effectuées en boîte à gants. Les effluents liquides et les déchets solides produits par la réalisation d'étapes de séparation en boîte à gants sont donc classés comme déchets radioactifs, qui font l'objet d'une gestion spécifique et engendrant un surcoût par rapport à un déchet conventionnel. La réduction du volume et de la quantité de ces déchets répond à un double enjeu, environnemental et économique. L'analyse d'échantillons radioactifs comporte également des spécificités sur le plan radiologique ; il faut en effet prendre en compte la dose de rayonnements ionisants potentiellement reçus par les opérateurs lors de la réalisation des étapes de séparation chimique et de mesure. Le principe ALARA (*As Low As Reasonably Achievable*), appliqué au CEA, énonce que la dose doit être aussi faible que raisonnablement possible pour les travailleurs. Une réduction de la quantité d'échantillon permet ainsi une diminution de la dose reçue par l'analyste. L'automatisation de la séparation, ou bien les analyses en couplage direct entre la technique séparative et l'instrument de mesure, permettent également une réduction de la dose reçue par l'opérateur[9-10].

Au laboratoire, la séparation et l'analyse des échantillons de combustible nucléaire usé sont actuellement réalisées par spectrométrie de masse à multicollection et après deux étapes de séparation chimique par chromatographie en phase liquide[11]. La première étape consiste à isoler l'uranium et le plutonium d'une fraction contenant les produits de fission non séparés entre eux[11]. La seconde étape porte sur la séparation des produits de fission entre eux[12]. Ce protocole sera présenté en détail dans le chapitre 1. Ce protocole, appelé dans la suite de cette

thèse le protocole hors-ligne de séparation, met en jeu des quantités d'échantillons de l'ordre du µg pour l'uranium, et entre le nanogramme et la centaine de nanogrammes pour Pu, Am, Cm, Nd, Sm, Eu, Gd[11]. Les volumes d'effluents sont quant à eux de l'ordre de la centaine de millilitre.

L'utilisation de techniques miniaturisées et en couplage permet de répondre au double besoin de réduction des quantités d'échantillons et de réduction des volumes d'effluents et de déchets solides par rapport au protocole hors-ligne. De ce point de vue, les techniques électrocinétiques de séparation, parmi lesquelles l'électrophorèse capillaire, sont particulièrement adaptées du fait des dimensions réduites du capillaire[13]. De plus, les techniques électrocinétiques de séparation sont adaptées au développement de microsystèmes séparatifs, comme en attestent des travaux réalisés précédemment au laboratoire et portant sur le développement d'un microsystème pour la séparation des lanthanides par une autre technique électrocinétique, l'isotachophorèse et en couplage avec un spectromètre de masse à source plasma à multicollection[14-15]. La réduction des quantités d'échantillons et des volumes de déchets par l'utilisation de techniques électrocinétiques en couplage avec un spectromètre de masse a également été démontrée au laboratoire avec la détermination des rapports isotopiques de l'uranium et du plutonium contenus dans un échantillon de combustible MOX usé par couplage entre l'électrophorèse capillaire (CE) et un spectromètre de masse à source plasma et à multicollection (MC-ICP-MS)[13-16]. Les quantités d'échantillons mises en jeu dans cette étude étaient de l'ordre du nanogramme pour l'uranium et de la centaine de picogrammes pour le plutonium, tandis que les volumes d'effluents étaient de l'ordre du microlitre. Cela constitue une diminution d'un facteur 1000 par rapport à un protocole plus commun de chromatographie et d'analyse par spectrométrie de masse après récupération des fractions d'éléments purifiés[13]. Cependant, la fraction de produits de fission n'était pas séparée dans ces travaux[16], et l'étape de séparation doit donc être adaptée ou complétée pour permettre de proposer une alternative au protocole hors-ligne de séparation et permettant la mesure de l'ensemble des isotopes d'intérêt des échantillons de combustible nucléaire usé.

L'objectif de cette thèse est donc la détermination des rapports isotopiques des actinides (U, Pu), actinides mineurs (Am, Cm) et produits de fission (Nd, Sm, Eu, Gd) contenus dans un échantillon de combustible MOX usé par couplage CE-MC-ICP-MS. Il s'agit ainsi de combiner les deux étapes de séparation du protocole hors-ligne en une seule étape de séparation par électrophorèse capillaire. Le but est ainsi de proposer une alternative au protocole hors-ligne de séparation, permettant la mesure des rapports isotopiques des actinides (U, Pu), actinides mineurs (Am, Cm) et produits de fission (Nd, Sm, Eu, Gd) d'un échantillon de combustible nucléaire usé, avec des justesses et des fidélités de l'ordre du pour mille. Les quantités d'échantillons et volumes d'effluents doivent être similaires à celles obtenues lors des études

précédentes de CE-MC-ICP-MS, et donc être de l'ordre du nanogramme et du microlitre, respectivement. Le manuscrit de thèse est organisé en cinq chapitres.

Un premier chapitre introductif présente les caractéristiques physico-chimiques des éléments présents dans les échantillons nucléaires, une étude bibliographique portant sur les séparations d'échantillons nucléaires ainsi que le protocole hors-ligne actuellement utilisé au laboratoire et les différentes techniques analytiques mises en œuvre dans cette thèse.

Le deuxième chapitre est axé sur le développement d'une méthode de séparation des lanthanides, de l'uranium et du thorium d'un échantillon simulant le combustible MOX usé, par couplage de la CE avec un ICP-MS quadripolaire. Toutes ces études ont été réalisées dans un laboratoire conventionnel, hors boîte à gants. Une nouvelle méthode de mesure de la mobilité électroosmotique par ICP-MS est également présentée dans ce chapitre.

Le troisième chapitre porte sur l'application de la méthode développée à la séparation d'échantillons contenant du plutonium et notamment à un échantillon de combustible MOX usé, par couplage de la CE et d'un ICP-MS dont la source est implantée en boîte à gants. Afin de se départir des interférences isobariques, il a été nécessaire de développer une méthode pour ajuster la valence du plutonium de l'échantillon avant réalisation de la séparation par CE. La chimie en solution du plutonium sera donc discutée en détail dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre est une étude de faisabilité, portant sur la détermination de haute précision des rapports isotopiques des actinides (U, Pu), actinides mineurs (Am, Cm) et produits de fission (Nd, Sm, Eu, Gd) d'un échantillon de combustible MOX usé par couplage CE-MC-ICP-MS. Un protocole de mesure incluant des injections de standards isotopiques au cours de la séparation a été développé, et une méthode de détermination de rapports isotopiques sur des signaux transitoires a été appliquée afin d'obtenir des justesses et des fidélités de l'ordre du pour mille.

Le cinquième et dernier chapitre est centré sur une application alternative, à savoir la datation d'un échantillon d'uranium enrichi par couplage CE-MC-ICP-MS. L'échantillon a été daté en appliquant le radiochronomètre ^{234}U-^{230}Th et en utilisant la technique de la dilution isotopique pour mesurer la concentration en ^{230}Th dans l'échantillon. Les études effectuées dans cette thèse ouvrent la voie au développement de microsystèmes séparatifs, aisément intégrables en boîte à gants, pour réaliser la détermination de la composition isotopique et élémentaire, à des incertitudes de l'ordre de quelques pour mille, d'échantillons nucléaires. Ces microsystèmes permettront de poursuivre les efforts de limitation des quantités d'échantillons, des volumes d'effluents produits et de la dose de rayonnements ionisants reçue par les opérateurs, tout en permettant un couplage plus aisé entre l'électrophorèse capillaire et le spectromètre de masse à multicollection.

Références

[1] Greneche D., Cycle du combustible nucléaire : généralités et amont du cycle, *Techniques de l'ingénieur*, **BN 3560 V2** (2016).

[2] Collectif., *Monographies CEA: Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, (Le Moniteur, 2008).

[3] Greneche D., Cycle du combustible nucléaire : aval du cycle et questions génériques, *Techniques de l'ingénieur*, **BN 3564 V1** (2016).

[4] Collectif., *Monographies CEA: La neutronique*, (Le Moniteur, 2013).

[5] Paucot H., Potin-Gauthier M., ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse, *Techniques de l'ingénieur*, **P 2720 V3** (2010).

[6] Prohaska T. *et al.*, *Sector Field Mass Spectrometry for Elemental and Isotopic Analysis*, (Royal Society of Chemistry, 2014).

[7] Chartier F. *et al.*, Analyses isotopiques par spectrométrie de masse - Méthodes et applications, *Techniques de l'ingénieur*, **P 3740 V2** (2014).

[8] Vajda N., Kim C.-K., Determination of Transuranium Isotopes (Pu, Np, Am) by Radiometric Techniques: A Review of Analytical Methodology, *Analytical Chemistry*, **83**(12), 4688–4719 (2011).

[9] Schaumlöffel D. *et al.*, Ultratrace determination of uranium and plutonium by nano-volume flow injection double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (nFI–ICP-SFMS), *Journal of Analytical and Atomic Spectrometry*, **20**(1), 17–21 (2005).

[10] Larivière D. *et al.*, Automated flow injection system using extractionchromatography for the determination of plutonium in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical and Atomic Spectrometry*, **23**(3), 352–360 (2008).

[11] Chartier F. *et al.*, 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' journal of analytical chemistry*, **364**(4), 320–327 (1999).

[12] Goutelard F. *et al.*, Optimization conditions for the separation of rare earth elements, americium, curium and cesium with HPLC technique, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **282**(2), 669–675 (2009).

[13] Martelat B. *et al.*, Precise U and Pu Isotope Ratio Measurements in Nuclear Samples by Hyphenating Capillary Electrophoresis and MC-ICPMS, *Analytical Chemistry*, **90**(14), 8622–8628 (2018).

[14] Vio L., Développement d'une plateforme analytique jetable basée sur l'isotachophorèse pour la séparation et la caractérisation isotopique des lanthanides, *Thèse de l'université Claude Bernard Lyon I*, (2010).

[15] Vio L. *et al.*, Coupling between chip based isotachophoresis and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry for separation and measurement of lanthanides, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **27**(5), 850 (2012).

[16] Martelat B., 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, *Thèse de l'université Pierre et Marie Curie*, (2017).

Chapitre 1

L'analyse isotopique et élémentaire d'échantillons de combustible nucléaire usé - Présentation, Techniques et Etat de l'art

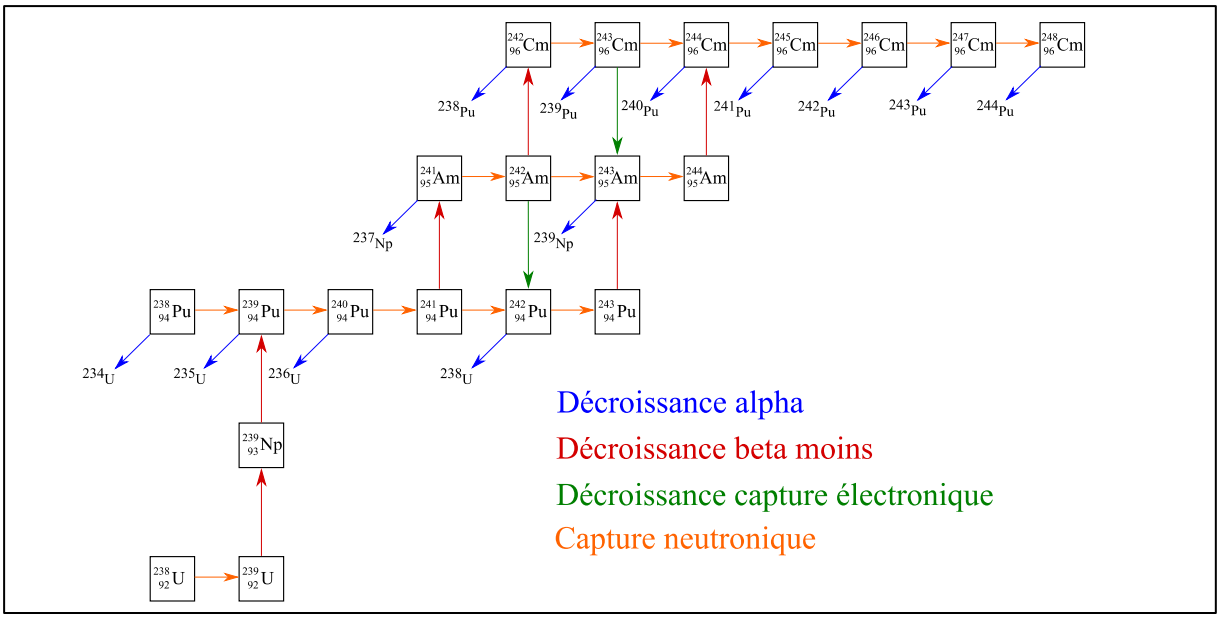

Table des matières

A. Rappels de physique nucléaire 26

B. La composition d'un combustible nucléaire usé 28

B.1. Propriétés physicochimiques du césium, du baryum et du strontium, et des produits de fission métalliques 30

B.2. Physico-chimie des lanthanides 30

B.3. Physico-chimie des actinides 31

B.4. Le cycle du combustible nucléaire en France 36

C. La spectrométrie de masse pour l'analyse d'échantillons nucléaires ... 38

C.1. Spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif - ICP-MS 40

C.2. Spectrométrie de masse à thermo-ionisation - TIMS 45

C.3. Dilution isotopique 46

C.4. Interférences en spectrométrie de masse 47

D. Protocoles de séparation chimique des interférents 48

D.1. Présentation des interférences dans les échantillons de combustible nucléaire usé. 49

D.2. Séparation des éléments par chromatographie 51

D.3. Séparation des éléments par électrophorèse capillaire 55

E. Conclusion 63

Le premier chapitre de cette thèse est dédié à la présentation des échantillons de combustible nucléaire usé et des techniques analytiques employées pour réaliser leur analyse. Un état de l'art de l'analyse isotopique et élémentaire de ces échantillons est également présenté. Ce chapitre débute par des rappels de physique nucléaire, nécessaires pour pouvoir par la suite présenter et expliquer la composition d'un combustible nucléaire usé. La technique de mesure utilisée pour déterminer cette composition, la spectrométrie de masse, est présentée dans la troisième partie de ce chapitre. Les techniques de séparation chimique utilisées en amont de la spectrométrie de masse sont décrites en deux temps. Premièrement, les techniques de chromatographie en phase liquide – les plus couramment utilisées – sont détaillées afin d'appréhender le comportement des constituants d'un échantillon de combustible nucléaire usé et d'identifier les enjeux de ces étapes de séparation. Les protocoles existants de séparation par chromatographie serviront également de référence pour la comparaison avec les protocoles développés dans cette thèse. Ces protocoles concernent les techniques électrocinétiques de séparation, basées sur la migration d'ions sous l'effet d'un champ électrique. Leur usage est justifié par les microvolumes mis en jeu et par les résolutions qui peuvent être obtenues. Les techniques électrocinétiques de séparation et plus particulièrement l'électrophorèse capillaire, font l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

A. Rappels de physique nucléaire

Afin de comprendre les phénomènes influençant l'évolution de la composition isotopique et élémentaire d'un combustible nucléaire au cours de son passage dans un réacteur nucléaire, il est nécessaire de disposer de notions de physique nucléaire, qui sont présentées dans cette première partie. Ces notions sont introduites en prenant l'exemple d'un réacteur à eau pressurisée ou REP, qui équipe la totalité du parc électronucléaire français. Ces réacteurs tirent tous leur énergie du phénomène de fission nucléaire.

La fission est le phénomène par lequel un noyau lourd dit *fissile* se scinde en deux noyaux plus légers lorsqu'il est impacté par un neutron. Cette réaction peut s'écrire sous la forme :

$$ {}^{A}_{Z}X + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{A_1}_{Z_1}Y_1 + {}^{A_2}_{Z_2}Y_2 + i \times {}^{1}_{0}n + \gamma $$

avec X le noyau lourd de numéro atomique Z et de nombre de masse A, n un neutron, Y_1 et Y_2 deux noyaux plus légers appelés produits de fission, i le nombre de neutrons émis par fission, et γ un rayonnement gamma émis lors de la fission. La fission nucléaire respecte les lois de conservation de Soddy, donc $A=A_1+A_2+i$ et $Z=Z_1+Z_2$. Dans les REP français, les atomes lourds subissant la fission sont principalement des atomes d'uranium, initialement présents dans le combustible nucléaire.

Le nombre de neutrons émis lors d'une réaction de fission est généralement compris entre 2 et 3[1]. Ces neutrons ont des énergies de l'ordre du MeV et sont appelés neutrons rapides. Or,

les REP sont conçus pour fonctionner avec des neutrons d'une énergie inférieure à l'eV, dits neutrons thermiques[2]. Pour que la réaction en chaîne soit entretenue, il faut abaisser l'énergie des neutrons. C'est le processus de thermalisation des neutrons. Cette thermalisation est effectuée par interaction avec un modérateur composé d'éléments de faible numéro atomique, qui possèdent une section efficace de diffusion élevée vis-à-vis des neutrons. Dans un REP, le modérateur est de l'eau, sous une pression d'environ 150 bars[3]. La thermalisation des neutrons entraîne l'échauffement du modérateur. Cette chaleur doit être évacuée, pour produire de l'énergie mais aussi pour garantir l'équilibre thermique du réacteur. Cette opération est effectuée par le fluide caloporteur, qui dans un REP est également l'eau sous pression. Celle-ci a donc un double rôle, de modérateur et de caloporteur[3].

Parallèlement à la fission nucléaire, des réactions de capture neutronique ont lieu dans le réacteur. Ces réactions peuvent s'écrire sous la forme :

$$^{A}_{Z}X + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{A+1}_{Z}X$$

L'élément produit est de même numéro atomique que l'élément de départ, mais possède un nombre de masse plus élevé d'une unité.

Il est courant que les noyaux produits lors d'une réaction de fission ou de capture neutronique soient des noyaux instables. Ils subiront alors une ou plusieurs décroissances radioactives pour retourner à un état stable. Trois types principaux de décroissance radioactive existent, et sont présentés ci-après.

La radioactivité alpha est l'émission d'un noyau de $^{4}_{2}He$ par un noyau riche en neutrons. Cette réaction est décrite par l'équation :

$$^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^{4}_{2}He$$

La radioactivité bêta est l'émission d'un électron ou d'un positron par un noyau. Elle est décrite par les équations suivantes :

$$^{A}_{Z}X \rightarrow {}_{Z+1}^{A}Y + e^{-} \text{ (Radioactivité } \beta^{-}\text{)}$$

$$^{A}_{Z}X \rightarrow {}_{Z-1}^{A}Y + e^{+} \text{ (Radioactivité } \beta^{+}\text{)}$$

La radioactivité β- peut donc conduire à l'apparition d'éléments de numéro atomique plus élevé que celui de l'élément père.

La radioactivité gamma est l'émission d'un photon de haute énergie par un noyau se trouvant dans un état excité. Elle est décrite par l'équation suivante :

$$^{A}_{Z}X^{*} \rightarrow {}^{A}_{Z}X + \gamma$$

Au contraire des rayonnements α et β, les rayonnements gamma sont très pénétrants et nécessitent une épaisseur importante d'éléments lourds pour s'en protéger. Ces éléments présentent donc un risque d'irradiation. En revanche, la radiotoxicité des émetteurs α et β est très importante en cas d'ingestion ou d'inhalation, et ces éléments présentent donc un risque vis-à-vis de la contamination.

La combinaison des phénomènes de fission, de capture neutronique et de décroissance radioactive explique la formation de tous les éléments présents dans un combustible nucléaire usé. Des éléments plus légers que l'uranium sont produits par fission, et peuvent ensuite décroître, ou subir des captures neutroniques. Des éléments plus lourds que l'uranium apparaissent également, par combinaison des phénomènes de capture neutronique et de décroissance[1]. Ces éléments peuvent également être fissiles. Par exemple, le ^{239}Pu, produit par la chaîne de réactions suivante, est fissile et contribue conséquemment à l'énergie produite par un combustible nucléaire.

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{239}_{92}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu$$

Avant de poursuivre notre étude, il est nécessaire de préciser quels éléments composent le combustible nucléaire usé et quelles sont leurs caractéristiques physico-chimiques.

B. La composition d'un combustible nucléaire usé

Les différents composants d'un combustible nucléaire usé peuvent être regroupés en différentes familles en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Un combustible nucléaire usé est composé en grande majorité d'actinides[4]. L'uranium est l'élément majoritaire, suivi par le plutonium. D'autres actinides sont présents en faible quantité et sont appelés actinides mineurs. Enfin, des éléments formés par fission nucléaire des actinides fissiles (U et Pu notamment) sont présents, et sont appelés produits de fission[4]. Deux types de combustible sont utilisés dans les réacteurs nucléaires français. Le premier est appelé UOX (*Uranium OXide*), et est composé d'oxyde d'uranium enrichi à hauteur de 3,5% en ^{235}U[5]. Après utilisation et refroidissement, les combustibles UOX sont retraités, afin d'en récupérer l'uranium et le plutonium, et, *in fine*, fabriquer un nouveau combustible, le combustible MOX (*Mixed OXides*)[4]. La répartition en masse des éléments dans un combustible MOX usé est présentée en Figure 1.

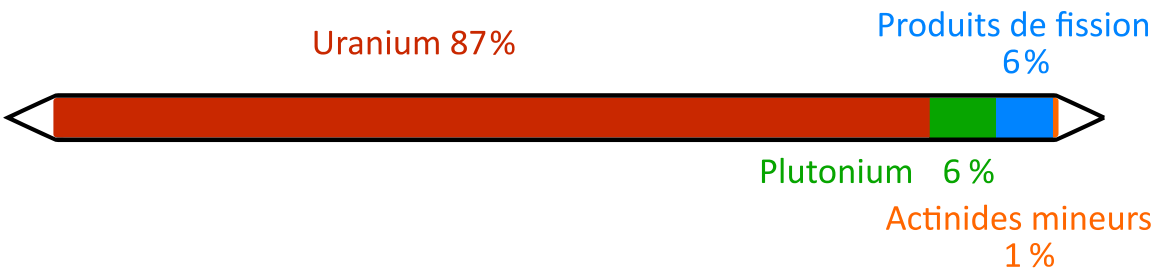

Figure 1 - Schéma présentant la répartition en masse des différents constituants d'un combustible MOX usé

Les produits de fission sont présents à hauteur de plusieurs pourcents dans le combustible nucléaire usé. Lors d'une réaction de fission, un noyau lourd ne se scinde pas en deux parties égales[1]. Ainsi, dans un REP, les produits de fission sont répartis principalement entre deux familles, celle des lanthanides et celle des platinoïdes. Le césium, le strontium et le baryum font également partie des produits de fission dont l'importance est notable. Des produits de fission gazeux sont également produits. La répartition en masse des produits de fission est présentée en Figure 2.

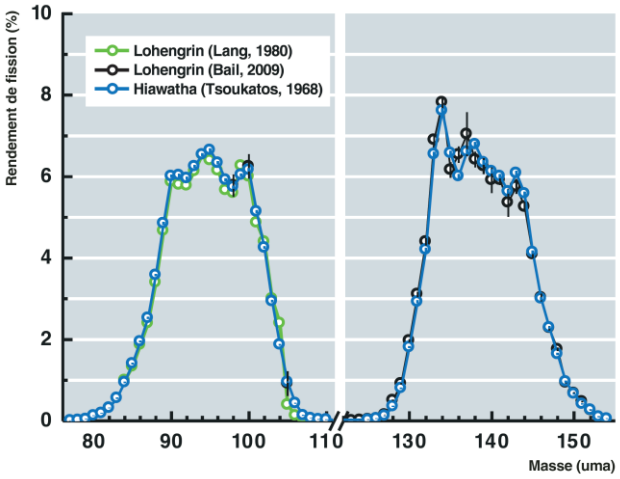

Figure 2 – Répartition en masse des produits de fission émis lors d'une réaction de fission d'un noyau de ^{235}U induite par un neutron thermique (Figure issue de la littérature[1])

Le cycle du combustible nucléaire sera présenté en détail dans la section B.4. Les propriétés physico-chimiques des différents composants du combustible nucléaire usé sont décrites dans la présente partie.

B.1. Propriétés physicochimiques du césium, du baryum et du strontium, et des produits de fission métalliques

Le césium est un métal alcalin, de numéro atomique 55, et est un des produits de fission les plus abondants dans le combustible nucléaire usé. Il est particulièrement important du fait de son isotope ^{137}Cs, radioactif avec une demi-vie de 30,05(8) a[6]. En solution, le césium est présent sous la forme Cs^{+} en milieu acide. Les isotopes ^{133}Cs, ^{134}Cs et ^{137}Cs sont de plus des indicateurs du taux de combustion[1,7,8], un paramètre dont la connaissance est essentielle pour l'exploitant des réacteurs et qui sera discuté en détail dans la section B.4.

Le baryum et le strontium sont des éléments de la famille des alcalinos-terreux. En solution acide, ils sont présents sous la forme Ba^{2+} et Sr^{2+}[4]. Le baryum et le césium présentent une interférence isobarique aux masses 134, 135 et 137. La mesure des radionucléides ^{90}Sr, ^{134}Cs, ^{137}Cs est importante pour calculer la puissance résiduelle du combustible nucléaire usé[1].

Les produits de fission métalliques du combustible nucléaire usé sont le molybdène, le technétium, le rhodium, le ruthénium, le palladium ainsi que l'argent. Ils font partie des produits de fission de faible masse (dans la partie gauche de la Figure 2). Ces éléments ont un comportement de métal de transition, avec de nombreux états d'oxydation accessibles en solution, notamment pour le rhodium, le ruthénium et le palladium, appartenant à la famille des platinoïdes. Ces éléments sont peu solubles en milieu nitrique concentré[4], mais le sont en milieu chlorhydrique concentré. Pour cette raison, ils ne seront pas étudiés en détail dans cette thèse.

B.2. Physico-chimie des lanthanides

Les lanthanides sont les éléments dont le numéro atomique est compris entre 57 (Lanthane) et 71 (Lutécium). Leur structure électronique est singulière, étant les premiers éléments du bloc f du tableau périodique. Les orbitales 4f sont des orbitales internes situées en-dessous des orbitales 5s et 5p, remplies. Leurs électrons de valence sont donc difficilement accessibles pour former des liaisons chimiques, et leurs propriétés physico-chimiques sont très similaires pour l'ensemble du groupe[9]. A l'état naturel, ces éléments sont communément rencontrés en groupe dans les minerais, et sont appelés « terres rares ». Dans le combustible nucléaire usé, ces éléments sont présents en tant que produits de fission. La Figure 2 montre que tous les lanthanides ne sont pas présents en quantités identiques dans un combustible nucléaire usé. Ainsi, les éléments de numéro atomique supérieur ou égal à 67 (Holmium) sont présents en quantités trop faibles dans le combustible nucléaire usé pour être détectés avec les techniques utilisées dans cette thèse.

En milieu nitrique, les lanthanides sont communément à l'état d'oxydation +III, sous la forme Ln^{3+}. La configuration électronique de l'ensemble des lanthanides trivalents est donc [Xe] $4f^{x}$[9]. Les électrons 4f ont de faibles capacités d'écrantage. Ainsi, lorsque le numéro

atomique Z augmente, la charge perçue par les électrons externes est plus forte, et cela conduit à une contraction des couches électroniques externes. Le rayon ionique diminue donc lorsque le numéro atomique augmente. Ce phénomène est appelé « contraction lanthanidique »[9].

Le caractère interne des orbitales 4f influence également la chimie de coordination des lanthanides. Celle-ci est dominée par des liaisons ioniques, les électrons 4f pouvant difficilement se lier de manière covalente. Toutes ces particularités font des lanthanides des éléments particulièrement difficiles à séparer, les séparations et l'isolement des terres rares ayant fait l'objet de nombreux travaux aux XIXe et XXe siècle[9].

B.3. Physico-chimie des actinides

Les actinides sont les éléments situés directement en dessous des lanthanides dans le tableau périodique. Leurs numéros atomiques sont compris entre 89 (Actinium) et 103 (Lawrencium). Leurs propriétés physico-chimiques sont pourtant différentes de celles des lanthanides[10]. Les orbitales 5f sont en effet moins internes que les orbitales 4f des lanthanides. Des effets relativistes apparaissent pour les actinides et tendent également à externaliser les orbitales 5f des actinides. Les orbitales 5f, 7s et 6d sont donc plus proches en énergie et la présence d'électrons sur la couche 6d est communément observée pour les actinides[9]. Cette proximité en énergies des orbitales 5f, 7s et 6d implique également que davantage d'états d'oxydation sont accessibles pour les actinides que pour les lanthanides. Enfin, les orbitales 5f étant plus externes, la chimie des actinides est également influencée par la formation de liaisons covalentes.[9]

Du fait de la variété de comportement chimique entre les différents actinides, leurs propriétés physico-chimiques seront traitées dans des sous-parties séparées.

B.3.1. Thorium

Le thorium est l'élément chimique de numéro atomique Z=90. Sa configuration électronique est [Rn] $7s^2\,6d^2$. Le thorium est naturellement présent dans la croûte terrestre, avec le seul isotope ^{232}Th de demi-vie $14{,}02 \pm 0{,}06 \times 10^9$ a[11]. Le thorium n'est pas présent dans le combustible nucléaire usé des réacteurs français. Certains pays tels que l'Inde notamment envisagent son utilisation en tant que combustible dans des réacteurs nucléaires spécifiques[12]. La physico-chimie du thorium est présentée car il sera utilisé dans cette thèse comme analogue du plutonium. De plus, l'isotope ^{230}Th, produit par décroissance de ^{234}U, sera également un analyte d'intérêt dans le chapitre cinq de cette thèse, où il sera utilisé pour la datation d'un échantillon d'uranium avec la radiochronomètre ^{234}U-^{230}Th.

En milieu nitrique, le thorium est présent à l'état d'oxydation +IV avec la configuration électronique [Rn] $7s^0\,5f^0\,6d^0$, isoélectronique du radon. Le thorium est présent en solution sous la forme Th^{4+}[9]. Du fait de la densité de charge importante sur cet ion, son hydrolyse est

prononcée et commence dès pH 1 pour des solutions non complexantes. Les espèces hydrolysées de Th(IV) ont tendance à former des polymères et/ou des colloïdes qui peuvent être insolubles en solution aqueuse. En milieu complexant, l'hydrolyse du thorium peut cependant intervenir à des pH plus élevés[10]. Le Th(IV) peut être utilisé comme un analogue chimique du Pu(IV), dont la chimie est discutée dans la section B.3.3.

B.3.2. Uranium

L'uranium est l'élément de numéro atomique Z=92. Sa configuration électronique est [Rn] $7s^2$ $5f^3$ $6d^1$. L'uranium est l'élément le plus lourd naturellement présent dans la croûte terrestre. A l'état naturel, l'isotopie de l'uranium est caractérisée par la présence de trois isotopes. L'isotope ^{238}U est majoritaire, avec une abondance de 99,2742(10) % [13]. Cet isotope n'est pas fissile au contraire de l'isotope ^{235}U, présent avec une abondance de 0,7204(6) %[13]. Enfin, l'isotope ^{234}U est présent à l'état de traces, avec une abondance de 0,0054(5) %[13]. L'uranium est le composant majoritaire des combustibles nucléaires.

En solution aqueuse, l'uranium est principalement présent sous l'état d'oxydation +VI, de configuration électronique [Rn] $7s^0$ $5f^0$ $6d^0$, isoélectronique du radon. L'uranium n'est pas présent sous la forme U^{6+} en solution. La densité de charges positives sur l'U(VI) implique la formation de deux doubles liaisons avec l'oxygène pour donner le cation uranyle UO_2^{2+}[9]. L'hydrolyse des actinides hexavalents est moins marquée que celle des actinides tétravalents. L'hydrolyse de l'U(VI) commence ainsi à des pH supérieurs à 3 en milieu non complexant. De plus, les premières espèces hydrolysées de l'U(VI) sont solubles dans l'eau, ce qui limite les effets néfastes de l'hydrolyse sur la stabilité de l'uranyle en solution[10].

En conditions réductrices, il est possible d'obtenir l'uranium à l'état d'oxydation +IV, sous la forme U^{4+}[10]. Cependant, les conditions pour obtenir cet état d'oxydation sont spécifiques et ne sont pas étudiées en détail ici.

B.3.3. Plutonium

Le plutonium est l'élément chimique de numéro atomique Z=94. Sa configuration électronique est [Rn] $7s^2$ $5f^6$. Le plutonium n'est pas présent en quantités pondérables à l'état naturel, son origine est donc entièrement anthropique[10]. Le plutonium est produit dans les réacteurs nucléaires par les réactions nucléaires présentées en Figure 3.

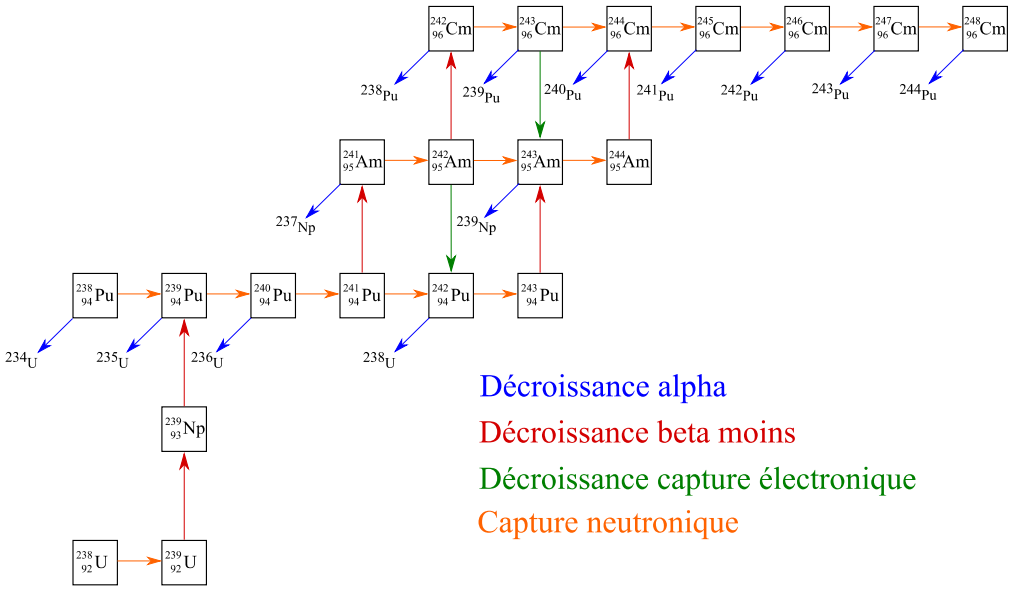

Figure 3 – Réactions nucléaires conduisant à la formations de plutonium et d'actinides mineurs

De ce fait, l'isotopie du plutonium dépend du temps passé par le combustible dans le réacteur, mais également du flux de neutrons dans celui-ci pendant l'intégralité du séjour du combustible dans le réacteur[14]. Les isotopes 239 et 241 sont fissiles, tandis que les isotopes 240 et 242 ne le sont pas. Pour la production de plutonium de qualité militaire, le combustible est retiré du réacteur avant que les isotopes 240, 241 et 242 n'apparaissent. Ainsi, le plutonium obtenu a une abondance en ^{239}Pu fissile élevée. Pour la production d'électricité, le combustible séjourne beaucoup plus longtemps dans les réacteurs et les captures neutroniques conduisant à la formation des isotopes 240, 241 et 242 peuvent se dérouler.

Le ^{238}Pu est produit par capture neutronique sur le ^{237}Np et par décroissance de noyaux plus lourds. Cependant, son abondance est faible dans le combustible usé. Le ^{238}Pu est un fort émetteur α, du fait de sa demi-vie de 87,74(3) a[11].

Enfin, le ^{244}Pu est un isotope présent à l'état de traces dans l'environnement, à la fois présent à l'état primordial et produit en faible quantité dans les explosions nucléaires. Il est présent en très faibles quantités dans les combustibles nucléaires usés.

La chimie en solution du plutonium est l'une des plus complexes du tableau périodique, du fait de la présence de plusieurs états d'oxydation stables dans des conditions redox modérées. Dans un milieu nitrique concentré, le plutonium à l'état d'oxydation +IV est la forme majoritaire[10]. Sa configuration électronique est [Rn] $5f^4$ [9]. En tant qu'actinide tétravalent, l'ion Pu^{4+} est sujet à l'hydrolyse, qui commence dès pH 0. De manière équivalente à Th(IV), Pu(IV) forme des espèces polymériques et/ou colloïdales qui sont insolubles en phase aqueuse[10]. En milieu nitrique concentré, le plutonium est complexé par les ions nitrates sous

la forme de complexes $Pu(NO_3)_n^{(4-n)+}$, avec n ∈ ℕ. Le Pu^{4+} est sujet à la dismutation, selon l'équation suivante :

$$2\,Pu^{4+} + 2\,H_2O \leftrightarrows Pu^{3+} + PuO_2{}^{+} + 4\,H^{+}$$

Équation 1

Le Pu(IV) peut être réduit en Pu(III) par l'ajout d'agents rédox comme le sulfate de fer (II), l'hydroxylamine ou encore l'U(IV)[15]. La réduction du Pu(IV) en Pu(III) est couramment utilisée pour séparer le plutonium de l'uranium, que ce soit en laboratoire ou dans des procédés industriels. En solution aqueuse, le Pu(III) est sous la forme Pu^{3+}. Le Pu(III) a des propriétés d'hydrolyse et de complexation similaires aux actinides et aux lanthanides à l'état d'oxydation +III[9].

Le Pu(IV) peut également être oxydé en Pu(V) et en Pu(VI). Le Pu(V), de forme PuO_2^{+} en solution, est l'état d'oxydation le moins susceptible à l'hydrolyse. Cependant, le Pu(V) est instable vis-à-vis de la dismutation, selon l'équation :

$$2\,PuO_2{}^{+} + 4\,H^{+} \leftrightarrows Pu^{4+} + PuO_2{}^{2+} + 2\,H_2O$$

Équation 2

Mis à part à des concentrations très faibles en Pu où la dismutation devient négligeable, le Pu(V) dismute presque totalement en Pu(IV) et Pu(VI).

Le Pu(VI) est la forme la plus oxydée de Pu stable dans des conditions redox modérées. Elle est obtenue par oxydation de Pu(IV) par un agent oxydant fort tel que Ag(II), $KMnO_4$ ou encore $HClO_4$ à chaud[15]. En solution aqueuse, le Pu(VI) est sous la forme PuO_2^{2+}, et a des propriétés similaires à celles de l'UO_2^{2+}. L'hydrolyse de Pu(VI) est nettement moins marquée que celle de Pu(IV) et commence à des pH supérieurs à 3[15].

La proximité des potentiels Pu(III)/Pu(IV), Pu(IV)/Pu(V), et Pu(V)/Pu(VI) implique que dans des conditions redox usuelles, une coexistence des quatre états d'oxydation est possible. Une solution contenant initialement un seul état d'oxydation de Pu aura tendance à évoluer vers un état d'équilibre contenant les quatre états d'oxydation sauf si le potentiel est fixé par une électrode ou un agent chimique redox[15]. Un diagramme de Latimer présentant les potentiels des couples rédox du plutonium est présenté en Figure 4.

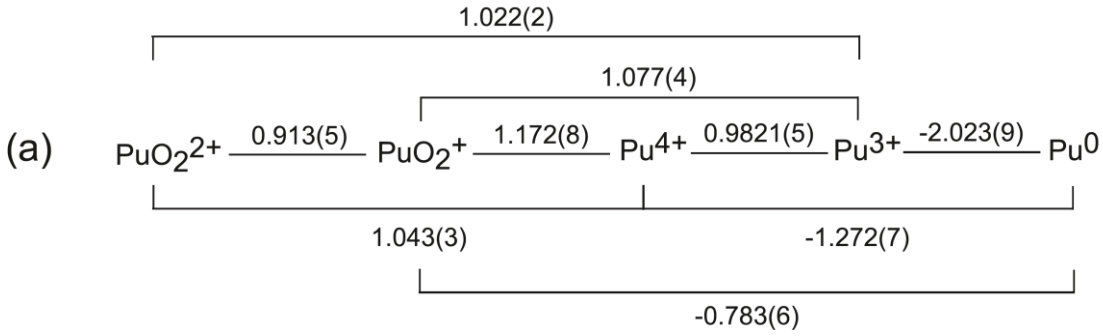

Figure 4 – Diagramme de Latimer du Pu en milieu $HClO_4$ 1M

Les potentiels sont exprimés en V par rapport à l'ESH

Figure issue de la littérature[10]

Au sujet de l'aspect cinétique, les couples Pu(III)/Pu(IV) et Pu(V)/Pu(VI) sont rapides, ne faisant intervenir qu'un échange d'électrons selon les demi-équations suivantes :

$$Pu^{3+} \leftrightarrows Pu^{4+} + e^-$$

$$PuO_2{}^{+} \leftrightarrows PuO_2{}^{2+} + e^-$$

Équation 3

Le couple Pu(IV)/Pu(V) est en revanche lent, car une rupture des doubles liaisons Pu=O est mise en jeu. Il est ainsi possible de conserver une solution de Pu(IV) ou de Pu(VI) plusieurs jours sans prendre de précautions spéciales. En revanche, au bout de plusieurs semaines ou mois, un équilibre mettant en jeu les quatre états d'oxydation sera atteint[9].

Enfin, certains isotopes du plutonium étant de forts émetteurs α (isotopes 238, 239, 240 et 242), des radicaux et d'autres espèces pouvant réagir avec le Pu se forment par radiolyse, et influencent les équilibres redox. La chimie du plutonium, déjà complexe, est ainsi complexifiée par la radiolyse des solutions. La radiolyse dépendant de l'isotopie de plutonium et de la présence d'autres émetteurs α, β ou γ dans la solution, il peut être difficile de formuler des tendances générales sur l'évolution d'une solution donnée[15].

B.3.4. Américium et curium

Les éléments Am et Cm sont les éléments de numéro atomique Z=95 et 96, respectivement. Ils sont formés par captures neutroniques successives selon les réactions présentées en Figure 3 (voir *supra*).

La configuration électronique de l'Am est [Rn] $7s^2\,5f^7$ et celle du curium est [Rn] $7s^2\,5f^7\,6d^1$[9]. Les isotopes de l'Am présents dans le combustible usé sont le ^{241}Am, le ^{243}Am et le

^{242m}Am. Ce dernier est un isomère nucléaire du ^{242}Am qui a la particularité d'avoir une demi-vie plus longue que celle du ^{242}Am à l'état fondamental[16].

Les isotopes du curium présents dans le combustible usé sont ^{243}Cm, ^{244}Cm, ^{245}Cm, ^{246}Cm, ^{247}Cm. Le ^{248}Cm est également présent, en quantités très faibles dans le combustible nucléaire usé.

A partir de l'américium, la chimie des actinides est moins variée, car leur état d'oxydation majoritaire est l'état d'oxydation +III[9]. Ils ont donc des propriétés physico-chimiques similaires à celles des lanthanides à l'état d'oxydation +III. L'hydrolyse des actinides trivalents est ainsi peu marquée et n'influence pas leur chimie pour des pH inférieurs à 5[10].

Dans le combustible usé, la faible abondance de ces éléments fait qu'ils sont dénommés actinides mineurs (AM)[4].

B.4. Le cycle du combustible nucléaire en France

Après cette présentation des éléments présents dans un combustible nucléaire usé, les différentes étapes du cycle du combustible nucléaire sont présentées dans cette partie. Le cas du cycle du combustible nucléaire français est traité, les stratégies et politiques de gestion des combustibles nucléaires variant fortement d'un pays à un autre.

Le combustible majoritairement utilisé en France est composé d'oxyde d'uranium, et est appelé UOX (de l'anglais *Uranium OXide*). Les étapes menant à sa fabrication sont présentées ci-après. La matière première utilisée pour la fabrication d'un combustible UOX est l'uranium naturel, présent dans différents minerais. Des procédés miniers permettent l'extraction, l'isolement et la concentration de l'uranium, afin d'obtenir de l'octaoxyde de triuranium U_3O_8[17]. L'uranium naturel est composé à 0,7204(6) % de ^{235}U et à 99,2742(10) % de ^{238}U[13]. Du fait de contraintes neutroniques, un réacteur de type REP nécessite de l'uranium enrichi à hauteur d'environ 3,5%. Pour augmenter la teneur en ^{235}U, l'U_3O_8 est converti en hexafluorure d'uranium UF_6[18]. Un procédé d'ultracentrifugation permet l'enrichissement de l'uranium à la teneur souhaitée. Historiquement, des procédés de diffusion gazeuse ont également été utilisés pour enrichir l'uranium. Après l'enrichissement, l'hexafluorure d'uranium est converti en une poudre d'oxyde d'uranium UO_2[17].Cette poudre est pressée et frittée pour produire des pastilles cylindriques d'oxydes d'uranium. Ces pastilles sont alignées les unes avec les autres et enserrées dans une gaine en alliage de zirconium. L'ensemble gaine-pastille est appelé crayon combustible et a une longueur d'environ 4m. Les crayons sont regroupés dans un ensemble comprenant jusqu'à 200 crayons et appelé assemblage combustible[18]. Enfin, plusieurs dizaines de ces assemblages sont regroupés pour former le cœur d'un réacteur[3].

Pendant le passage en réacteur, les réactions nucléaires entraînent la formation de produits de fission, d'actinides mineurs et de plutonium. Certains produits de fission ont des sections de

capture neutronique très élevées ; ils consomment les neutrons nécessaires à la réaction en chaîne et abaissent donc la réactivité du cœur. Ces éléments sont donc appelés poisons neutroniques[14]. Pour mesurer l'utilisation qui a été faite du combustible, l'industriel mesure le nombre de fissions par atome de métal lourd initial, qui est appelé taux de combustion. Le taux de combustion peut aussi être exprimé en fonction de l'énergie produite et est dans ce cas exprimé en gigawatts-jour par tonne de métal lourd initial ($GWj.tMLi^{-1}$)[4]. La connaissance précise du taux de combustion est essentielle pour l'exploitant d'un réacteur nucléaire, car le taux de combustion est représentatif des conditions neutroniques du réacteur. Le taux de combustion est également ce qui détermine le moment où le réacteur est arrêté et une partie du combustible déchargé. En outre, plus le taux de combustion est élevé, plus l'énergie qui a été produite par le combustible est importante. La mesure *a posteriori* du taux de combustion est effectuée en mesurant la concentration de certains produits de fission (le ^{148}Nd, par exemple) qui sont produits uniquement par fission des atomes d'uranium et de plutonium[1].

Lors du déchargement, le combustible UOX usé contient majoritairement de l'uranium appauvri et du plutonium à l'isotopie partagée entre les isotopes 238, 239, 240, 241 et 242. De plus, le combustible contient environ 4% de PF et d'AM. En France, il a été décidé de récupérer l'U et le Pu du combustible usé, ces deux matières étant considérées comme valorisables. En particulier, l'isotope majoritaire du Pu présent dans un UOX usé est le ^{239}Pu, qui est fissile. Afin de récupérer ces matières valorisables, le combustible est envoyé à l'usine de la Hague pour retraitement, après une période de stockage en piscine pour faire décroître les radionucléides à vie courte[4].

Dans l'usine de la Hague, le combustible est tout d'abord cisaillé avant d'être dissous dans de l'acide nitrique concentré et à chaud. L'uranium, le plutonium et les PF+AM sont solubles dans ce milieu. En revanche, la gaine de zirconium et certains PF métalliques sont en partie insolubles et sont donc récupérés pour subir un conditionnement spécifique[4]. La phase aqueuse contenant l'U, le Pu et les PF+AM forme l'alimentation du procédé de retraitement.

Le procédé de retraitement utilisé à la Hague est le procédé PUREX (Plutonium and Uranium Recovery by EXtraction). L'extraction liquide-liquide est employée pour séparer et récupérer les éléments d'intérêt du combustible usé. La première étape du procédé est la mise en contact de la phase aqueuse chargée en U, Pu, PF+AM avec une phase organique contenant du TBP, un extractant organophosphoré, en solution dans un diluant organique, le TPH (tétrapropylène hydrogéné). Initialement, la phase aqueuse contient de l'U(VI), du Pu(IV) et des PF+AM à l'état d'oxydation +III. Le TBP extrait uniquement l'U(VI), le Pu(IV) et certaines impuretés, laissant les PF+AM à l'état +III dans le raffinat[4]. Après une étape de lavage, l'uranium et le plutonium sont séparés par désextraction sélective du plutonium. Pour ce faire, le plutonium est réduit en Pu(III) par ajout d'uranium à l'état +IV. Le Pu(III) n'étant pas extractible par le TBP, il est récupéré dans la phase aqueuse. L'uranium reste dans la phase

organique et est désextrait ultérieurement. Le procédé PUREX permet ainsi la production de PuO_2 et d'uranium appauvri, tandis que les PF+AM sont conditionnés dans une matrice vitreuse en vue de leur stockage à long-terme[4].

Le PuO_2 produit est utilisé pour la fabrication d'un combustible nucléaire composé d'oxyde d'uranium et d'oxyde de plutonium, appelé combustible MOX (Mixed OXides). Ce combustible est composé à 90% en masse d'uranium appauvri et à environ 10% en masse de plutonium[4]. Vingt-quatre réacteurs français sont autorisés à utiliser du MOX comme combustible, avec des cœurs contenant environ 30% d'assemblages MOX[19].

Une fois usé, la composition isotopique et élémentaire du combustible MOX a évolué, pour les mêmes raisons que pour un combustible UOX. L'isotopie du plutonium d'un MOX usé est cependant différente et contient davantage d'isotopes pairs du Pu, non fissiles[1,20] Le MOX n'est donc actuellement pas retraité en France[21]. Le cycle du combustible nucléaire français est résumé schématiquement en Figure 5.

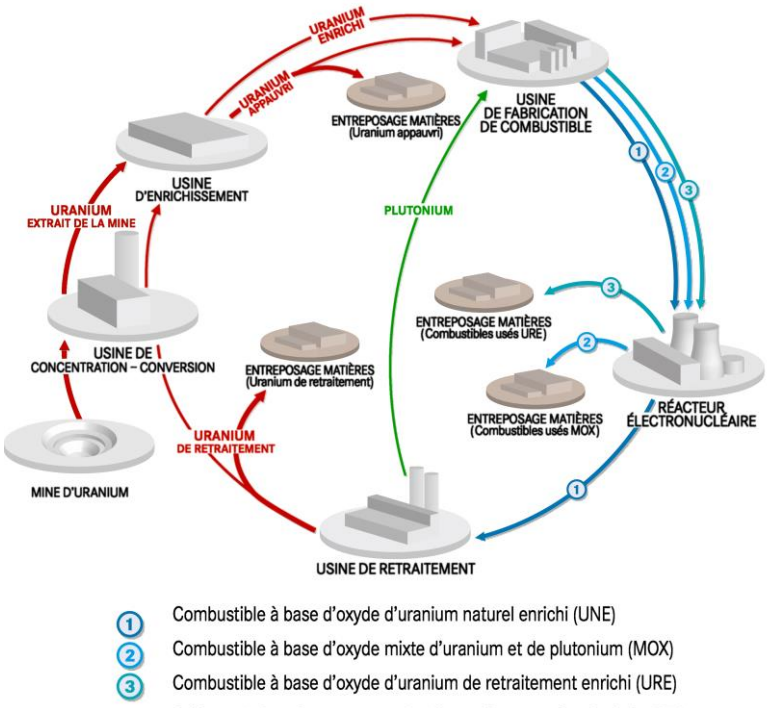

Figure 5 - Cycle actuel du combustible nucléaire en France (Figure adaptée de la littérature[19])

C. La spectrométrie de masse pour l'analyse d'échantillons nucléaires

La connaissance précise de la composition isotopique et élémentaire du combustible nucléaire usé est nécessaire pour plusieurs raisons. Tout d'abord, des codes de calculs neutroniques sont utilisés afin d'optimiser l'usage du réacteur nucléaire. Ces codes permettent

notamment de prévoir l'évolution du flux neutronique du réacteur et l'évolution de la composition isotopique et élémentaire du combustible en fonction de sa position dans le réacteur, du temps et du flux neutronique[1]. Ces codes nécessitent cependant d'être comparés à des données expérimentales pour affiner les modèles sur lesquels ils reposent et augmenter la précision de leurs résultats.

Avant de présenter les différentes techniques utilisées pour déterminer la composition isotopique et élémentaire du combustible usé, il est nécessaire de présenter les étapes de préparation d'échantillons, effectuées avant la réception au LANIE. L'analyse isotopique et élémentaire du combustible est réalisée sur des parties de crayons de combustible usé prélevés sur un assemblage combustible. Ce crayon est réceptionné en cellule blindée au CEA Marcoule, et plus précisément dans l'installation ATALANTE. Un tronçon de combustible est dissous dans l'acide selon le procédé de dissolution dit « ATALANTE »[22]. Plusieurs dissolutions successives sont réalisées avec de l'acide nitrique concentré. La solution de dissolution en milieu nitrique contient la majorité des actinides et produits de fission lanthanides ainsi que le césium et le strontium. Les produits de fission métalliques sont instables en milieu nitrique concentré. Après dissolution en milieu nitrique, les produits de fission métalliques sont donc placés en milieu chlorhydrique ou chlorhydrique/nitrique pour les stabiliser. Les solutions de dissolution ont des activités très élevées. Leur dilution permet d'obtenir des activités compatibles avec leur envoi et avec le travail en boîte à gants réalisé au LANIE.

Les techniques de spectrométrie de masse sont utilisées pour la détermination des compositions isotopiques et élémentaires des échantillons de combustible nucléaire usé, du fait de leur précision, et de leur sensibilité. Un spectromètre de masse permet l'ionisation et la séparation des différentes espèces contenues dans un échantillon en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Il comprend trois parties : une source, un analyseur et un système de détection. La source permet la production d'ions à partir des espèces de l'échantillon. Ces ions sont séparés par l'analyseur en fonction de leur rapport m/z, et le signal relatif aux ions séparés est mesuré par le système de détection. Selon la nature de la source, de l'analyseur et du système de détection, les spectromètres de masses ont des noms, des caractéristiques et des applications spécifiques. Les deux techniques de spectrométrie de masse les plus utilisées pour l'analyse isotopique et élémentaire d'échantillons nucléaires sont présentées dans ce chapitre. Historiquement, la spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS) est la technique de référence pour l'analyse isotopique et élémentaire d'échantillons nucléaires. L'émergence de la spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif (ICP-MS) a permis le développement de nouveaux protocoles de mesure et constitue une alternative au TIMS. Dans cette partie, l'ICP-MS et le TIMS seront présentés en se focalisant sur les appareils présents au laboratoire.

C.1. Spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif - ICP-MS

L'ICP-MS (de l'anglais *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) tient son nom de la source d'ions présente sur ce type de spectromètre. Différents types d'ICP-MS existent, différenciés par la nature des analyseurs et du système de détection employés. Dans cette partie, la source ICP sera décrite et une description des deux instruments utilisés dans cette thèse suivra.

C.1.1. La source ICP

La source ICP est une torche à plasma. Le gaz utilisé pour ce plasma est généralement l'argon, du fait de son fort potentiel de première ionisation. Le plasma est obtenu et entretenu par application d'un champ magnétique radiofréquence à l'extrémité de la torche. La torche est constituée de trois tubes concentriques dans lesquels circulent des gaz. Le tube externe est traversé par le gaz plasmagène, à un débit de 13 à 15 $L.min^{-1}$, apportant l'argon nécessaire à la formation et à l'entretien du plasma. L'injecteur, situé en position centrale, permet l'introduction d'un aérosol d'échantillon dans le plasma.

Cet aérosol de gouttelettes est créé à partir de l'interaction entre l'échantillon liquide et un gaz dit de nébulisation. L'argon est couramment utilisé en tant que gaz de nébulisation, à un débit proche de 1 $L.min^{-1}$. Une chambre de nébulisation permet de trier les gouttelettes selon leur taille et de sélectionner seulement les plus fines pour introduction dans le plasma où elles pourront être totalement vaporisées. Enfin, le tube intermédiaire est traversé par le gaz auxiliaire, également de l'argon à un débit d'environ 1 $L.min^{-1}$. Ce gaz permet le centrage du flux d'échantillon dans le plasma pour obtenir une zone analytique stable et clairement définie[23].

Le plasma est démarré par une injection d'une petite quantités d'électrons libres dans le plasma grâce à une électrode Tesla. Ces électrons sont soumis au champ magnétique radiofréquence et vont rentrer en collision avec les atomes d'argon, provoquant leur ionisation et donc la libération de nouveaux électrons. Ces collisions en cascade entraînent la formation d'un plasma d'Ar^+, dont la température électronique est supérieure à 5000 K. Dans le plasma, les gouttelettes d'échantillons sont vaporisées et les liaisons moléculaires sont brisées, laissant la place tout d'abord à une vapeur contenant les analytes à l'état atomique. L'ionisation des analytes est assurée par collision avec les électrons du plasma. Un analyte peut être ionisé si son potentiel de première ionisation est inférieur à celui de l'Ar, ce qui est le cas pour la quasi-totalité des éléments du tableau périodique.

Deux cônes, l'échantillonneur et l'écrêteur constituent l'interface entre la source ICP à pression atmosphérique et l'analyseur où la pression est communément inférieure à 5.10^{-7} mbar. Les différents types d'instruments utilisés dans cette thèse, différenciés par leurs analyseurs et leurs systèmes de détection, sont décrits dans les paragraphes suivants. Il est nécessaire de noter

que de nombreux autres types de spectromètres de masse existent, et que la description donnée ici n'est pas exhaustive.

C.1.2. L'ICP-MS quadripolaire

L'ICP-MS quadripolaire est le type d'instrument le plus répandu. Il caractérisé par la présence d'un quadripôle en tant qu'analyseur. Un analyseur quadripolaire est constitué de quatre barres parallèles sur lesquelles sont appliquées une tension continue (U) et une tension alternative (V). L'application de ces tensions entraîne la formation d'un champ électrique entre les barres du quadripôle. La trajectoire des ions dans ce champ électrique est décrite par les équations de Mathieu. Les tensions U et V permettent de filtrer les ions dont la trajectoire est stable, et donc de sélectionner le rapport m/z des ions qui auront une trajectoire stable[24].

La résolution d'un analyseur est définie comme le rapport de la masse analysée sur la différence de masse minimale séparable par le spectromètre. La résolution d'un spectromètre peut être définie avec l'équation suivante : $R = \frac{m}{\Delta m}$ avec m la masse analysée et Δm la largeur du pic à mi-hauteur. La résolution d'un quadripôle permet de différencier deux pics différents de 1 m/z sur la gamme de masse allant de 5 à 300 uma. On parle de résolution unitaire, mais avec la définition précédente, R est de l'ordre de 500 à la masse 238 par exemple.

Une fois les ions séparés par le quadripôle, le système de détection permet la mesure du signal. Sur les ICP-MS quadripolaires utilisés dans cette thèse, le système de détection est un multiplicateur d'électrons secondaires, ou SEM (de l'anglais *Secondary Electron Multiplier*). Un SEM est constitué de plusieurs électrodes appelées dynodes et placées les unes à la suite des autres. Des potentiels négatifs sont appliqués sur ces dynodes, d'une valeur décroissante de la première à la dernière dynode. Lorsqu'un ion arrivant de l'analyseur frappe la première dynode, des électrons secondaires sont émis et accélérés vers la deuxième dynode. En frappant la deuxième dynode, ces électrons secondaires provoquent l'émission de nouveaux électrons secondaires, et ainsi de suite pour chaque dynode. Sur la dernière dynode, la cascade d'électrons obtenue permet l'obtention d'un signal mesurable. Un SEM est un détecteur très sensible (permettant la détection de femtogrammes d'analytes), avec un bruit de fond faible (quelques coups par minute), mais a seulement une stabilité de l'ordre du pourcent par jour[24]. La variation du gain d'un SEM est de l'ordre de quelques pour mille par jour.

Les avantages de l'ICP-MS quadripolaire sont son faible coût (de l'ordre de la centaine de k€) et la vitesse de balayage de l'analyseur, qui permet une analyse de l'ensemble de la gamme de masse à étudier en quelques secondes. Pour réaliser une mesure isotopique avec un ICP-MS quadripolaire, les différents isotopes d'un même élément sont mesurés à des temps différents, à quelques millisecondes les uns des autres. Or, pour une source ICP, des fluctuations interviennent à tout moment dans le plasma. Ces fluctuations entraînent une instabilité du signal

dans le temps, de l'ordre du pourcent. La mesure de deux isotopes par un ICP-MS quadripolaire est donc affectée majoritairement par les fluctuations de la source ICP. Les incertitudes sur les rapports isotopiques obtenus avec ce type d'instruments sont donc de l'ordre du pourcent, alors que des justesses et fidélités de l'ordre du pour mille sont requises pour l'analyse des combustibles nucléaire usés[25].

Dans cette thèse, l'ICP-MS quadripolaire a été utilisé pour des expériences d'optimisation où la priorité était la détection d'éléments appartenant à des gammes de masses éloignées, et où la précision de la mesure isotopique n'était pas le critère de choix principal. Une fois les optimisations effectuées, les mesures isotopiques ont été réalisées avec un ICP-MS à multicollection, plus adapté à ce type d'applications, et dont le fonctionnement est décrit dans la partie suivante.

C.1.3. L'ICP-MS à multicollection

L'ICP-MS à multicollection (MC-ICP-MS) diffère de l'ICP-MS quadripolaire par l'analyseur et le système de détection utilisé. La source ICP est en revanche identique dans les deux types d'instruments. L'ICP-MS multicollecteur utilisé dans cette thèse est un Neptune Plus (Thermo Scientific), équipé d'un analyseur à secteur magnétique et d'un secteur électrostatique[26]. Pour décrire cet analyseur, il est auparavant nécessaire de décrire le système d'accélération des ions, situé en amont de celui-ci. Les différentes parties d'un spectromètre NeptunePlus sont détaillées dans les sections suivantes, et schématisées en Figure 6.

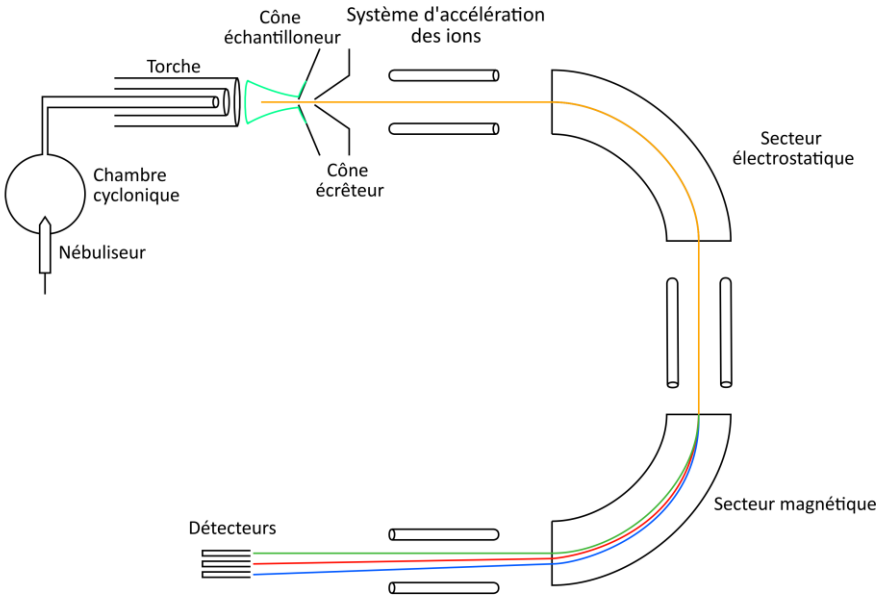

Figure 6 - Schéma simplifié d'un ICP-MS à multicollection Neptune Plus

C.1.3.a. Système d'accélération des ions

A l'entrée du spectromètre de masse, les ions sont accélérés par un champ électrique linéaire $\vec{E} = \frac{U}{L}\overrightarrow{u_x}$. Avec U la tension appliquée et L la longueur d'accélération. Les ions subissent une force de Lorentz $\vec{F} = q\vec{E}$[27].

Les ions sont accélérés par l'optique ionique, et acquièrent une énergie de l'ordre du keV. La vitesse des ions en sortie est donnée par l'Équation 4, avec v la vitesse de l'ion, q la charge de l'ion, U la tension d'accélération et m la masse de l'ion.

$$v = \sqrt{\frac{2qU}{m}}$$

Équation 4

C.1.3.b. Le secteur magnétique

Un analyseur à secteur magnétique est constitué de deux électroaimants courbes, situés de part et d'autre d'un tube de vol. Un ion de charge q pénétrant dans le secteur magnétique est soumis à une force de Lorentz, $\vec{F} = q\vec{v}\wedge\vec{B}$ avec q la charge de l'ion, $\vec{v}$ le vecteur vitesse de l'ion et $\vec{B}$ le champ magnétique et ^ l'opérateur produit vectoriel[27].

Les ions dans le secteur magnétique acquièrent une trajectoire circulaire de rayon $r = \frac{mv_0}{qB}$. En remplaçant v_0 par la valeur donnée par l'Équation 4 on a $r = \frac{1}{B}\sqrt{\frac{2Um}{q}}$. Le secteur magnétique sépare donc les ions en fonction de leur masse et de leur charge. Les équations précédentes sont valides pour tous les ions ayant la vitesse imposée par le système d'accélération. Or, une source ICP produit des ions ayant une importante dispersion en énergie cinétique. Dans ce cas, deux ions ayant le même rapport m/z mais des énergies cinétiques différentes seraient séparés par le secteur magnétique, ce qui induirait à la fois une perte de sensibilité et une augmentation des interférences. Pour éviter cela, un filtre en énergie cinétique est ajouté avant ou après le secteur magnétique : il s'agit d'un secteur électrostatique ou ESA.

C.1.3.c. Le secteur électrostatique

Le secteur électrostatique est constitué de deux plaques métallique en arc de cercle sur lesquelles est appliqué un champ électrique. La première description d'un secteur électrostatique dans le but de filtrer les ions en énergie a été effectuée par Hughes *et al.* en 1929[28]. Les ions pénétrant dans le secteur électrostatique subissent une force de Lorentz, $\vec{F} =$

$q\vec{E}$. Les ions ayant l'énergie sélectionnée acquièrent une trajectoire circulaire de rayon $r_0 = \frac{mv_0^2}{qE}$. En remplaçant l'expression de v_0 par la valeur donnée dans l'Équation 4, on a $r_0 = \frac{2U_o}{E}$. Ce rayon ne dépend pas de la masse de l'ion incident, le secteur électrostatique n'est donc pas dispersif en masse.

Les ions arrivant avec des énergies différentes de l'énergie sélectionnée acquièrent des trajectoires quasi-circulaires. Un ion arrivant à une vitesse $v_1 > v_0$ adoptera une trajectoire quasi-circulaire de rayon supérieur à r_0, tandis qu'un ion arrivant à une vitesse $v_1 < v_0$ adoptera une trajectoire de rayon inférieur à r_0. Le secteur électrostatique est donc dispersif en énergie cinétique[28-28]. En plaçant le secteur électrostatique avant ou après le secteur magnétique, la dispersion en énergie cinétique du secteur magnétique est corrigée[27].

L'utilisation d'un secteur magnétique permet l'obtention de faisceaux d'ions spatialement séparés en sortie d'analyseur, avec une résolution unitaire, donc de l'ordre de R=238 à m/z=238. Dans un ICP-MS multicollecteur tel que le Neptune Plus, cette caractéristique est exploitée pour réaliser la mesure de différents isotopes simultanément. Plusieurs détecteurs motorisés sont alignés dans le plan focal image de l'analyseur. Les détecteurs utilisés sur le NeptunePlus sont principalement des cages de Faraday.

A.1.1.a.1. Le bloc multicollecteur

Une cage de Faraday est une cavité en graphite de très haute pureté. Lorsqu'un ion frappe le fond de la cage, un courant de neutralisation est créé. Ce courant de neutralisation est amplifié grâce à un montage constitué d'un amplificateur opérationnel de très haut gain, obtenu par l'utilisation de conducteurs ohmiques de très grande résistance (généralement 10^{11} Ω). Une cage de Faraday est très stable avec une variation du gain du système d'amplification de l'ordre de quelques ppm par jour. En revanche, une cage de Faraday est peu sensible, du fait d'un bruit de fond élevé (de l'ordre de quelques centaines de µV). L'utilisation de conducteurs ohmiques de plus forte résistance (10^{12} ou 10^{13} Ω) permet de gagner en sensibilité, au détriment du temps de réponse du détecteur[29].

Sur le Neptune Plus, la cage de Faraday centrale est fixe. La valeur du champ magnétique est réglée de manière à centrer le faisceau d'ions principal sur la cage centrale. Huit cages de Faraday motorisées sont présentes de part et d'autre de cette cage centrale, quatre pour les basses masses et quatre pour les hautes masses. Un multiplicateur d'électrons secondaires est également présent sur le détecteur central du Neptune Plus. Ce SEM permet la mesure de signaux de faible intensité, pour lesquels les performances des cages de Faraday sont limitées par leur bruit de fond.

L'utilisation d'un bloc multicollecteur permet la mesure des signaux des isotopes de manière simultanée. Cette simultanéité permet une diminution drastique de la contribution des fluctuations du plasma sur l'incertitude de mesure, celles-ci étant corrélées pour les différents isotopes. Ainsi, l'ICP-MS à multicollection permet d'atteindre des incertitudes de l'ordre du pour mille sur les rapports isotopiques, conformes aux exigences du laboratoire. Ces incertitudes sont comparables à celles obtenues avec la technique de référence, la spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS)[25].

C.1.4. Biais de masse

Pour la mesure d'un rapport isotopique avec justesse et fidélité, il est nécessaire de prendre en compte plusieurs phénomènes, physiques ou chimiques, inhérents à la mesure avec un MC-ICP-MS.

Dans un MC-ICP-MS, un transport préférentiel des ions lourds par rapport aux ions légers a été observé. Ce phénomène est appelé biais de masse. Bien que plus important en magnitude pour les isotopes légers, (jusqu'à 20%/u entre ^{6}Li et ^{7}Li), son importance est tout de même de l'ordre de 0.5%/u pour des éléments comme l'uranium, et il doit être pris en compte pour atteindre des justesses et des fidélités de l'ordre du pour mille sur les rapports isotopiques. Plusieurs méthodes existent pour corriger le biais de masse, utilisant des modèles linéaires, avec une fonction puissance, ou avec une loi exponentielle[30]. Une loi exponentielle a été utilisée pour la correction du biais de masse dans cette thèse, loi qui est formulée dans l'Équation 5.

$$R_C = R_M \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{\beta}$$

Équation 5

où R_C est le rapport isotopique ^{1}Elt/^{2}Elt corrigé du biais de masse, R_M le rapport isotopique ^{1}Elt/^{2}Elt mesuré, M_1 et M_2 les masses respectives des isotopes 1 et 2 et β le facteur de biais de masse.

Afin de mesurer le facteur de biais de masse au plus près des échantillons, la stratégie d'encadrement par des standards (Sample Standard Bracketing, SSB) a été utilisée dans cette thèse. Cette stratégie consiste à injecter un matériau de référence certifié en isotopie pour déterminer le biais de masse avant et après chaque échantillon. Le rapport mesuré pour l'échantillon est ensuite corrigé de la moyenne des facteurs de biais de masse déterminés avant et après son analyse.

C.2. Spectrométrie de masse à thermo-ionisation - TIMS

La spectrométrie de masse à thermo-ionisation tient son nom de la source d'ions présente sur ce type d'instrument. La description de la technique est réalisée pour un des instruments du

laboratoire, un Triton Plus (Thermo Scientific). Une source à thermo-ionisation est constituée d'un barillet cylindrique sur lequel sont insérés des filaments en rhénium, en tantale ou encore en tungstène de très haute pureté, par groupes de deux[31]. L'échantillon est déposé sur un de ces filaments, appelé filament évaporateur. Le filament est porté à plusieurs milliers de kelvins pour permettre le passage des analytes en phase gazeuse. Un second filament est placé à quelques millimètres du filament évaporateur. Ce filament est également porté à plusieurs milliers de kelvins, et permet l'ionisation des éléments vaporisés. Ce filament est appelé filament ionisateur. La source à thermo-ionisation est placée sous vide. Une série de lentilles ioniques placée en face des filaments permet l'extraction des ions vers l'analyseur[31].

Le TIMS étant un instrument dédié à la mesure isotopique de haute précision, l'analyseur est un secteur magnétique. Un bloc multi-collecteur est ainsi employé pour la détection. En revanche, l'emploi d'un secteur électrostatique n'est pas nécessaire pour un TIMS, du fait de la faible dispersion en énergie cinétique des ions formés[27].

Les précisions obtenues avec un TIMS sont de l'ordre du pour mille, et même inférieures au pour mille pour certains rapports isotopiques. Les précisions obtenues avec un TIMS sont donc comparables à celles d'un ICP-MS multicollecteur. En revanche, le TIMS est une technique mono-élémentaire, nécessitant des fractions pures d'échantillon pour réaliser l'analyse[32]. Le rendement d'ionisation est également plus faible pour un TIMS, avec un rendement d'ionisation de l'ordre de quelques pourcents, contre plus de 80% pour la majorité des éléments dans le cas d'un ICP-MS. L'énergie de la source à thermo-ionisation est également plus faible que celle d'un ICP-MS, et certains éléments tels que le thorium sont ainsi difficiles à analyser par TIMS[33]. Enfin, le couplage du TIMS avec des méthodes séparatives n'est pas possible.

Au laboratoire, la spectrométrie de masse à thermo-ionisation est utilisée en routine pour la mesure de l'isotopie et de la concentration de l'U, du Pu, du néodyme, et du césium notamment. La technique de la dilution isotopique est utilisée pour déterminer les concentrations élémentaires par TIMS. Les incertitudes atteintes, de l'ordre du pour mille, sont conformes aux exigences du laboratoire, et sont également dépendantes des éléments étudiés. Le TIMS et l'ICP-MS à multicollection sont donc des techniques complémentaires pour la réalisation de mesures isotopiques de haute précision.

C.3. Dilution isotopique

Le TIMS et l'ICP-MS à multicollection sont des techniques permettant la mesure de rapports isotopiques à des justesses et fidélités de l'ordre du pour mille. Les seules informations obtenues en utilisant la spectrométrie de masse à multicollection sont des informations isotopiques. Bien qu'il soit possible d'utiliser les techniques classiques de détermination d'une concentration (courbe d'étalonnage, étalonnage interne), une technique permet, par la mesure

de rapports isotopiques, de déterminer des concentrations massiques avec des justesses et fidélités de l'ordre du pour mille[34].

Cette technique, la dilution isotopique, consiste à ajouter une solution appelée traceur isotopique à l'échantillon. La présentation de la dilution isotopique sera réalisée en considérant la détermination de la concentration d'un élément ayant deux isotopes, 1 et 2. La dilution isotopique consiste à changer significativement le rapport isotopique ^{1}Elt/^{2}Elt en ajoutant un traceur de composition isotopique différente de celle de l'échantillon. La concentration et la composition isotopique du traceur doivent être connues. Le traceur isotopique a idéalement une composition isotopique très différente de celle de l'échantillon. Un mélange échantillon-traceur est préparé en pesant précisément une masse d'échantillon et de traceur. La mesure isotopique du mélange échantillon-traceur permet de déterminer la concentration de l'élément d'intérêt en utilisant l'Équation 6, aussi appelée équation de la dilution isotopique[25].

$$C_E = C_t \frac{m_T}{m_e} \frac{M_e}{M_t} \frac{T_2}{E_2} \frac{(R_t - R_M)}{(R_M - R_E)}$$

Équation 6

Où C_E est la concentration de l'élément dans l'échantillon, C_t la concentration de l'élément dans le traceur, m_T et m_e les masses respectives d'échantillon et de traceur, M_e et M_t les masses molaires de l'élément dans l'échantillon et le traceur, T_2et E_2 les pourcentages d'isotope 2 dans l'échantillon et le traceur, et R_t, R_M et R_E les rapports isotopiques dans le traceur, dans l'échantillon et dans le mélange.

Si les incertitudes sur la concentration, la composition isotopique du traceur et les incertitudes de pesée sont de l'ordre du pour mille, il est possible de déterminer la concentration de l'élément à des incertitudes comparables à celles obtenues pour la détermination des rapports isotopiques, à savoir quelques pour mille pour le TIMS et l'ICP-MS-MC. Au laboratoire, la technique de la dilution isotopique est utilisée pour déterminer les concentrations des éléments d'intérêt dans les échantillons de combustible nucléaire usé.

C.4. Interférences en spectrométrie de masse

Quelle que soit la technique utilisée, une mesure de spectrométrie de masse peut être faussée par la présence d'interférences, c'est-à-dire de perturbations sur le signal de l'analyte par des espèces concomitantes. Ces interférences peuvent être décomposées en deux types, les interférences spectrales et non-spectrales[35].

C.4.1. Interférences spectrales

Les interférences spectrales proviennent d'espèces qui engendrent un signal supplémentaire à un rapport m/z très proche de celui de l'analyte d'intérêt. L'analyseur ayant

une résolution limitée (inférieure à 10 000 pour les spectromètres utilisés ici), il n'est parfois pas capable de séparer le signal provenant de l'analyte de celui provenant de l'élément interférent. Ce type d'interférences est appelée isobarique (du grec isobaros – de poids égal). Plusieurs sources d'interférences isobariques existent.

Premièrement, deux éléments distincts peuvent avoir des isotopes ayant le même nombre de masse, donc des masses très proches. Par exemple, l'uranium et le plutonium ont tous deux un isotope ayant un nombre de masse de 238, avec M(^{238}U)=238,0507870(16) Da et M(^{238}Pu)=238,0495582(12) Da. La résolution nécessaire pour séparer ^{238}U et ^{238}Pu par spectrométrie de masse est de $R = \frac{238{,}0507870}{238{,}0507870-238{,}0495582} = 193\,726$. Cette résolution n'est pas atteinte par les analyseurs utilisés en ICP-MS.

Deuxièmement, des ions polyatomiques peuvent présenter un rapport m/z proche de celui de l'analyte d'intérêt, et engendrer des interférences isobariques. C'est le cas du ^{239}Pu, interféré par ^{238}U^{1}H, formé par réaction entre ^{238}U et l'hydrogène présent dans le plasma. La résolution nécessaire pour lever cette interférence est de $R = \frac{239{,}0521617}{239{,}0521617-(238{,}0507870+1.00782503224)} = 37\,060$.

Enfin, des ions doublement chargés sont présents dans le plasma, et interfèrent sur des analytes monochargés ayant une masse inférieure de moitié. Le ^{80}Se^{+} est par exemple interféré par le ^{160}Gd^{++}. La résolution nécessaire pour lever l'interférence du ^{160}Gd^{++} sur ^{80}Se^{+} est de $R = \frac{79{,}9165218}{79{,}9165218-(159{,}9270615/2)} = 1\,700$.

C.4.2. Interférences non-spectrales

Les interférences non-spectrales sont des interférences qui ne sont pas dues à l'incapacité du spectromètre à séparer des espèces interférentes. Les effets de matrices sont les interférences non-spectrales les plus communes. Les effets de matrice sont dus aux espèces contenues en grandes quantités (supérieures ou très supérieures au mmol.L^{-1}) dans l'échantillon. Leur présence affecte la réponse de l'instrument en modifiant les phénomènes de nébulisation, d'ionisation, ou de transport des ions par exemple.

D. Protocoles de séparation chimique des interférents

De nombreuses solutions existent pour séparer les interférences spectrales en spectrométrie de masse. Parmi elles, l'augmentation de la résolution permet la séparation directe de certains interférents par l'analyseur. L'augmentation de la résolution entraîne cependant une perte de sensibilité. L'augmentation de la résolution permet ainsi de se départir de l'interférence de ^{40}Ar^{16}O^{+} sur ^{56}Fe^{+}, nécessitant une résolution d'environ 2500 pour être séparée[36].

D'autres méthodes utilisent des plasmas moins énergétiques – appelés plasmas « froids » – pour limiter la formation d'espèces polyatomiques, mais ces méthodes sont restreintes à des applications spécifiques[37-38]. Dans le domaine nucléaire, les deux méthodes les plus utilisées sont l'emploi d'une cellule de collision-réaction[39], et la séparation chimique des interférents.

Une cellule de collision-réaction est une enceinte dans laquelle est introduit un gaz de collision ou de réaction[39]. Des optiques ioniques sont également présentes dans la cellule afin d'assurer la focalisation et le transfert des ions à travers celle-ci. La collision ou la réaction des analytes avec le gaz contenu dans la cellule permet la séparation des interférents. Ainsi, l'emploi d'une cellule de collision-réaction a permis la séparation de l'uranium et du plutonium avant analyse par MC-ICP-MS[40-41]. Cette solution n'est pas utilisée dans cette thèse, le Neptune Plus étant dépourvu d'une telle cellule.

Actuellement, au laboratoire, la séparation chimique des éléments d'intérêt de leurs interférents est mise en œuvre pour la mesure isotopique et élémentaire d'échantillons de combustible nucléaire usé[42]. L'ajout d'une étape de séparation chimique avant l'analyse par spectrométrie de masse permet l'élimination de l'interférence en isolant l'analyte d'intérêt de son interférent. L'étape de séparation chimique peut être effectuée hors-ligne, c'est-à-dire avec récupération de fractions qui sont ensuite analysées par MS, ou en ligne, c'est-à-dire que la sortie de la technique de séparation chimique est directement reliée au système d'introduction du spectromètre de masse. Les parties suivantes sont consacrées à la description des techniques séparatives utilisées pour la séparation des espèces contenues dans les échantillons nucléaires. Dans un premier temps, les techniques chromatographiques, couramment utilisées en laboratoire, seront présentées. Les méthodes électrocinétiques de séparation, dont l'utilisation est plus marginale dans le domaine de l'analyse élémentaire, seront décrites dans un second temps. Elles seront étudiées en détail, car leurs spécificités en font des candidates intéressantes pour le développement de nouveaux protocoles d'analyse d'échantillons nucléaires, utilisant moins d'échantillons et produisant moins d'effluents.

D.1. Présentation des interférences dans les échantillons de combustible nucléaire usé

Les échantillons de combustible nucléaire usé sont constitués d'actinides, d'actinides mineurs, et de produits de fission, comme nous l'avons vu en section B. Dans la présente sous-partie, les interférences entre ces différents éléments seront présentées, tout d'abord pour les actinides et actinides mineurs puis pour les produits de fission.

D.1.1. Interférences entre les actinides et actinides mineurs

Les interférences obtenues en ICP-MS pour les actinides et actinides mineurs présents dans les échantillons de combustible nucléaire usés sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 – Interférences entre les actinides et actinides mineurs

Type d'interférence	Espèces interférentes
Isobariques	^{238}U-^{238}Pu, ^{241}Pu-^{241}Am, ^{242}Pu-^{242m}Am-^{242}Cm, ^{243}Am-^{243}Cm
Hydrures	$^{235}U^{1}H$-^{236}U, $^{238}U^{1}H$-^{239}Pu

Les interférences rencontrées pour les actinides sont principalement isobariques. La présence de l'interférence ^{238}U-^{238}Pu impose une séparation de l'U et du Pu pour réaliser l'analyse de ces éléments. De même, l'interférence entre Pu, Am et Cm à la masse 242 empêche une mesure isotopique précise en l'absence de séparation. La séparation entre Am et Cm peut être compliquée, ces deux éléments ayant des propriétés physico-chimiques semblables, à l'état d'oxydation +III.

D.1.2. Interférences entre les produits de fission

Les interférences obtenues en ICP-MS pour les produits de fission présents dans les échantillons de combustible nucléaire usés sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2 – Interférences entre les produits de fission

Type d'interférence	Espèces interférentes
Isobariques	^{134}Cs-^{134}Ba, ^{135}Cs-^{135}Ba, ^{137}Cs-^{137}Ba, ^{142}Ce-^{142}Nd, ^{144}Ce-^{144}Nd, ^{147}Pm-^{147}Sm, ^{148}Nd-^{148}Sm, ^{150}Nd-^{150}Sm, ^{151}Sm-^{151}Eu, ^{152}Sm-^{152}Eu, ^{154}Sm-^{154}Eu-^{154}Gd, ^{155}Eu-^{155}Gd
Oxydes	$^{139}La^{16}O$-^{155}Gd, $^{140}Ce^{16}O$-^{156}Gd, $^{141}Pr^{16}O$-^{157}Gd, $^{142}Ce^{16}O$-$^{142}Nd^{16}O$-^{158}Gd

Tous les produits de fissions d'intérêt dans cette thèse (Nd, Sm, Eu, Gd) présentent au moins une interférence isobarique avec un autre produit de fission. Une séparation de l'ensemble de ces éléments est donc nécessaire pour réaliser leur mesure précise par spectrométrie de masse. De plus, la formation d'oxydes de La, Ce, Pr, ou Nd empêchent une mesure précise de plusieurs isotopes du gadolinium en l'absence de séparation.

D.2. Séparation des éléments par chromatographie

Les protocoles hors-ligne de séparation sont communément basés sur l'utilisation de techniques chromatographiques afin d'obtenir des fractions pures pour les éléments d'intérêt. La chromatographie liquide est basée sur la rétention des éléments contenus dans une phase liquide (la phase mobile) sur des particules de phase solide (phase stationnaire). La phase solide est généralement compactée dans une colonne chromatographique. Pour la séparation des éléments présents dans les échantillons de combustible nucléaire usé, différents types de phases stationnaires sont utilisées, différenciées par la nature des interactions entre les analytes, la phase stationnaire et la phase mobile. Les différentes techniques chromatographiques utilisées dans la littérature pour la séparation des constituants d'échantillons nucléaires sont présentées dans les sous-parties suivantes. Le protocole de séparation des éléments du combustible nucléaire usé en vigueur au LANIE est également décrit à la fin de cette partie.

D.2.1. Chromatographie d'échange anionique

La chromatographie d'échange anionique (SAX, de l'anglais *Strong Anion Exchange*) est basée sur l'échange des anions de la phase mobile et de la phase stationnaire. Des amines quaternaires sont généralement utilisées comme groupement fonctionnels sur la phase stationnaire. La phase mobile est ici constituée d'acides minéraux. La SAX est utilisée notamment pour la séparation des actinides tétravalents. Deux résines différentes sont couramment employées – les résines TEVA et AG1.[43-44] Les groupements fonctionnels sont des amines quaternaires dans les deux cas, mais ceux-ci sont liés de manière covalente pour la résine AG1, tandis qu'une amine quaternaire (l'Alamine 336) est imprégnée sur un support inerte dans le cas de la résine TEVA. Dans ce dernier cas, il s'agit donc de chromatographie d'extraction par échange d'anions. Les deux résines permettent notamment la séparation de l'U(VI), du Pu(IV) et de la fraction des produits de fission[42]. Plusieurs approches permettent d'éluer sélectivement l'U et le Pu. La première consiste à changer l'acidité ou la nature de l'acide minéral utilisé dans la phase mobile. La seconde consiste à ajouter un agent oxydant ou réducteur dans la phase mobile pour contrôler l'état d'oxydation des analytes, et notamment du plutonium. Il est ainsi courant de réduire le plutonium à son état d'oxydation +III afin de réaliser son élution[45]. Enfin, l'ajout d'agents complexants dans la phase mobile permet l'élution des actinides en fonction de leur affinité pour l'agent utilisé. La résine TEVA a de plus été utilisée dans un montage automatisé, utilisant un système d'injection séquentielle PrepLab directement couplé à un ICP-MS pour isoler le plutonium de l'uranium dans des échantillons environnementaux[46].

D.2.2. Chromatographie d'échange cationique

La chromatographie d'échange cationique (SCX, de l'anglais *Strong Cation Exchange*) est utile pour la séparation des cations de l'échantillon. Les groupements présents sur la phase stationnaire sont des groupements anioniques, tels que des acides sulfoniques. Historiquement, la SCX a été utilisée sur des résines échangeuses de cations comme la DOWEX 50. Cette résine est fonctionnalisée avec un groupement benzenesulfonique. Des séparations d'actinides et de lanthanides trivalents (représentatifs d'un mélange de produits de fissions et d'actinides mineurs) ont été réalisées avec l'utilisation d'un agent complexant dans la phase mobile, l'acide alpha-hydroxyisobutyrique ou HIBA[47]. Cette résine a depuis été utilisée dans de nombreuses études pour la séparation des actinides et des lanthanides trivalents. Le développement de la chromatographie ionique haute performance (*High-performance ionic chromatography* – HPIC) a naturellement conduit à l'emploi de phases stationnaires fonctionnalisées de manière analogue à la résine DOWEX 50. La séparation des lanthanides et des actinides contenus dans des échantillons de combustible nucléaire usé a ainsi été réalisée avec des colonnes Dionex CS-10, fonctionnalisées également avec des acides sulfoniques[48]. Ces études étaient réalisées en couplage avec un ICP-MS quadripolaire afin de déterminer la composition isotopique de ces combustibles. La chromatographie d'échange cationique est utilisée au LANIE pour ces mêmes applications. Elle a notamment permis la séparation de l'Am et du Cm avant collecte des fractions pour analyse par TIMS et ICP-MS[42,49]. Dans ces études, les phases mobiles utilisées contiennent un agent complexant, l'HIBA ou un analogue, l'acide hydroxyméthylbutyrique (HMBA). En résumé, la chromatographie d'échange cationique, utilisant un agent complexant tel que l'HMBA ou l'HIBA, est une méthode de choix pour la séparation des actinides et des lanthanides à l'état d'oxydation +III.

D.2.3. Chromatographie d'échange d'ions mixte

Alternativement, de nombreuses études utilisent des colonnes à lits mixtes, avec des particules de phases stationnaires comportant à la fois des groupements fonctionnels échangeurs de cations et d'anions (SCX et SAX). Les colonnes chromatographiques utilisant ce type de phases stationnaires sont notamment les colonnes CS-5A commercialisées par la société Dionex. L'utilisation de l'acide oxalique et de l'acide dipicolinique en tant que complexants dans la phase mobile permet la séparation des lanthanides et des actinides mineurs contenus dans des échantillons de combustible nucléaire usé, environnementaux ou encore pour les programmes de garanties nucléaires de l'AIEA[50,51]. L'uranium et le plutonium peuvent également être séparés en utilisant une colonne CS-5A[52]. Enfin, ces colonnes ont été utilisées pour la séparation des actinides trivalents du plutonium à l'einsteinium, également en utilisant des phases mobiles similaires. Le plutonium était dans ce cas réduit en Pu(III) à l'aide de nitrate d'hydroxylamine[53].

D.2.4. Chromatographie d'extraction

La chromatographie d'extraction (Extraction chromatography – EC) est basée sur l'extraction des éléments de l'échantillon à l'aide de molécules extractantes imprégnées sur un substrat inerte. La sélectivité obtenue pour cette technique chromatographique est dictée par la sélectivité des molécules imprégnées sur le substrat. A titre d'exemple, la résine TEVA est une résine extractante, imprégnée de molécules échangeuses d'anions. La sélectivité obtenue est donc similaire à celle d'une résine covalente échangeuse d'anions. Les extractants utilisés sur les résines d'EC comportent couramment des groupements organophosphorés, connus pour les propriétés d'extraction des actinides. La résine UTEVA exploite ainsi le caractère extractant du diamylamylphosphonate (DAAP) pour obtenir une sélectivité pour l'U(VI) et les actinides tétravalents. Les espèces extraites dans ce cas sont des complexes nitratés ou chlorés d'actinides. Il est donc possible d'éluer les espèces en contrôlant la concentration en nitrates ou en chlorures du milieu. La résine UTEVA a permis la séparation des produits de fission, actinides mineurs, du plutonium et de l'uranium contenus dans un combustible nucléaire usé, avec les conditions suivantes : élution d'Am, de Cm et des produits de fission non retenus par HNO_3 4M ; élution du plutonium par réduction à l'hydroxylamine et à l'acide ascorbique ; élution de l'uranium par l'oxalate d'ammonium[45]. Les fractions ont ensuite été récupérées avant analyse par spectrométrie α et TIMS. La résine TRU (TRansUranium) est une autre résine extractante utilisant une molécule bifonctionnelle, l'oxyde de carbamoylmethylphosphine (CMPO) et une molécule phosphatée, le tri-butyl-phosphate imprégnées sur un support inerte. Des protocoles d'élution variés existent avec cette résine, basés sur les changements de concentrations en ions nitrates ou en ions chlorures de la phase mobile, l'ajustement de l'état d'oxydation pour le plutonium, ou encore l'emploi d'agents complexants dans la phase mobile. La résine TRU est notamment utilisée pour la séparation du plutonium, mais la séparation de l'ensemble des actinides est possible avec son utilisation[54,55].

Des études combinent les différentes résines dans des protocoles avec plusieurs étapes de séparation. Les avantages des différentes résines peuvent ainsi être exploités, et leurs inconvénients limités, afin d'obtenir la séparation désirée[56]. Des systèmes automatisés employant les résines présentées dans cette partie permettent la réduction des temps d'analyse, des volumes de déchets produits, des débits de dose et de la contamination des échantillons par les opérateurs. Un système automatisé PrepFast-SR a par exemple été récemment utilisé pour la séparation de l'uranium et du plutonium contenus dans des échantillons pour les garanties nucléaires, avant analyse par MC-ICP-MS avec un protocole hors-ligne[57]. L'emploi de la chromatographie en ligne permet l'obtention des mêmes avantages, et une diminution supplémentaire des étapes où l'intervention de l'opérateur est nécessaire[58]. Néanmoins, dans ce dernier cas, la mesure est effectuée sur des signaux transitoires et nécessite le développement de méthodes spécifiques, qui seront décrites au chapitre quatre.

D.2.5. Description du protocole de séparation des éléments d'un échantillon de combustible nucléaire usé en vigueur au LANIE

Le protocole utilisé au LANIE permet la séparation de l'U, du Pu et de la fraction des produits de fission et actinides mineurs avec la résine AG1-X4, tandis que la séparation des fractions purifiées de produits de fission et d'actinides mineurs est réalisée par HPLC avec une colonne à échange cationique[42].

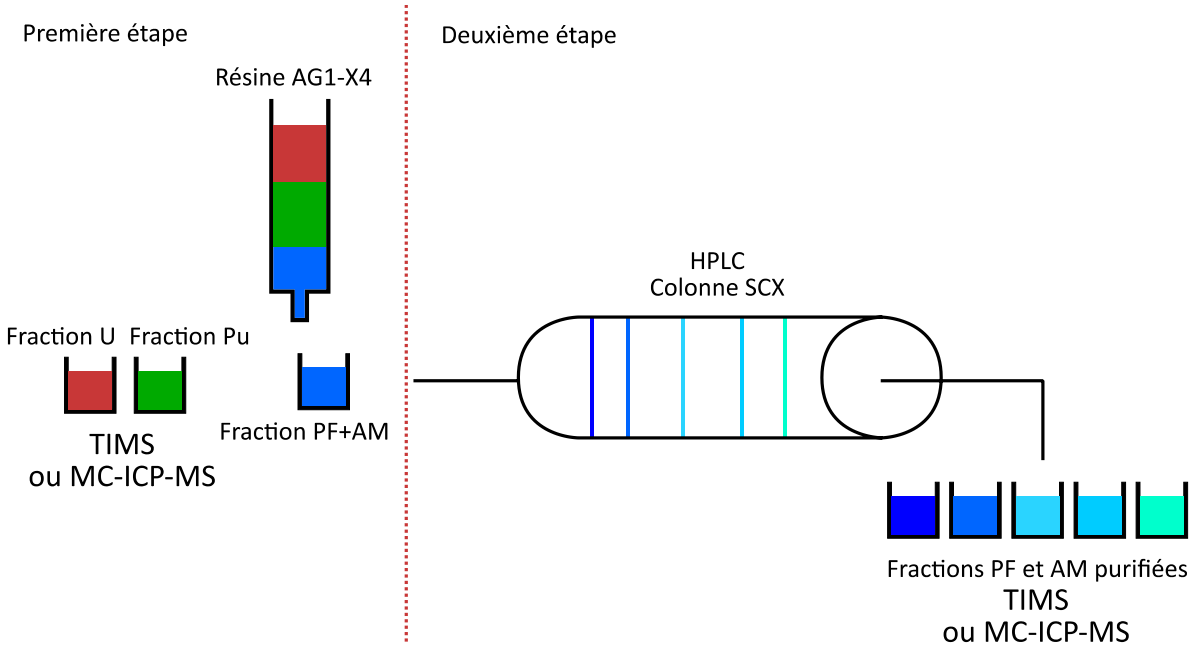

Figure 7 - Schéma du protocole de séparation en deux étapes réalisé au LANIE

La résine AG1-X4 est employée au LANIE pour l'analyse des combustibles nucléaires usés[44]. L'échantillon de combustible usé, initialement en milieu nitrique concentré, est traité avec du sulfate de fer(II) pour réduire le plutonium en Pu(III), puis avec de nitrite de sodium pour l'oxyder en Pu(IV)[15]. Après traitement, l'échantillon est déposé sur la résine en milieu nitrique 8 M. Les actinides mineurs – américium et curium – ainsi que les produits de fission sont à l'état d'oxydation +III et ne sont donc pas retenus sur la résine. L'uranium est ensuite élué en diminuant la concentration d'acide nitrique à 3 M. L'élution du plutonium a lieu en dernier en diminuant la concentration d'acide nitrique à 0,02 M. Les différentes fractions purifiées des éléments sont récupérées pour analyse par TIMS ou MC-ICP-MS, ou séparation par chromatographie d'échange cationique pour la fraction PF+AM.

La séparation des différents éléments de la fraction PF+AM est réalisée par HPLC, et plus précisément par chromatographie d'échange cationique. La phase mobile est constituée d'HMBA, avec une élution en mode gradient. Le néodyme, le samarium, l'europium et le gadolinium ont été notamment été séparés, mais également l'américium et le curium pour les

actinides mineurs. Les fractions d'éléments purifiés ont ensuite été récupérées dans le but de réaliser des analyses par TIMS ou MC-ICP-MS[42,59].

Ce protocole permet l'obtention des compositions isotopiques et élémentaires du combustible nucléaire usé avec des précisions et justesses de l'ordre du pour-mille, une production de déchets liquides de l'ordre de la centaine de mL et une quantité d'échantillon de l'ordre du microgramme pour l'U et de la centaine de nanogrammes pour les autres analytes. L'emploi de techniques couplées en ligne aux instruments de mesure, et nécessitant peu d'échantillon permet la réduction des quantités d'échantillons. De plus, pour des contraintes environnementales et budgétaires, il est également nécessaire de réduire le volume de déchets produits lors des analyses. L'utilisation de techniques analytiques peu productrices de déchets liquides permet de répondre à ce besoin.

La partie suivante est dédiée à la présentation des techniques électrocinétiques de séparation, et sur les différentes études de la littérature mettant ces techniques en œuvre pour la séparation des éléments d'intérêt dans cette thèse.

D.3. Séparation des éléments par électrophorèse capillaire

L'électrophorèse capillaire est basée sur la migration d'ions sous l'effet d'un champ électrique appliqué aux extrémités d'un tube capillaire[60].

Le capillaire est généralement en silice fondue avec des diamètres internes de l'ordre de la dizaine de micromètres, et est rempli d'une solution assurant le passage du courant électrique appelée électrolyte de séparation. L'échantillon à analyser est injecté à l'une des extrémités du capillaire, par application d'une pression sur le vial d'entrée dans le cas d'une injection hydrodynamique, ou par application d'un champ électrique dans le cas d'une injection électrocinétique. Lors de l'établissement du champ électrique, différents phénomènes provoquent la migration des espèces contenues dans le capillaire.

D.3.1. Aspects théoriques

D.3.1.a. Electromigration

Etudions le cas d'un ion présent dans une solution aqueuse. Cet ion est considéré comme une sphère incompressible de rayon hydrodynamique r. Au repos, cet ion est entouré d'un ensemble de contre-ions de charge opposée; cet ensemble est appelé atmosphère ionique. Lors de l'application d'un champ électrique, l'ion subit une force proportionnelle (loi de Coulomb) à sa charge et au champ électrique dont l'expression est donnée dans l'Équation 7.

$$\overrightarrow{F_1} = z \cdot e \cdot \vec{E} \ (1)$$

Équation 7

avec z $\in \mathbb{Z}$ le nombre de charges de l'ion, e la charge élémentaire ($1.6 \cdot 10^{-19}$ C) et $\vec{E}$ le champ électrique appliqué aux bornes du capillaire ($V.cm^{-1}$).

Les contres-ions présents dans le capillaire subissent également la force précédente sous l'effet du champ électrique et se déplacent en sens opposé à l'ion central. Leur déplacement entraîne des molécules de solvant qui vont exercer une force sur l'ion central. Cette force est appelée force de retard électrophorétique $\overrightarrow{F_2}$. Du fait du champ électrique, l'atmosphère ionique, initialement centrée sur l'ion central, est décentrée dans une direction opposée à celle du mouvement de l'ion. La résultante des forces attractives entre l'atmosphère ionique et l'ion central, initialement nulle, est maintenant dirigée vers l'anode. Cette force est appelée force de relaxation électrophorétique $\overrightarrow{F_3}$. L'ion subit également une force de frottement $\overrightarrow{F_4}$ (force de Stokes) due à son déplacement dans un milieu de viscosité non nulle dont l'expression est donnée dans l'Équation 8.

$$\overrightarrow{F_4} = -6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot \vec{v} \ (2)$$

Équation 8

avec η la viscosité dynamique du fluide (10^{-3} Pa.s pour l'eau à 20 °C) et r le rayon hydrodynamique de l'espèce (en m), et $\vec{v}$ le vecteur vitesse de l'ion (en $m.s^{-1}$).

Après un régime transitoire en début de séparation, un régime stationnaire s'établit dans le capillaire. D'après la seconde loi de Newton, la somme des forces s'appliquant sur l'ion central est égale au produit de sa masse et de son accélération, qui est nulle en régime stationnaire. Dans des milieux de faible force ionique, il est possible de négliger les forces de retard et de relaxation, $\overrightarrow{F_2}$ et $\overrightarrow{F_3}$, et il est donc possible d'obtenir aisément la vitesse de l'ion en régime stationnaire d'après les équations suivantes.

$$\sum \vec{F} = m \cdot \vec{a} = 0 \Leftrightarrow \overrightarrow{F_1} + \overrightarrow{F_4} = 0$$

Équation 9

$$\Leftrightarrow z \cdot e \cdot \vec{E} - 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot \vec{v} = 0 \Leftrightarrow \vec{v} = \frac{z \cdot e}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \cdot \vec{E}$$

Équation 10

avec m la masse de l'ion (en kg) , $\vec{a}$ son vecteur accélération (nul en régime stationnaire, de dimension m.s^{-2}), $\vec{v}$ son vecteur vitesse (en m.s^{-1}), z ∈ ℤ le nombre de charges de l'ion, e la charge élémentaire, η la viscosité dynamique du fluide, r le rayon hydrodynamique de l'espèce et $\vec{E}$ le champ électrique appliqué aux bornes du capillaire (V.cm^{-1})[61].

L'Équation 10 montre que la vitesse de l'ion en régime stationnaire est égale au produit d'une constante et du champ électrique. Cette constante caractéristique à l'espèce est appelée mobilité électrophorétique, et est donnée par l'équation $\mu_{ep} = \frac{v_{ep}}{E}$, avec μ_{ep} la mobilité électrophorétique de l'espèce (en m².V^{-1}.s^{-1}), et v_{ep} la composante de la vitesse de l'ion due à l'électromigration (en m.s^{-1}). Il faut cependant noter que la mobilité électrophorétique de l'espèce dépend de la viscosité du milieu. Le déplacement s'effectue dans le sens du champ électrique pour une charge positive, et dans le sens opposé pour une charge négative.

D.3.1.b. Electroosmose

Les capillaires utilisés dans les instruments de CE sont généralement en silice fondue. Lorsque le capillaire est rempli d'une solution d'électrolyte, une interface liquide-solide se forme. Cette interface peut être décrite avec un modèle « de Stern basique »[62], présenté en Figure 8.

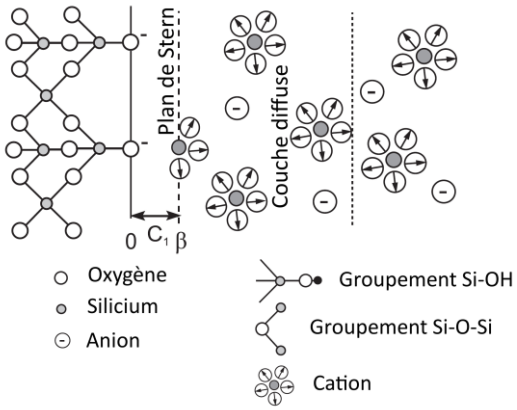

Figure 8 - Représentation schématique du modèle de Stern basique (adapté de la littérature[62])

La surface du capillaire est majoritairement recouverte de groupements siloxanes O-Si-O. Cependant, des groupements silanols Si-OH sont résiduellement présents sur la surface du capillaire. Le groupement silanol est un groupement acide faible, capable de se dissocier en groupement silanolate par libération d'un proton. Le pKa de l'équilibre SiOH ⟷SiO$^-$+ H$^+$ est compris entre 4 et 9[63]. Lorsque le capillaire est rempli d'une solution d'électrolyte, des groupements silanolates sont présents à la surface et celle-ci est donc négativement chargée. La

présence de cette charge négative en surface de la silice entraîne la formation d'une double couche ionique. La première couche, appelée couche de Stern, couche compacte ou encore couche de Helmoltz est composée majoritairement de molécules de solvant, mais elle contient également des ions qui sont spécifiquement adsorbés sur les groupement SiO^-[64,65]. Les ions de la couche compacte sont immobiles lors de l'application du champ électrique. La couche diffuse est délimitée par le plan passant par les ions solvatés les plus proches de la surface du capillaire, appelé plan de Helmoltz externe. Les contres-ions présents dans la couche diffuse sont majoritairement des cations, afin de compenser la charge de surface du capillaire[64,65]. Les ions de la couche diffuse sont mobiles et migrent dans le capillaire lors de l'application du champ électrique. La migration des ions de la couche diffuse entraîne un déplacement général du fluide dans le capillaire du fait de la viscosité. Ce phénomène est appelé électro-osmose. L'origine de ce flux de liquide appelé flux électroosmotique étant située à la paroi du capillaire, le profil de l'écoulement est plat, contrairement à un flux hydrodynamique où la condition de non-glissement impose un profil parabolique[60]. Le flux électroosmotique est dépendant du pourcentage de silanols ionisés et est donc dépendant du pH. A pH basique, la proportion de silanols ionisés est plus importante et le flux électroosmotique plus intense[63]. L'ensemble des espèces contenues dans le capillaire subissent l'influence du flux électroosmotique. Par la loi de conjugaison des vitesses, la vitesse d'un ion en solution est $v_{app} = v_{e_0} + v_{ep}$ avec v_{app} la vitesse apparente de l'ion, v_{e_0} la vitesse due au flux électroosmotique et v_{ep} la vitesse due à l'électromigration[63]. On définit, de manière analogue à la mobilité électrophorétique, une mobilité électroosmotique selon l'équation $\mu_{eo} = \frac{v_{e_0}}{E}$ avec μ_{eo} la mobilité électroosmotique (en $m^2.V^{-1}.s^{-1}$), et v_{eo} la composante de la vitesse de l'ion due à l'électroosmose (en $m.s^{-1}$). Ainsi, la mobilité apparente d'une espèce est la somme de sa mobilité électrophorétique et de sa mobilité électroosmotique, selon l'équation $\mu_{app} = \mu_{eo} + \mu_{ep}$[63]. La mobilité apparente d'une espèce est mesurée par un détecteur via l'Équation 11.

$$\mu_{app} = \frac{L_{det} L_{cap}}{tU}$$

Équation 11

avec L_{det} la longueur entre l'entrée du capillaire et le détecteur, L_{cap} la longueur totale du capillaire, t le temps de migration de l'espèce et U la tension appliquée aux bornes du capillaire. Pour une espèce neutre électriquement, $\mu_{ep} = 0$ et donc $\mu_{app} = \mu_{eo}$. La mesure de la mobilité électroosmotique, commune à tous les analytes, se fait donc en mesurant le temps de migration des espèces neutres selon l'Équation 12.

$$\mu_{eo} = \frac{L_{det\ (neutre)} L_{cap}}{t(neutre)U}$$

Équation 12

avec $L_{det}(neutre)$ la longueur jusqu'au détecteur utilisé pour mesurer la migration des espèces neutres, et $t(neutre)$ le temps de migration des espèces neutres. Une fois la mobilité électroosmotique déterminée, il est possible de mesurer la mobilité électrophorétique des autres analytes par l'Équation 13.

$$\mu_{ep} = \frac{L_{det}(analyte) L_{cap}}{t(analyte)U} - \mu_{eo}$$

Équation 13

avec $L_{det}(analyte)$ la longueur séparant l'entrée du capillaire du détecteur utilisé pour mesurer la migration des analytes, et $t(analyte)$ le temps de migration des analytes.

D.3.2. Aspects techniques

Un instrument d'électrophorèse capillaire permet l'injection de liquides dans le capillaire par application d'une pression sur le vial d'entrée. Le volume d'échantillon injecté est calculé grâce à la loi de Hagen-Poiseuille, selon l'Équation 14.

$$\Delta P = \frac{128 \eta L_{cap}}{\pi d^4} \times \frac{V_{inj}}{t_{inj}}$$

Équation 14

Avec ΔP la pression appliquée sur le vial d'entrée (Pa), η la viscosité dynamique de l'eau (10^{-3} Pa.s à 20°C), L_{cap} la longueur du capillaire (en m), d le diamètre interne du capillaire (en m), V_{inj} le volume injecté (en m^3) et t_{inj} le temps d'injection (en s). Une fois l'échantillon injecté dans le capillaire, le vial d'entrée est remplacé par un vial contenant l'électrolyte de séparation.

La tension est appliquée grâce à une électrode tubulaire de platine qui est placée autour du capillaire, à l'entrée de celui-ci. Des tensions de plusieurs dizaines de milliers de volts peuvent être appliquées en CE. Du fait du passage du courant, la température peut augmenter dans le capillaire par effet Joule. L'échauffement du capillaire peut modifier la viscosité de l'électrolyte de séparation, et *in fine*, la mobilité électroosmotique des analytes. Dans la présente thèse, les courants obtenus sont inférieurs à 50 µA et entraînent donc un échauffement faible dont l'effet est ici négligé.

Dans le cadre du couplage de la CE avec l'ICP-MS, la sortie du capillaire doit être placée à l'entrée du système d'introduction de l'ICP-MS, c'est-à-dire dans un nébuliseur. La nébulisation directe du liquide sortant de l'instrument de CE est cependant impossible, pour deux raisons. Premièrement, le débit de liquide en sortie de la CE est de l'ordre de quelques nL/min, tandis que les nébuliseurs classiquement utilisés en ICP-MS nécessitent un débit d'entrée de l'ordre de quelques µL/min. En second lieu, la sortie du capillaire doit être reliée à la terre pour assurer la fermeture du circuit électrique de la CE.

Ces deux limitations peuvent être surmontées avec l'utilisation d'un nébuliseur à flux parallèle. Un tel nébuliseur fonctionne du fait de l'ajout d'un débit de liquide additionnel. Ce liquide est appelé liquide de compensation. Le débit de liquide de compensation est de l'ordre de 10 µL/min, ce qui assure une nébulisation stable. De plus, le liquide de compensation permet la fermeture du circuit électrique de la CE car il est en contact à la fois avec la sortie du capillaire et avec une électrode de platine reliée à la terre. La nébulisation est assurée par un flux d'argon via un "bec" situé en sortie de capillaire. L'ajout du gaz de nébulisation est effectué de manière parallèle afin d'éviter les effets de succion obtenus avec des nébuliseurs concentriques. Des nébuliseurs parallèles adaptés à la CE sont commercialisés par la société Burgener Research sous l'appellation MiraMist CE.

La position du capillaire dans le nébuliseur est un paramètre affectant la sensibilité dans le cas des couplages CE-ICP-MS[66]. Si le capillaire est trop proche de la sortie du nébuliseur, le liquide de compensation ne joue pas son rôle et la nébulisation est instable. Si le capillaire est trop éloigné de la sortie du nébuliseur, les analytes sont trop dilués et la sensibilité est faible. Pour positionner efficacement le capillaire dans le corps du nébuliseur, une plateforme micrométrique développée lors de la thèse de Jérémy Petit est utilisée[67]. Le capillaire a ainsi été placé à 2 cm de la sortie du nébuliseur tout au long de cette étude. Afin d'augmenter la sensibilité et en respect des préconisations de Burgener Research, de l'éthanol est ajouté à hauteur de 10% en masse pour assurer une meilleure nébulisation.

D.3.3. Protocoles électrocinétiques de séparation

Le choix de l'électrolyte de séparation est essentiel en électrophorèse capillaire. La solution de combustible usée à caractériser au LANIE est conditionnée en solution d'acide nitrique 8 mol/L. Cette matrice est trop acide pour pouvoir effectuer directement la séparation par CE. La matrice usuellement utilisée pour les analyses par ICP-MS est l'HNO_3 à 2% massique. Des études précédentes dans le laboratoire ont montré que cette matrice n'était pas adaptée pour réaliser des séparations d'actinides et de produits de fission, du fait d'un manque de sélectivité[68]. Cela est d'autant plus le cas pour les lanthanides qui ont des comportements physico-chimiques proches les uns des autres.

L'ajout de molécules complexantes dans l'électrolyte permet de modifier la sélectivité obtenue par complexation des analytes. Dans le domaine de la séparation des actinides et des lanthanides par CE, différentes molécules ont été utilisées.

D.3.3.a. Séparation des lanthanides et des PF+AM

Premièrement, Day *et al.* ont réalisé la séparation des 14 lanthanides présents à l'état naturel en utilisant un électrolyte composé de 6 mM HIBA, 5 mM UV Cat 1 (une molécule absorbant dans l'UV) ajusté à pH 4,3 par l'acide chlorhydrique[69]. La détection était assurée par un ICP-MS haute résolution et a permis la détermination de la composition isotopique des lanthanides présents dans une cible de spallation en tantale, donc avec une isotopie non naturelle. Les incertitudes obtenues sur les compositions isotopiques dans cette étude étaient supérieures à 10%.

Les travaux de thèse d'Aurélien Pitois ont également porté sur la séparation des 14 lanthanides par CE en couplage avec un ICP-MS quadripolaire[70]. L'électrolyte était également composé d'HIBA, à une concentration de 10 mM et en association avec l'acide formique à 25 mM et avec l'acide picolinique à 0,8 mM à pH 4,7. L'application de cette séparation à un échantillon nucléaire issu du procédé PUREX a permis la détermination des concentrations des lanthanides avec des incertitudes comprises entre 1 et 10 % pour la majorité des analytes[71].

Au CEA Saclay/LANIE, la thèse et les travaux de Laurent Vio ont été focalisés sur la séparation des lanthanides par isotachophorèse (ITP), une technique électrophorétique proche de l'électrophorèse qui ne sera pas décrite ici[72–74]. Une comparaison de la sélectivité obtenue avec l'HIBA et l'HMBA a été réalisée. Il a été montré que l'utilisation d'HMBA était adaptée à la séparation des lanthanides légers, tandis que l'HIBA donnait lieu à une sélectivité accrue pour les lanthanides lourds. La séparation de Nd, Sm, Eu et Gd par ITP a été transposée sur un microsystème analytique couplé à un MC-ICP-MS nucléarisé pour des mesures isotopiques[73]. La précision atteinte était comprise entre le pour mille et le pourcent, en fonction du rapport isotopique mesuré. Ainsi, ces travaux ont montré que le remplacement de la seconde étape du protocole en vigueur au LANIE – la séparation des PF+AM par HPIC – était remplaçable par une technique électrocinétique de séparation.

D.3.3.b. Séparation des actinides et de la fraction PF+AM

Pour séparer les actinides et la fraction produits de fission et actinides mineurs par CE, l'HIBA et l'HMBA ne sont pas utilisés dans la littérature. La première étude portant sur l'utilisation de la CE pour des échantillons contenant des actinides a été réalisée par Kuczewski *et al.* en 2003[75]. Pour des applications environnementales, la spéciation du plutonium et du neptunium a été étudiée grâce à la CE. L'électrolyte employé contient un agent complexant carboxylate, mais plus simple que l'HIBA ou l'HMBA ; il s'agit de l'acide acétique. La séparation des différents états d'oxydation du plutonium a été mise en œuvre à pH 2,4, c'est-à-

dire le pH obtenu pour de l'acide acétique à 1 mol.L^{-1} sans ajustement de pH. Afin de mener à bien leur étude, Kuczewski *et al.* ont tout d'abord réalisé des séparations avec des éléments simulant les différents états d'oxydation du Pu. Une séparation La(III), Th(IV), Np(V) et U(VI) est obtenue avec l'électrolyte d'acide acétique 1 mol.L^{-1} à pH 2,4. La séparation a été répétée en utilisant le plutonium comme échantillon. Une séparation des quatre états d'oxydation est obtenue, avec l'ordre de migration suivant : Pu(III)<Pu(VI)<Pu(V)<Pu(IV). Cet ordre de migration a été interprété par le calcul des espèces majoritaires en solution.

Des travaux consécutifs à cette étude ont été menés par Bürger *et al.* et récemment par Willberger *et al.*[76–78]. Ce dernier a notamment déterminé les constantes de complexation d'actinides – Am(III), Th(IV), Np(V) et U(VI) – avec les ions acétate, et a étudié la mobilité de Th(IV), Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI), Np(IV), Np(V), Np(VI) et U(VI) dans de l'acide acétique à 1 mol.L^{-1}. Dans ce milieu, les auteurs ont montré que l'ordre de migration An(III)<An(VI)<An(V)<An(IV) était valable pour l'U, le Np et le Pu dans l'acide acétique à 1 mol/L.

Au CEA Saclay/LANIE, les travaux de thèse de Benoît Martelat se sont appuyés sur l'étude de Kuczewski *et al.* pour réaliser la séparation de la fraction PF+AM, de la fraction de Pu et de la fraction d'U dans des combustibles nucléaires usés[68,75]. La séparation a été réalisée à pH 3 afin d'éviter l'hydrolyse des actinides qui commence à des pH supérieurs. Ce pH est cependant le plus élevé possible, afin de disposer d'une quantité d'acétate suffisante pour réaliser la séparation. (pKa AcOH/AcO^{-}=4,76). La valeur de pH 3 est ainsi un compromis entre l'hydrolyse des actinides et la valeur du rapport $\frac{AcOH}{AcO^{-}}$. La séparation a été optimisée avec des échantillons synthétiques contenant La(III), Lu(III), Th(IV) et U(VI) comme éléments simulants – La(III) et Lu(III) simulaient la fraction PF+AM, et Th(IV) simulait le Pu(IV). Une concentration de 200 mmol/L en acide acétique à un pH de 3 a ainsi été choisie pour la suite de cette étude. Lors de l'utilisation de cet électrolyte pour séparer les différents états d'oxydation du plutonium, il a été montré d'une part que Th(IV) n'était pas un simulant adapté pour le Pu(IV), et d'autre part que le Pu(VI) était l'état d'oxydation le plus adapté pour réaliser la séparation du fait de l'ordre de migration obtenu : Am(III)<Pu(VI)<U(VI). L'oxydation du Pu en Pu(VI) a été réalisée par l'acide perchlorique, en "fumant" l'échantillon de combustible par l'acide perchlorique 1 mol/L sur une plaque chauffante située en boîte à gants. L'analyse isotopique des fractions d'U et de Pu a été réalisée avec cet électrolyte en couplant la CE avec un MC-ICP-MS. La détermination de la composition isotopique de l'U et du Pu présents dans un combustible MOX usé a ainsi été réalisée, avec des incertitudes de l'ordre du pour-mille[68]. Ces travaux ont ainsi montré qu'il était possible de remplacer l'étape de chromatographie gravitationnelle sur résine AG1-X4 pour la séparation des fractions PF+AM, d'U et de Pu, qui constitue la première étape du protocole actuellement en vigueur au laboratoire.

E. Conclusion

Les travaux de thèse de Laurent Vio et de Benoît Martelat démontrent la capacité des techniques électrocinétiques de séparation pour réaliser la détermination des compositions isotopiques des combustibles tout en réduisant significativement les quantités d'échantillons nécessaires et les volumes d'effluents générés[68,74]. La première et la seconde étape du protocole de séparation en vigueur au LANIE sont ainsi remplaçables par des techniques électrocinétiques de séparation.

Afin de permettre l'utilisation de ces techniques en routine au laboratoire, le développement d'un microsystème à deux dimensions de séparation a été envisagé au CEA Saclay/LANIE. La première étape de séparation U/Pu/PF+AM serait réalisée par CE avec un électrolyte d'acide acétique, tandis que la seconde étape de séparation des PF+AM serait menée par isotachophorèse, sur la fraction produits de fission et actinides mineurs obtenue à la première étape. Un tel microsystème, couplé en ligne avec un MC-ICP-MS, permettrait la détermination des compositions isotopiques et élémentaires des échantillons de combustible nucléaire usé en minimisant le volume d'effluents, la dose reçue par l'opérateur et la quantité d'échantillon nécessaire.

Cependant, la mise en œuvre d'un tel microsystème à deux dimensions se heurte à plusieurs verrous. Le premier est la compatibilité chimique des électrolytes des deux étapes de séparation. En effet, l'étape d'ITP est réalisée à pH 4,5 avec un électrolyte d'HMBA et d'acide acétique tandis que l'étape de CE est réalisée à pH 3 avec un électrolyte d'acide acétique seul. Le second verrou est la gestion des fluides et du temps. La réalisation d'un microsystème à deux dimensions nécessite en effet un minutage précis et une gestion reproductible de nanovolumes de liquide, ce qui poserait de nombreuses difficultés techniques. Ces deux verrous sont liés au caractère bidimensionnel de la séparation.

Pour surmonter ces difficultés, il serait nécessaire de disposer d'une méthode de séparation unique de l'ensemble des composants du combustible, utilisant une méthode électrocinétique de séparation. La littérature ne comporte, *a priori*, aucune étude sur une méthode électrocinétique de séparation simultanée des lanthanides et des actinides. Pour réaliser une telle séparation, la composition de l'électrolyte et de l'agent complexant utilisé dans celui-ci doit être optimisée. L'acide acétique n'apparaît pas comme un candidat idéal pour réaliser cette séparation, étant donné l'absence de sélectivité observée pour les lanthanides et les actinides à l'état d'oxydation +III. En revanche, les acides alphahydroxycarboxyliques (HIBA et HMBA) sont des candidats potentiels pour réaliser de telles séparations, du fait de la sélectivité précédemment observée pour les Ln(III) par Day *et al*, Pitois *et al* et Vio *et al*[69–72]. La sélectivité entre l'U, le Pu sous ses différents états d'oxydation et les actinides mineurs reste

cependant à démontrer dans le cas des méthodes électrocinétiques de séparation. La démonstration de cette sélectivité constitue un des objectifs de cette thèse.

L'objectif du chapitre suivant est la recherche d'un électrolyte permettant la séparation simultanée des éléments d'un échantillon simulant le combustible nucléaire usé. La sélectivité des électrolytes sera étudiée afin de valider ou d'exclure leur utilisation dans le cadre des séparations électrocinétiques des constituants du combustible nucléaire usé.

Références

[1] Collectif., *Monographies CEA: La neutronique*, (Le Moniteur, 2013).

[2] Cameron I. R., *Nuclear Fission Reactors*, (Plenum Press, 1982).

[3] Boiron P., Réacteurs ordinaires à eau sous pression, *Techniques de l'ingénieur*, **BN3100 V1** (2008).

[4] Collectif., *Monographies CEA: Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, (Le Moniteur, 2008).

[5] Collectif., *Monographies CEA: Les combustibles nucléaires*, (Le Moniteur, 2008).

[6] *Table of radionuclides. Vol. 3: A=3 to 244*, (BIPM, 2006).

[7] Isnard H. *et al.*, Comparison of thermal ionization mass spectrometry and Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for cesium isotope ratio measurements, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **64**(11–12), 1280–1286 (2009).

[8] Granet M. *et al.*, Cs–Ba separation using N2O 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, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **63**(11), 1309–1314 (2008).

[9] Cotton S., *Lanthanide and Actinide Chemistry*, (John Wiley & Sons, Ltd, 2006).

[10] Morss L. R. *et al.*, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, (Springer Netherlands, 2006).

[11] *Table of radionuclides. Vol. 5: A=22 to 244*, (BIPM, 2010).

[12] Greneche D., Cycle du combustible au thorium, *Techniques de l'ingénieur*, **BN 3563 V1** (2013).

[13] Meija J. *et al.*, Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, **88**(3), 265–291 (2016).

[14] *Nuclear and Radiochemistry: Fundamentals and Applications*, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013).

[15] Cleveland J. M., *The chemistry of plutonium*, (American Nuclear Society, 1979).

[16] *Table of radionuclides. Vol. 6: A=22 to 242*, (BIPM, 2011).

[17] Greneche D., Cycle du combustible nucléaire : généralités et amont du cycle, *Techniques de l'ingénieur*, **BN 3560 V2** (2016).

[18] Guérin Y., Henckes J., Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium, *Techniques de l'ingénieur*, **BN 3620 V2** (2013).

[19] Anonyme., Rapport de synthèse : Inventaire national des matières et déchets radioactifs, *Rapport de l'ANDRA*, (2018).

[20] Greneche D., Cycle du combustible nucléaire : aval du cycle et questions génériques, *Techniques de l'ingénieur*, **BN 3564 V1** (2016).

[21] Collectif., *Monographies CEA: Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium*, (Le Moniteur, 2014).

[22] Crozet M., Rivier C., Monte Carlo simulation for the evaluation of measurement uncertainty of spent fuel analytical results, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **302**(1), 103–115 (2014).

[23] Paucot H., Potin-Gauthier M., ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse, *Techniques de l'ingénieur*, **P 2720 V3** (2010).

[24] Bouchoux G., Sablier M., Spectrométrie de masse - Principe et appareillage, *Techniques de l'ingénieur*, **P2645 V1** (2005).

[25] Chartier F. *et al.*, Analyses isotopiques par spectrométrie de masse - Méthodes et applications, *Techniques de l'ingénieur*, **P 3740 V2** (2014).

[26] Wieser M. E., Schwieters J. B., The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements, *International Journal of Mass Spectrometry*, **242**(2–3), 97–115 (2005).

[27] Jakubowski N. *et al.*, Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry : Part I. Tutorial: Fundamentals and instrumentation, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **26**(4), 693 (2011).

[28] Hughes A. L., Rojansky V., On the Analysis of Electronic Velocities by Electrostatic Means, *Physical Review*, **34**(2), 284–290 (1929).

[29] Trinquier A. *et al.*, 1012 Ohms Amplifiers for High Precision Isotope Ratio Measurements of Small Sample Sizes, *ThermoFisher Technical Note 30249*, (2013).

[30] Maréchal C. N. *et al.*, Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry, *Chemical Geology*, **156**(1–4), 251–273 (1999).

[31] *Sector Field Mass Spectrometry for Elemental and Isotopic Analysis:*, (Royal Society of Chemistry, 2014).

[32] Aggarwal S. K., Thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) in nuclear science and technology – a review, *Analytical Methods*, **8**(5), 942–957 (2016).

[33] Esat T. M., Charge collection thermal ion mass spectrometry of thorium, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **148**(3), 159–170 (1995).

[34] Heumann K. G., Isotope dilution mass spectrometry (IDMS) of the elements, *Mass Spectrometry Reviews*, **11**, 41–67 (1992).

[35] *Compendium of analytical nomenclature: definitive rules 1997*, (Blackwell Science, 1998).

[36] Poitrasson F., Freydier R., Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS, *Chemical Geology*, **222**(1–2), 132–147 (2005).

[37] Jiang S. J. *et al.*, Alleviation of overlap interferences for determination of potassium isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, **60**(11), 1217–1221 (1988).

[38] Kehm K. *et al.*, High precision iron isotope measurements of meteoritic material by cold plasma ICP-MS, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**(15), 2879–2891 (2003).

[39] Tanner S. D. *et al.*, Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **57**(9), 1361–1452 (2002).

[40] Gourgiotis A. *et al.*, Simultaneous uranium/plutonium separation and direct isotope ratio measurements by using CO2 as the gas in a collision/reaction cell based MC-ICPMS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **25**(12), 1939 (2010).

[41] Tanner S. D. *et al.*, Chemical Resolution of Pu + from U + and Am + Using a Band-Pass Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, *Analytical Chemistry*, **76**(11), 3042–3048 (2004).

[42] Chartier F. *et al.*, 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' journal of analytical chemistry*, **364**(4), 320–327 (1999).

[43] Horwitz E. P. *et al.*, Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the

characterization of high-level nuclear waste solutions, *Analytica Chimica Acta*, **310**(1), 63–78 (1995).

[44] Isnard H. *et al.*, Investigations for determination of Gd and Sm isotopic compositions in spent nuclear fuels samples by MC ICPMS, *International Journal of Mass Spectrometry*, **246**(1–3), 66–73 (2005).

[45] Apostolidis C. *et al.*, Development and Validation of a Simple, Rapid and Robust Method for the Chemical Separation of Uranium and Plutonium, *Radiochimica Acta*, **83**(1) (1998).

[46] Kim C. S. *et al.*, Simultaneous analysis of 237Np and Pu isotopes in environmental samples by ICP-SF-MS coupled with automated sequential injection system, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **19**(6), 743 (2004).

[47] Choppin G. R., Silva R. J., Separation of the lanthanides by ion exchange with alpha-hydroxy isobutyric acid, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **3**(2), 153–154 (1956).

[48] Röllin S. *et al.*, Determination of lanthanides and actinides in uranium materials by high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection, *Journal of Chromatography A*, **739**(1–2), 139–149 (1996).

[49] Gourgiotis A. *et al.*, Bk and Cf chromatographic separation and 249Bk/248Cm and 249Cf/248Cm elemental ratios determination by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry, *Talanta*, **106**, 39–44 (2013).

[50] Alonso J. I. G. *et al.*, Determination of fission products and actinides in spent nuclear fuels by isotope dilution ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **10**(5), 381 (1995).

[51] Moreno J. M. B. *et al.*, Characterization of spent nuclear fuels by ion chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **11**(10), 929–935 (1996).

[52] Reboul S. *et al.*, Sequential separation of actinides by ion chromatography coupled with on-line scintillation detection, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **374**(6), 1096–1100 (2002).

[53] Roach B. D. *et al.*, Integration of a hyphenated HPIC-ICPMS protocol for the measurement of transplutonium isotopic mass distributions for 252Cf campaigns at Oak Ridge National Laboratory, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **318**(1), 407–413 (2018).

[54] Horwitz E. P. *et al.*, Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography, *Analytica Chimica Acta*, **281**(2), 361–372 (1993).

[55] Pilviö R., Bickel M., Actinoid separations by extraction chromatography, *Applied Radiation and Isotopes*, **53**(1–2), 273–277 (2000).

[56] Lee Y. K. *et al.*, Sequential Isotopic Determination of Strontium, Thorium, Plutonium, Uranium, and Americium in Bioassay Samples, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **243**(2), 525–533 (2000).

[57] Metzger S. C. *et al.*, Automated Separation of Uranium and Plutonium from Environmental Swipe Samples for Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, **90**(15), 9441–9448 (2018).

[58] Fenske E. K. *et al.*, Rapid measurements of 235U fission product isotope ratios using an online, high-pressure ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry protocol with comparison to isotopic depletion models, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **320**(1), 153–163 (2019).

[59] Goutelard F. *et al.*, Optimization conditions for the separation of rare earth elements, americium, curium and cesium with HPLC technique, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **282**(2), 669–675 (2009).

[60] Taverna M. *et al.*, Électrophorèse capillaire - Principe, *Techniques de l'ingénieur*, **P 3365 V1**

[61] Mahenc J., Sanchez V., Électrophorèse, *Techniques de l'ingénieur*, **P 1815 V1** (1980).

[62] Leroy P. *et al.*, Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of amorphous silica nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, **410**, 81–93 (2013).

[63] Kuhn R., Hoffstetter-Kuhn S., *Capillary Electrophoresis: Principles and Practice*, (Springer Berlin Heidelberg, 1993).

[64] Delgado A. V. *et al.*, Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, **77**(10), 1753–1805 (2005).

[65] Lyklema J., Nomenclature, symbols, definitions and measurements for electrified interfaces in aqueous dispersions of solids (Recommendations 1991), *Pure and Applied Chemistry*, **63**(6), 895–906 (1991).

[66] Petit J. *et al.*, 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, *Journal of Chromatography A*, **1216**(18), 4113–4120 (2009).

[67] Petit J., Apports des techniques analytiques couplées à la connaissance de la spéciation de l'uranium en conditions naturelles, *Thèse de l'Ecole Centrale Paris*, (2009).

[68] Martelat B., 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, *Thèse de l'université Pierre et Marie Curie*, (2017).

[69] Day J. A. *et al.*, 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, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **15**(10), 1343–1348 (2000).

[70] Pitois A., Contribution au développement de nouvelles méthodes analytiques par le couplage entre l'électrophorèse capillaire et la spectrométrie de masse (ICP-MS et ESI-MS). Applications dans les domaines nucléaires et biologiques., *Thèse de l'université Louis Pasteur Strasbourg I*, (2006).

[71] Pitois A. *et al.*, Determination of fission products in nuclear samples by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS), *International Journal of Mass Spectrometry*, **270**(3), 118–126 (2008).

[72] Vio L. *et al.*, Separation and analysis of lanthanides by isotachophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta*, **99**, 586–593 (2012).

[73] Vio L. *et al.*, Coupling between chip based isotachophoresis and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry for separation and measurement of lanthanides, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **27**(5), 850 (2012).

[74] Vio L., Développement d'une plateforme analytique jetable basée sur l'isotachophorèse pour la séparation et la caractérisation isotopique des lanthanides, *Thèse de l'université Claude Bernard Lyon I*, (2010).

[75] Kuczewski B. *et al.*, Separation of Plutonium and Neptunium Species by Capillary Electrophoresis−Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry and Application to Natural Groundwater Samples, *Analytical Chemistry*, **75**(24), 6769–6774 (2003).

[76] Bürger S. *et al.*, Speciation of the oxidation states of plutonium in aqueous solutions by UV/Vis spectroscopy, CE-ICP-MS and CE-RIMS, *Radiochimica Acta*, **95**(8) (2007).

[77] Willberger C. *et al.*, Investigation of the Electrophoretic Mobility of the Actinides Th, U, Np, Pu, and Am in Different Oxidation States, *Analytical Chemistry*, **91**(18), 11537–11543 (2019).

[78] Willberger C. *et al.*, Determination of the Stability Constants of the Acetate Complexes of the Actinides Am(III), Th(IV), Np(V), and U(VI) Using Capillary Electrophoresis-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Inorganic Chemistry*, **58**(8), 4851–4858 (2019).

Chapitre 2

Développement d'une méthode de séparation en une seule étape des constituants d'un échantillon synthétique par couplage CE-ICP-MS

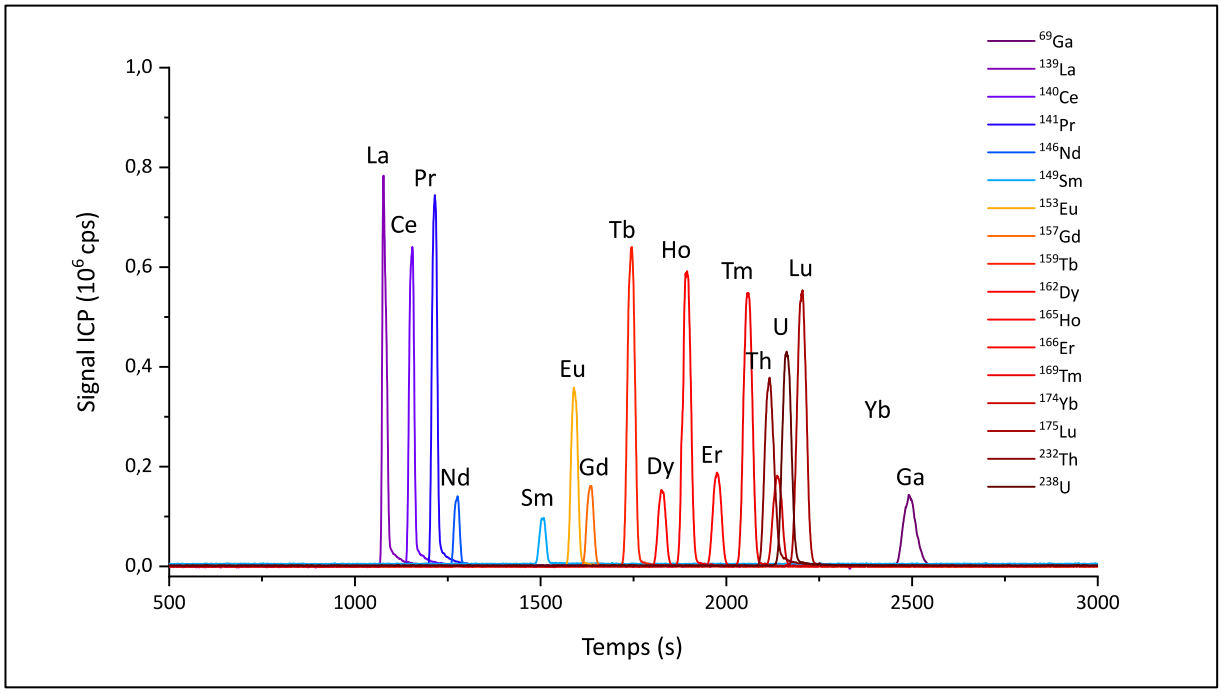

Table des matières

A. Introduction 74

B. Rappels de chimie de coordination 75

C. Matériel et méthodes 77

C.1. Préparation et composition de l'échantillon synthétique 77

C.2. Préparation des électrolytes de séparation 78

C.3. Electrophorèse capillaire et couplage avec l'ICP-MS 78

D. Développement d'une méthode de mesure de la mobilité électroosmotique par ICP-MS 84

D.1. Préparation du complexe Ga(NOTA) 86

D.2.Détermination des mobilités apparentes du complexe Ga(NOTA) 87

E. Séparation des éléments de l'échantillon synthétique par les α-HCA .. 89

E.1. Critères de choix 90

E.2. Etude de la capacité de l'HIBA à réaliser la séparation des éléments de ..... l'échantillon synthétique 91

E.3.Etude de la capacité de l'HMBA à réaliser la séparation des éléments de ..... l'échantillon synthétique 95

E.4.Conclusion sur l'utilisation des α-HCA pour séparer les éléments constituant..... l'échantillon synthétique 99

F. Conclusion 100

A. Introduction

L'objet de ce chapitre est le développement d'une méthode de séparation des éléments présents dans un échantillon de combustible nucléaire usé. Pour rappel, ces éléments sont l'uranium, le plutonium, l'américium, le curium, de nombreux produits de fission et parmi eux, notamment des lanthanides. Le travail présenté dans ce chapitre a consisté à développer et optimiser la méthode de séparation de ces éléments à l'aide d'un échantillon synthétique, manipulable en dehors de la boîte à gants. Travailler en dehors de la boîte à gants a notamment permis l'utilisation d'un appareil d'électrophorèse commercial, simple d'utilisation. Les règles de radioprotection en place au LANIE imposent un travail en BàG pour les échantillons contenant du plutonium, de l'américium et du curium. Un échantillon synthétique, dont la composition exclut ces éléments, a donc été préparé pour se rapprocher de la composition d'un combustible nucléaire usé. L'ajout des lanthanides a permis l'étude du comportement des produits de fission appartenant à cette famille. Le comportement de l'uranium a également pu être étudié directement. Le thorium (IV) a été utilisé en tant qu'analogue du plutonium (IV). Les lanthanides (III) étant des analogues des actinides (III)[1], le comportement de l'américium et du curium a été approché par celui des lanthanides. En résumé, l'échantillon synthétique contient les 14 lanthanides présents à l'état naturel, de l'uranium et du thorium.

L'objectif de ce chapitre est d'optimiser la séparation de ces éléments avec les acides alphahydroxycarboxyliques, ou α-HCA (de l'anglais *alphahydroxycarboxylic acids*). L'acide alphahydroxyisobutyrique (HIBA, présenté en Figure 9) et l'acide alphahydroxyméthylbutyrique (HMBA, présenté en Figure 9) ont été étudiés comme électrolytes de séparation dans ce chapitre. L'optimisation a été réalisée en étudiant les mobilités électrophorétiques des analytes avec des électrolytes d'α-HCA. La mesure de la mobilité électroosmotique a donc été un objectif intermédiaire, nécessaire à la détermination précise de la mobilité électrophorétique des analytes.

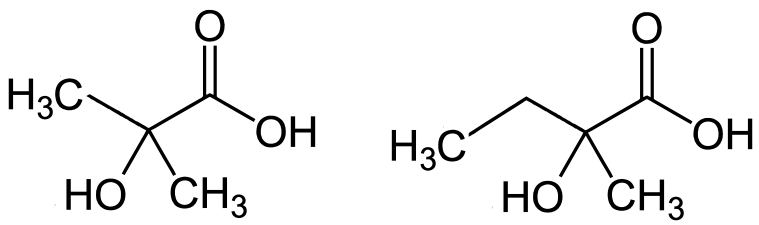

Figure 9 - Formules semi-développées de l'HIBA (à gauche) et de l'HMBA (à droite)

Le chapitre est introduit par des rappels sur la chimie de coordination des éléments composant l'échantillon synthétique avec les α-HCA. Une présentation des instruments utilisés

dans ce chapitre est ensuite donnée, et est suivie d'une présentation de la méthodologie associée à la détermination de la mobilité électroosmotique. Une comparaison des résultats obtenus avec les électrolytes contenant des α-HCA et le choix des conditions de séparation sont finalement présentés.

B. Rappels de chimie de coordination

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, en solution nitrique diluée, les lanthanides sont présents sous la forme Ln^{3+}, tandis que l'uranium est sous la forme UO_2^{2+} et le thorium sous la forme Th^{4+}. Ces éléments sont des bases dures au sens de Pearson, et ont tendance à complexer avec les acides durs[1]. Parmi eux, les molécules comportant des groupements carboxylates ont montré une forte affinité pour les lanthanides et les actinides.

La description de la complexation d'un élément peut se faire par l'écriture des équilibres chimiques successifs, ayant chacun une constante de réaction, comme présenté dans les équations suivantes. Par souci de clarté, les charges électriques sont omises dans ces équilibres.

$$M + L \rightleftarrows ML \qquad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} = K_1$$

Équation 15

$$M + 2\,L \rightleftarrows ML_2 \qquad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K_1 \cdot K_2$$

Équation 16

$$M + 3\,L \rightleftarrows ML_3 \qquad \beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

Équation 17

$$M + n\,L \rightleftarrows ML_n \qquad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \prod_{i=1}^{n} K_i$$

Équation 18

Avec M le métal considéré, L le ligand déprotoné, β_i les constantes de formation globales des complexes, et K_i les constantes successives de formation des complexes, relatives à l'équilibre suivant :

$$ML_{i-1} + L \rightleftarrows ML_i$$

Équation 19

Plus ces constantes de complexation sont élevées, plus la complexation entre le métal et le ligand est favorable du point de vue de la thermodynamique. La complexation dépend

également du pH. Dans le cas d'un monoacide faible, l'équilibre de la réaction acido-basique est présenté dans l'Équation 20.

$$HL \rightleftarrows L + H \qquad\qquad K = \frac{[H][L]}{[HL]} = K_a$$

Équation 20

Avec HL le ligand protoné, L le ligand déprotoné, H le proton, et K_a la constante d'acidité du ligand.

Les constantes de complexation des éléments d'intérêt de l'échantillon synthétique sont disponibles pour trois agents complexants couramment utilisés pour les séparations des éléments dans les échantillons de combustible nucléaire usé, à savoir l'acide acétique, l'HMBA et l'HIBA[2].

L'acide acétique est un complexant dit faible, du fait de la valeur de ses constantes de complexation. En effet, il possède un seul groupement liant, le groupement carboxylate. L'ajout d'une fonction complexante sur le carbone en α de l'acide carboxylique augmente le pouvoir complexant des molécules. De ce fait, pour un même métal les constantes de complexation obtenues avec l'HIBA et l'HMBA, possédant un groupement hydroxyle ainsi qu'un groupement carboxylate, sont plus élevées que celles obtenues avec l'acide acétique.

La sélectivité des ligands peut être présupposée à l'aide des constantes de complexation, si les analytes présentent des propriétés physico-chimiques similaires. Pour l'acide acétique, les constantes de complexation entre le néodyme et le gadolinium ne sont pas significativement différentes. La séparation des lanthanides devrait donc être difficile en utilisant cet agent complexant. Des études précédentes ont effectivement montré une co-migration des lanthanides avec des électrolytes d'acide acétique[3,4]. Un comportement opposé devrait être observé pour l'HIBA et l'HMBA, qui présentent des constantes de complexation différentes pour le néodyme et le gadolinium[2]. La sélectivité entre l'uranium (VI) et le thorium (IV) est plus difficile à prévoir, ces analytes ayant des propriétés physico-chimiques différentes.

L'aspect cinétique de la complexation est également à considérer. Sonke et Salters ont établi un cadre théorique pour modéliser les expériences d'électrophorèse capillaire mettant en jeu des agents complexants[5]. Ces auteurs font la distinction entre deux cas limites, où les complexes sont cinétiquement stables ou labiles. Ces auteurs définissent la demi-vie d'un complexe en solution en fonction de la constante de complexation entre le métal et le ligand, et en fonction de la constante d'échange de l'eau avec le métal. Plus la demi-vie est élevée, plus le complexe est considéré comme stable cinétiquement[5].

Pour les complexes de demi-vie inférieure à 1 ms, le complexe est labile et un seul pic électrophorétique est obtenu pour les différentes stœchiométries métal-ligand. La mobilité électrophorétique de ce pic est la moyenne des mobilités électrophorétiques des stœchiométries pondérée par leur abondance. Dans ce cas, il est nécessaire que l'électrolyte de séparation contienne du ligand pour assurer que l'équilibre soit maintenu[5]. Pour les complexes de demi-vie supérieure à 1000 s, le complexe est considéré comme stable, et des pics distincts sont obtenus pour les différentes stœchiométries des complexes[5]. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire que l'électrolyte de séparation contienne du ligand. Enfin, pour les complexes ayant une demi-vie comprise entre 1 ms et 1000 s, les auteurs précisent qu'un déséquilibre est potentiellement présent[5]. Ce cas est à éviter, car des pics déformés ou même des doubles pics peuvent se former, compliquant l'interprétation des données. Les acides carboxyliques simples comme l'acide acétique ou les α-HCA forment des complexes labiles avec les métaux considérés dans cette étude. L'électrolyte de séparation doit donc contenir l'agent complexant afin que l'équilibre soit atteint pendant l'intégralité de la séparation.

La capacité des α-HCA à réaliser des séparations de lanthanides est connue, que ce soit en chromatographie, isotachophorèse capillaire (ITP), ou en électrophorèse capillaire[6–10]. Dans le cas de l'ITP et de la CE, le pH de travail était supérieur à 4, et les électrolytes étaient mixtes, c'est-à-dire qu'ils contenaient plusieurs agents complexants[7–9]. Dans la présente thèse, la séparation des composants de l'échantillon synthétique sera étudiée avec des électrolytes contenant uniquement des α-HCA, et à un pH de 3, nécessaire pour limiter l'hydrolyse des actinides du combustible nucléaire usé[11]. Cette étude a été réalisée dans un premier temps en réalisant un couplage entre un appareil de CE commercial et un ICP-MS quadripolaire. Le montage expérimental et les méthodes utilisées pour réaliser cette étude sont détaillés dans la partie suivante.

C. Matériel et méthodes

C.1. Préparation et composition de l'échantillon synthétique

L'échantillon est un mélange de 14 lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), d'uranium et de thorium à une concentration de 1 ppm en solution dans l'électrolyte de séparation dont la composition est décrite dans la partie suivante. Des solutions individuelles de lanthanides, d'uranium et de thorium en milieu aqueux ont été préparées en mettant à sec des solutions mono-élémentaires de chaque analyte à 1000 ppm en milieu nitrique 2% (SPEX Certiprep, France). Le résidu sec a été repris dans un volume approprié d'eau ultra pure (18,2 MΩ.cm) pour obtenir des solutions à 1000 ppm en milieu aqueux.

L'échantillon est préparé par dilutions successives de ces solutions dans l'électrolyte de séparation jusqu'à atteindre la concentration de 1 ppm pour chacun des analytes. Pour déterminer la mobilité électroosmotique, des molécules électriquement neutres sont ajoutées à

l'échantillon. Ces molécules sont de l'uracile, une molécule absorbant dans l'UV, ajoutée à une concentration de 10^{-4} mol.L^{-1}, et une molécule neutre, le complexe de l'acide N-N'-N''-N'''-triazacyclononane triacétique (NOTA) et du gallium, dont la structure sera présentée en partie D., ajoutée à une concentration de 1 ppm.

C.2. Préparation des électrolytes de séparation

La préparation des électrolytes à une concentration fixée en agent complexant a été effectuée par pesée. Une quantité d'HIBA ou d'HMBA a été pesée, et de l'eau ultra-pure a été ajoutée jusqu'à obtenir la concentration désirée.

Le pH a été ajusté par ajout d'ammoniaque ultra-pure (20-22% en masse, Plasma-Pure). Au vu de la forte concentration en ammoniaque et des faibles volumes ajoutés, l'effet de dilution dû à l'ajout d'NH_4OH a été négligé dans cette étude. Le pH a été mesuré avec un pH mètre équipé d'une électrode de verre et d'une électrode de référence Ag/AgCl. Le pH-mètre était étalonné quotidiennement avec des solutions de référence à pH 2, 4.01, 7 et 9. L'ajustement de pH était effectué à une valeur de 3,00 ± 0,01.

C.3. Electrophorèse capillaire et couplage avec l'ICP-MS

L'instrument utilisé est un Agilent Technologies 7100 CE. Cet instrument permet de réaliser le conditionnement, le rinçage, l'injection de l'échantillon et la séparation selon des méthodes définies par l'utilisateur dans une suite logicielle. Cet instrument est automatisé, et a permis la réalisation de séquences de séparation, tout en permettant une diminution des opérations effectuées par l'utilisateur, et une diminution des erreurs associées. Les différentes parties de l'instrument et les différentes étapes de la séparation sont décrites dans les sous-parties suivantes.

C.3.1. Le capillaire

Le capillaire est le cœur de l'instrument de CE. Les capillaires utilisés dans cette étude sont des capillaires en silice fondue non revêtus. Ces capillaires ont un diamètre externe de 360 µm, et sont recouverts d'un film de polyimide pour les rendre moins cassants. Tout au long de cette étude, le diamètre interne des capillaires a été fixé à 50 µm, pour limiter les volumes d'échantillons injectés et l'intensité du courant pendant la séparation. La longueur des capillaires utilisés dans cette étude est d'un mètre au minimum, du fait des contraintes dues au couplage avec l'ICP-MS. Afin de diminuer les temps de séparation, les capillaires utilisés ont une longueur proche de cette longueur minimale.

C.3.2. Préconditionnement du capillaire

Avant leur première utilisation, les capillaires ont été préconditionnés afin de s'assurer que la chimie de surface des capillaires soit identique d'une session analytique à une autre[12,13]. Ce préconditionnement est effectué en faisant circuler des solutions dans le capillaire avant sa

première utilisation. Un carrousel permet la sélection d'un vial et son placement à l'entrée du capillaire. Une pression est appliquée via un système pneumatique sur le vial d'entrée. Le système propose deux modes d'application de la pression. Le premier est un mode précis, avec une valeur de pression comprise entre 0 et 100 mbar. Une dépression comprise entre les mêmes valeurs peut également être appliquée. Le second mode est un mode grossier, permettant l'application d'une pression de 1 bar, et est utile pour la réalisation du conditionnement et des phases de rinçages.

Les capillaires neufs ont été conditionnés pendant vingt minutes avec une solution de soude à 0,1 mol.L^{-1}, pendant vingt minutes avec une solution d'acide nitrique à 2% en masse, puis pendant vingt minutes avec de l'eau ultra-pure. Tous ces conditionnements ont été réalisés avec une pression de 1 bar sur le vial d'entrée.

C.3.3. Rinçage du capillaire

Avant chaque séparation, les capillaires ont été rincés puis remplis par l'électrolyte de séparation. Le rinçage a été effectué avec une solution de soude à 0,1 mol.L^{-1}, avec de l'eau ultra-pure puis avec l'électrolyte de séparation pendant 6 minutes et à une pression de 1 bar pour chaque. Ces rinçages ont permis de ne pas observer de phénomènes de contamination croisée et également d'avoir une chimie reproductible à la surface de la silice[12].

C.3.4. Injection de l'échantillon

L'injection hydrodynamique de l'échantillon a été réalisée en appliquant une pression sur le vial d'échantillon, situé à l'entrée du capillaire, pendant un temps fixé. L'équation de Hagen-Poiseuille a été utilisée pour calculer la pression et le temps d'injection nécessaires pour injecter un volume d'échantillon égal à 1% du volume du capillaire (soit environ 20 nL pour un capillaire de 50 µm de diamètre interne et de 1m de longueur). Pour un capillaire de section circulaire, l'équation de Hagen-Poiseuille est présentée dans l'Équation 21.

$$\Delta P = \frac{128\,\eta\,L_{cap}}{\pi\,d^4} \cdot \frac{V_{inj}}{t_{inj}}$$

Équation 21

Avec ΔP la pression appliquée sur le vial d'échantillon (en Pa), η la viscosité dynamique de l'électrolyte (en Pa.s), L_{cap} la longueur du capillaire (en m), d le diamètre interne du capillaire (en m), V_{inj} le volume d'échantillon injecté (en m^3), et t_{inj} le temps d'injection (en s).

Le volume d'échantillon a été limité à 1% afin d'éviter les effets de surcharge d'échantillon, qui détériorent la séparation lorsque le volume d'échantillon injecté est trop important.

C.3.5. Séparation

Immédiatement avant le début de la séparation, un vial contenant l'électrolyte de séparation est placé à l'entrée du capillaire. La séparation débute lorsqu'une haute tension est appliquée sur une électrode tubulaire en platine, entourant l'entrée du capillaire. La tension appliquée est comprise entre +20 et +25 kV. Une électrode de platine reliée à la terre est située dans l'interface de couplage avec l'ICP-MS, qui sera présentée ultérieurement. L'électrode située à l'entrée du capillaire est donc l'anode, et celle située en sortie est la cathode. Le flux électroosmotique est donc dirigé de l'entrée (l'instrument de CE) vers la sortie du capillaire (l'ICP-MS).

C.3.6. Détection

Un détecteur UV est placé à une vingtaine de cm de l'entrée du capillaire. Il est composé d'une lampe au deutérium en tant que source, et d'un détecteur à réseau de diodes. Le film polyimide recouvrant le capillaire absorbant dans l'UV, il est nécessaire de réaliser une fenêtre où le film est retiré. Ce retrait est effectué en brûlant le capillaire, et en nettoyant la partie brûlée avec de l'éthanol. Le capillaire non recouvert du film protecteur est très cassant et délicat à manipuler. La fenêtre UV est placée dans un interface d'alignement avec la source et le détecteur UV. Le détecteur UV permet la détermination de la mobilité électroosmotique par la mesure du temps de migration de l'uracile qui a été ajouté dans l'échantillon. La détection est réalisée au maximum d'absorbance de l'uracile dans l'UV, c'est-à-dire à 254 nm.

Un détecteur à conductimétrie sans contact (C^4D) est utilisé pour réaliser un suivi de la séparation. En chromatographie, le suivi de la pression permet d'assurer que les conditions de séparation sont répétables. En électrophorèse capillaire, le suivi de l'intensité du courant joue un rôle analogue. La tension de séparation est reliée à l'intensité du courant par la conductivité de l'électrolyte, qui est mesurée ici avec le détecteur C^4D. Ce détecteur est composé de deux électrodes tubulaires, placées autour du capillaire, et séparées entre elles de quelques millimètres. Un champ électrique de haute fréquence est appliqué sur l'une des électrodes, et le signal est détecté sur la seconde. Le signal obtenu dépend de la conductivité du liquide à l'intérieur du capillaire[14–16]. Le suivi de la conductivité permet de s'assurer que la conductivité de l'électrolyte est constante d'une analyse à une autre. Enfin, un pic renversé peut-être observé pour les molécules neutres, du fait de la conductivité très légèrement inférieure de la zone d'échantillon.

Les détecteurs UV et C^4D sont présents le long du capillaire, et ne nécessitent donc pas de modification sur l'instrument de CE. L'ICP-MS, en revanche, est situé en fin de capillaire. Ainsi, en cas de couplage avec l'ICP-MS, la partie située au niveau du vial de sortie de la CE est inutilisée. Une interface de couplage spécifique est donc nécessaire, et est présentée dans la partie suivante.

C.3.7. Interface de couplage avec l'ICP-MS

Un nébuliseur MiraMist CE est employé, dont le fonctionnement a été décrit dans le chapitre I. Un schéma du nébuliseur MiraMist CE est présenté en Figure 10.

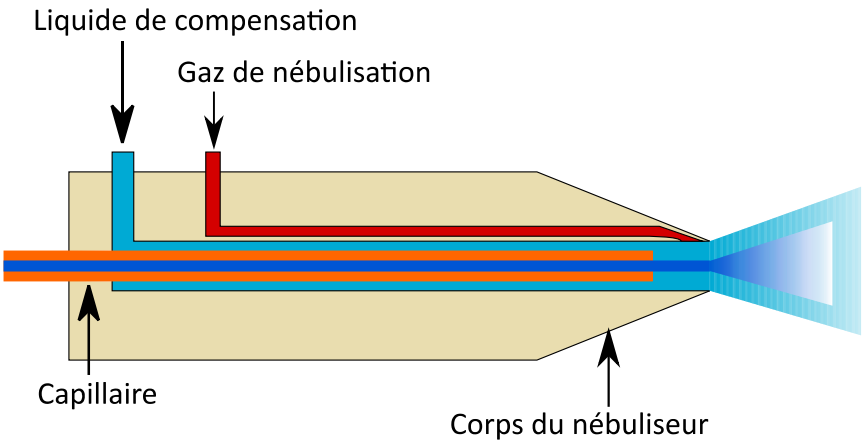

Figure 10 - Schéma du nébuliseur MiraMist CE utilisé pour les couplages CE-ICP-MS

Le liquide de compensation, permettant de relier la sortie du capillaire à la cathode et l'obtention du débit nécessaire à une nébulisation stable, est composé d'électrolyte de séparation dans lequel a été ajouté de l'éthanol à 10% en masse. L'ajout d'éthanol permet une nébulisation plus stable et une augmentation du signal, en diminuant la tension de surface des gouttelettes formées et en facilitant leur vaporisation. Le débit de liquide de compensation a été fixé à 10 $\mu L.min^{-1}$. L'introduction du liquide de compensation est réalisée par un système Fluigent, permettant l'application d'une pression sur l'espace de tête d'un tube contenant le liquide de compensation, et relié au corps du nébuliseur par un tubing de PEEK d'une longueur de 70 cm. La pression appliquée sur l'espace de tête est choisie en utilisant l'équation de Darcy-Weisbach. Le nébuliseur MiraMist CE nécessite une pression de gaz élevée (supérieure à 7 bar) pour fonctionner, et le gaz de nébulisation est introduit au débit adéquat par un régulateur de débit massique dédié (Bronkhorst).

La tête du nébuliseur est placée dans une chambre de nébulisation cyclonique d'un volume de 20 mL, ou dans une chambre de nébulisation linéaire. Des raccords en verre permettent le transfert de l'aérosol de la chambre de nébulisation vers l'ICP-MS.

C.3.8. L'ICP-MS quadripolaire

Deux instruments différents ont été utilisés dans ce chapitre, un Thermo XSeries II et un Agilent 7700 Series. Tous deux sont équipés d'un analyseur quadripolaire et d'un détecteur à multiplicateur d'électrons secondaires. Des cônes en nickel ont été utilisés pour les deux

instruments. La gamme de masse étudiée est de 139 à 176 u pour les lanthanides. Pour le thorium, l'isotope ^{232}Th est mesuré tandis que pour l'uranium, les isotopes ^{235}U et ^{238}U sont mesurés. Les isotopes ^{69}Ga et ^{71}Ga sont également mesurés car ils entrent dans la composition de la molécule électriquement neutre qui sera présentée dans la section suivante. Un temps de mesure de 10 ms par isotope a été utilisé pour toutes les expériences de CE-ICP-MS de ce chapitre.

C.3.9. Méthode de traitement des données

Les signaux obtenus par ICP-MS peuvent être bruités du fait de fluctuations dans les phénomènes de nébulisation et de transport de l'aérosol par exemple. Afin de faciliter la détermination des temps de migration sur les données obtenues par ICP-MS, celles-ci ont été traitées par un algorithme de Savitzky-Golay, permettant le lissage du bruit instrumental[17]. Cet algorithme est une extension du concept de la moyenne glissante. Pour chaque point de mesure, une fenêtre de points est définie. Dans cette étude, le point de mesure ainsi que les sept points précédents et suivants sont considérés. Une régression polynômiale est effectuée sur ces 15 points. Les coefficients du polynôme peuvent être calculés à partir de la valeur des 15 points. En particulier, la valeur prise par le polynôme au point de mesure est donnée en fonction de la valeur des points de la fenêtre, selon l'Équation 22.

$$y_{liss}(t) = \frac{1}{1105} \cdot \left(-78 \cdot \left(y_{-7}(t) + y_{+7}(t)\right) - 13 \cdot \left(y_{-6}(t) + y_{+6}(t)\right) + 42 \cdot \left(y_{-5}(t) + y_{+5}(t)\right) + 87 \cdot \left(y_{-4}(t) + y_{+4}(t)\right) + 122 \cdot \left(y_{-3}(t) + y_{+3}(t)\right) + 147 \cdot \left(y_{-2}(t) + y_{+2}(t)\right) + 162 \cdot \left(y_{-1}(t) + y_{+1}(t)\right) + 167 \cdot y_0(t)\right)$$

Équation 22

L'utilisation de ce type d'algorithme permet la diminution du bruit, tout en conservant la forme et l'emplacement des pics, à la condition que la fenêtre d'intégration soit petite devant la largeur du pic. Un exemple de pic non lissé, et du pic lissé correspondant, est présenté en Figure 11.

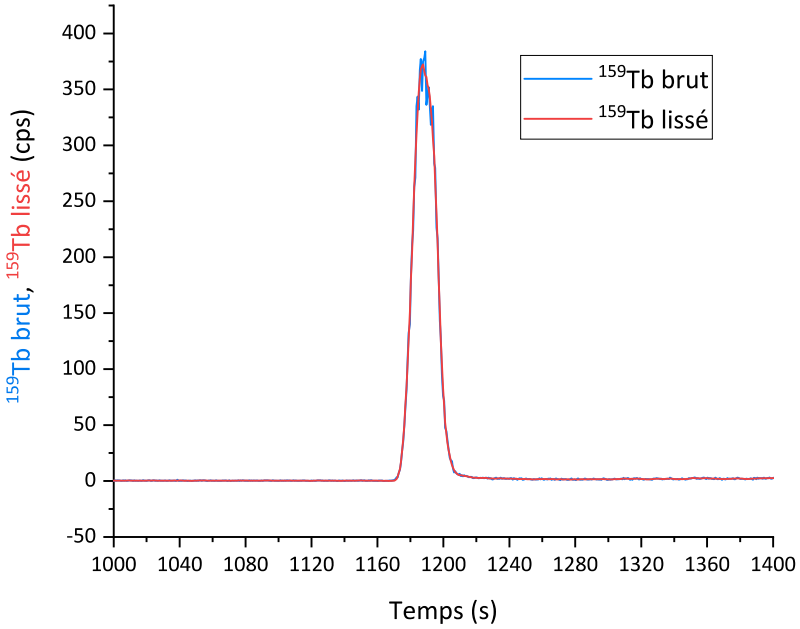

Figure 11 - Pic de ^{159}Tb avant et après lissage par l'algorithme de Savitzky-Golay

Les pics présentés sur la figure sont superposés et d'intensités comparables. L'abscisse du pic étant invariante par cet algorithme, la détermination de la mobilité apparente de l'analyte sur un pic lissé est possible et est plus précise que sur un pic brut, le bruit étant diminué.

Les temps de migration des analytes ont été déterminés à l'apex du pic lissé. La forme des pics étant gaussienne, la définition de la résolution issue de la chromatographie a été utilisée, selon la définition donnée par l'IUPAC[18]. L'équation de la résolution utilisée dans cette thèse est présentée dans l'Équation 23.

$$R = 2 \cdot \frac{(t_{m2} - t_{m1})}{(w_{b2} + w_{b1})}$$

Équation 23

Avec t_{m1} et t_{m2} les temps de migrations des deux analytes, et w_{b1} et w_{b2} les largeurs des pics à la base. Selon la définition de l'IUPAC, la largeur à la base a été considérée à 4σ, soit à 13,5% de l'apex du pic[18].

Les calculs de la mobilité apparente et de la résolution font simplement intervenir le temps de migration de l'analyte. Pour déterminer la mobilité électrophorétique de l'analyte, il est en revanche nécessaire de mesurer la mobilité électroosmotique avec précision. Une nouvelle méthode utilisée pour déterminer celle-ci et qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet est présentée dans la partie suivante.

D. Développement d'une méthode de mesure de la mobilité électroosmotique par ICP-MS

La détermination de la mobilité électroosmotique est nécessaire pour déterminer la mobilité électrophorétique des analytes. Pour rappel, la mesure de la mobilité électroosmotique est réalisée par la mesure du temps de migration d'une espèce électriquement neutre. Une molécule électriquement neutre n'ayant pas de mobilité électrophorétique, sa mobilité apparente est égale à la mobilité électroosmotique. Lors d'une analyse par couplage CE-ICP-MS, le détecteur couramment utilisé pour mesurer la mobilité électroosmotique est le détecteur UV[19,20]. Pour ce faire, une molécule neutre absorbant dans l'UV et n'interagissant pas avec les analytes est ajoutée dans l'échantillon. Dans la présente étude, l'uracile est ajoutée à cet effet.

La mesure de la mobilité électroosmotique via le détecteur UV pose néanmoins trois problèmes dans le cas du couplage entre la CE et l'ICP-MS. L'instrument de CE est dans ce cas utilisé dans une configuration spéciale, décrite en Figure 12.

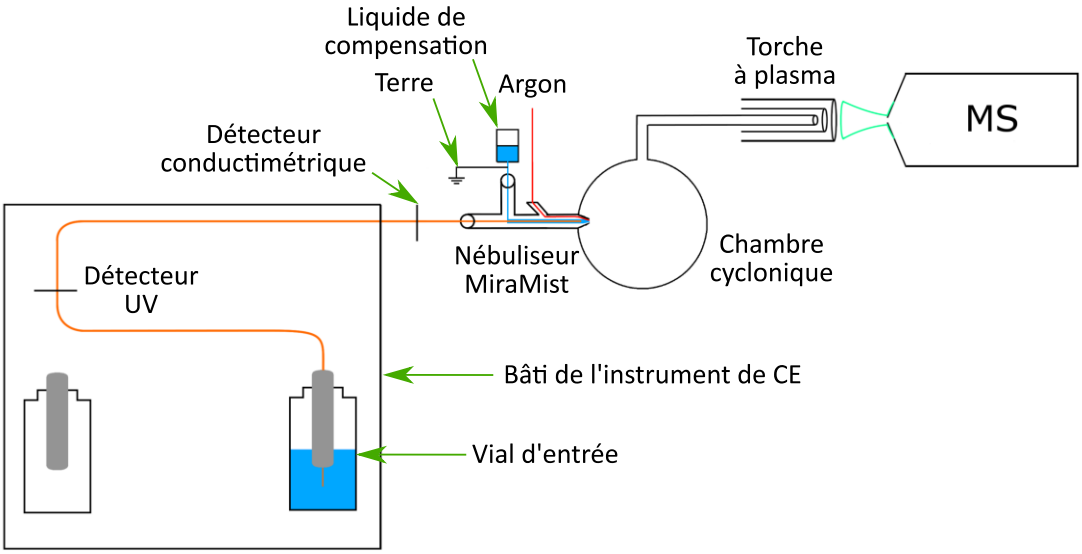

Figure 12 - Schéma du montage de CE-ICP-MS utilisé dans ce chapitre

Dans ce cas, la mobilité électroosmotique est mesurée sur le détecteur UV se trouvant à seulement 20 cm de l'entrée du capillaire. Toute perturbation de la mobilité électroosmotique dans le capillaire survenant après la détection par UV n'est donc pas prise en compte. Cela est particulièrement important lorsqu'une pression est appliquée pendant la séparation. Dans ce cas, la mobilité électroosmotique est due à la fois au flux électroosmotique, mais également à l'écoulement hydrodynamique dans le capillaire. La pression appliquée par l'instrument est de plus régulièrement réajustée, pour correspondre à tout moment à la valeur de la consigne. Toutes les perturbations dans l'écoulement, électroosmotique ou hydrodynamique, intervenant

après le détecteur UV sont donc *de facto* négligées. Le deuxième problème est le temps de traitement des données, qui se trouve rallongé par l'utilisation d'un deuxième détecteur. L'utilisateur doit en effet exporter le fichier, le convertir, calculer la mobilité électroosmotique sur un fichier différent de celui de l'ICP-MS qui est utilisé pour calculer les mobilités des analytes. Enfin, le troisième inconvénient, également le plus évident, est qu'il est nécessaire de disposer d'un détecteur UV pour réaliser la mesure de la mobilité électroosmotique. Bien que les équipements d'électrophorèse commerciaux soient équipés de tels détecteurs, ce n'est pas le cas du module d'électrophorèse présent dans la boîte à gants qui sera utilisé dans le chapitre suivant. Le développement d'une méthode alternative pour déterminer la mobilité électroosmotique, et qui pourrait ensuite être utilisée en boîte à gants, est donc nécessaire.

Une solution pourrait être l'utilisation du conductimètre, car celui-ci est présent sur le module d'électrophorèse nucléarisé. Cependant, la mesure de la migration des molécules neutres à l'aide du conductimètre est ardue, du fait du caractère non spécifique du détecteur. De plus, l'interprétation des données se fait également à partir de deux fichiers différents dans ce cas.

Pour remédier à ces inconvénients et disposer d'une méthode de mesure de la mobilité électroosmotique lors d'expériences de couplages CE-ICP-MS en boîte à gants, il a été décidé d'étudier la possibilité de mesurer la mobilité électroosmotique directement par ICP-MS. Pour ce faire, il est possible d'ajouter une molécule électriquement neutre détectable par ICP-MS à l'échantillon. La littérature utilise deux classes distinctes de molécules à cet effet. Les molécules organobromées comme le bromopropane ont été utilisées dans plusieurs études mettant en jeu des couplages CE-ICP-MS. Cependant, la forme du pic de Br obtenu était non-gaussienne et large dans leurs premières études[21]. Des études plus récentes ont cependant montré que ces molécules pouvaient être utilisées avec succès[22]. Ces études n'ayant pas été publiées au moment du développement de notre méthode de mesure de la mobilité électroosmotique, les molécules organobromées n'ont pas été utilisées ici. Une autre étude propose l'utilisation de complexes de Co(III) avec l'acétylacétone en tant que marqueur neutre[23]. En mesurant le signal du cobalt par ICP-MS, les électrophérogrammes obtenus par les auteurs ont pu être réalignés, et les temps de migration des analytes corrigés des erreurs expérimentales.

Dans la présente étude, une nouvelle méthode est proposée pour la détermination de la mobilité électroosmotique par ICP-MS. Cette méthode est basée sur l'utilisation de complexes métalliques macrocycliques. Le choix a été orienté sur des complexes déjà utilisés dans le domaine médical, car ces complexes sont conçus pour avoir une stabilité très forte, à la fois du point de vue thermodynamique et cinétique. Le complexe de l'acide triazacyclononanetriacétique (NOTA) avec le gallium répond à ces critères. Sa structure chimique est présentée en Figure 13.

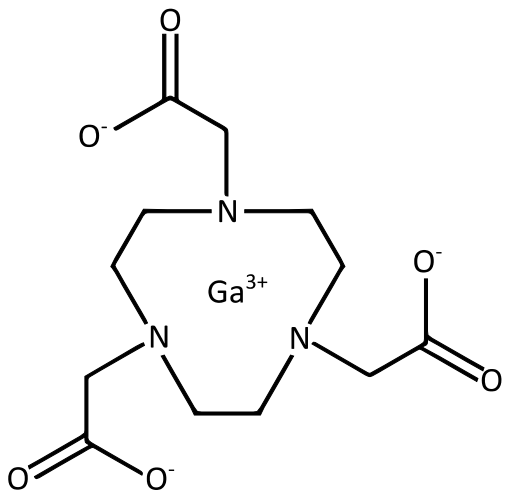

Figure 13 - Formule semi-développée du complexe Ga(NOTA)

Ce complexe est utilisé pour l'imagerie médicale par tomographie par émission de positrons, avec l'isotope ^{68}Ga, émetteur β^{+}[24]. Ce complexe est électriquement neutre, le gallium étant à l'état d'oxydation +III et le NOTA possédant trois fonctions carboxylates chargées négativement. La constante de complexation entre le gallium et le NOTA est très élevée, avec une valeur de 10^{32}[25]. La dissociation des complexes macrocycliques est lente dans le cas du DOTA, une molécule analogue au NOTA[26]. Cette lenteur est due au mode de complexation des métaux par les complexants macrocycliques, qui implique un réarrangement de la structure du macrocycle autour du métal complexé[27]. Enfin, afin de s'assurer de ne pas perturber la séparation et de ne pas compliquer l'interprétation des électrophérogrammes acquis par ICP-MS, il a été décidé d'utiliser un complexe avec un métal absent des échantillons nucléaires étudiés dans cette thèse. Le gallium remplit ce critère.

Dans la partie suivante, la capacité du Ga(NOTA) à être utilisé comme marqueur de la mobilité électroosmotique par ICP-MS est étudiée en comparant les mobilités électroosmotiques obtenues par son utilisation avec celles obtenues avec les détecteurs UV et conductimétriques.

D.1. Préparation du complexe Ga(NOTA)

Une solution de Ga(III) a été préparée en dissolvant une quantité pesée de nitrate de gallium(III) dans une solution d'acide nitrique à 2% en masse. Cette solution a ensuite été portée à sec. Une solution de NOTA à une concentration de 14 $mmol.L^{-1}$ a été préparée en dissolvant une quantité pesée de NOTA solide dans une solution d'acide acétique 0,4 $mol.L^{-1}$ à pH 3. Le résidu sec de gallium a ensuite été dissous dans la solution de NOTA. La quantité de solution de NOTA ajoutée a été calculée de manière à obtenir une concentration d'environ 1000 ppm en gallium, et à être en très léger excès de gallium afin d'éviter toute complexation des analytes

par du NOTA libre. Cette solution a ensuite été diluée successivement lors de la préparation de l'échantillon synthétique pour atteindre une concentration en gallium de 1 ppm.

D.2. Détermination des mobilités apparentes du complexe Ga(NOTA)

Dans le but de valider l'utilisation du Ga(NOTA) en tant que marqueur de la mobilité électroosmotique, sa mobilité apparente a été déterminée pour 15 séparations réalisées par CE. Pour ces mêmes séparations, la mobilité électroosmotique a également été calculée par détection UV et conductimétrique, permettant la comparaison des valeurs obtenues avec ces trois détecteurs. Les 15 séparations ont été réalisées dans le cadre d'essais préliminaires, avec un électrolyte contenant de l'HIBA à des concentrations comprises entre 60 mmol.L^{-1} et 100 mmol.L^{-1}. Un exemple de signal obtenu pour le gallium par ICP-MS est présenté en Figure 14.

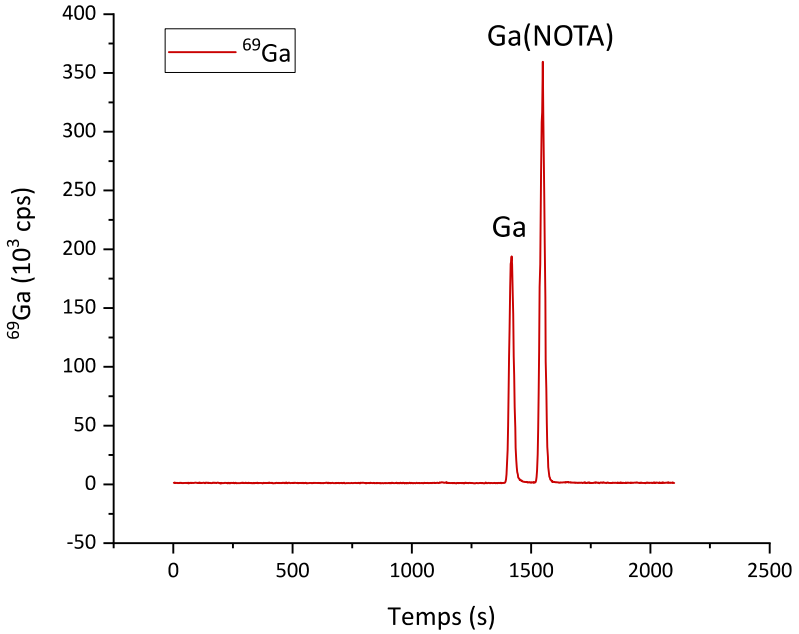

Figure 14 - Electrophérogramme relatif à ^{69}Ga dans un électrolyte d'HIBA à 60 mmol.L^{-1}

Echantillon 14 Ln, U, Th, Ga(NOTA) à 1 ppm

Electrolyte - HIBA 60 mmol.L^{-1} ; U=25 kV, ΔP=50 mbar ; Injection 1% V_{cap}

Deux pics sont observés pour le gallium, un correspondant au complexe Ga(NOTA), le second correspond à une forme de gallium non complexée. Le pic correspondant au Ga(NOTA) est plus intense et plus fin. De plus, sa mobilité apparente ne dépend pas de la concentration d'HIBA, au contraire du second pic qui a une mobilité variant avec la concentration d'HIBA.

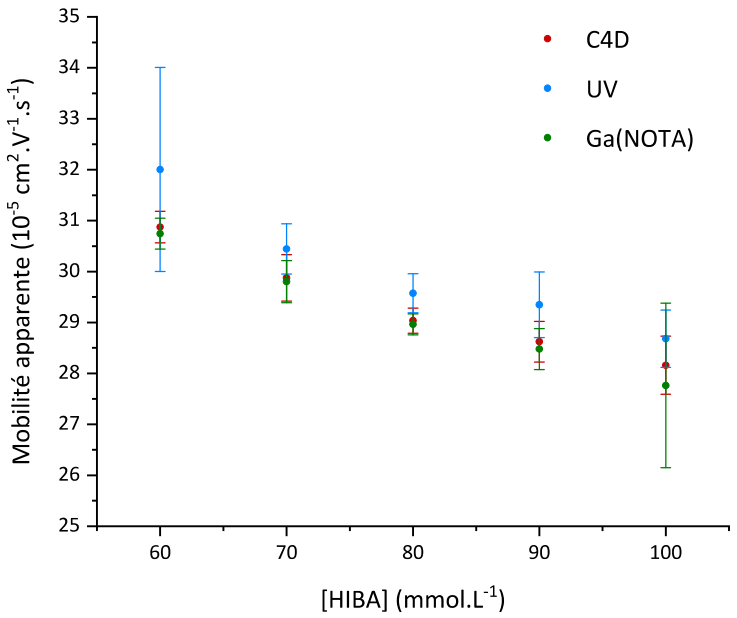

Figure 15 - Mobilités apparentes de l'uracile (UV), des molécules neutres observées par conductimétrie (C^4D) et du Ga(NOTA) en fonction de la concentration en HIBA ; Barres d'erreurs à 2σ

La Figure 15 présente les mobilités apparentes obtenues avec le GA(NOTA), l'uracile (UV) et les molécules neutres mesurées par C^4D, pour quinze séparations dans des électrolytes d'HIBA. Les mobilités apparentes obtenues avec le Ga(NOTA), le détecteur UV et le détecteur conductimétrique sont de l'ordre de 30.10^{-5} cm².V^{-1}.s^{-1}. L'écart moyen observé entre les valeurs obtenues avec le Ga(NOTA) et celles obtenues par UV et conductimétrie est de $0{,}86.10^{-5}$ cm².V^{-1}.s^{-1} et de $0{,}16.10^{-5}$ cm².V^{-1}.s^{-1}, soit des écarts relatifs de 2,5 et 0,5% respectivement. Ces écarts sont de l'ordre de grandeur de ceux observés en électrophorèse capillaire, et ne sont pas significatifs d'une erreur systématique.

Au vu des performances démontrées par les complexes de Ga(NOTA) pour la mesure de la mobilité électroosmotique par ICP-MS, un brevet a été déposé. Celui-ci couvre l'utilisation du Ga(NOTA) en tant que marqueur de la mobilité électroosmotique dans le cas du couplage de l'électrophorèse capillaire et de techniques spectrométriques de détection. Le brevet couvre également l'utilisation des complexes du NOTA avec d'autres métaux trivalents, tel que le fer ou l'indium, qui ont également des constantes de complexation très élevées avec le NOTA. La capacité du complexe Ga(NOTA) à mesurer la mobilité électroosmotique précisément étant validée, celui-ci sera ajouté à l'échantillon synthétique afin de déterminer la mobilité électrophorétique de tous les analytes directement par ICP-MS.

E. Séparation des éléments de l'échantillon synthétique par les α-HCA

Pour comprendre la spécificité des α-HCA à l'égard de la séparation des lanthanides, il est préalablement nécessaire d'étudier le comportement des lanthanides avec un électrolyte n'exhibant pas de sélectivité particulière pour ces derniers. Un électrolyte répondant à ce critère, qui est de plus un électrolyte couramment utilisé en électrophorèse capillaire, est l'acide acétique. L'acide acétique 0,4 mol.L^{-1} à pH 3 est également l'électrolyte de référence pour la séparation des actinides par CE[4,28]. Une séparation des constituants d'un échantillon U/Th/La/Lu avec cet électrolyte, en couplage avec l'ICP-MS quadripolaire, a été réalisée. L'électrophérogramme relatif à cette séparation est présenté en Figure 16.

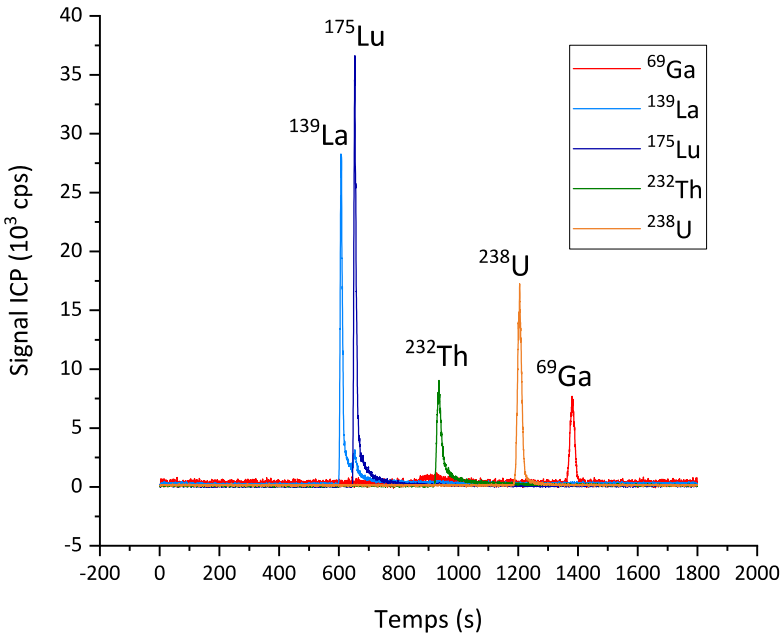

Figure 16 - Electrophérogramme de la séparation d'un échantillon La/Lu/U/Th dans un électrolyte d'acide acétique à 400 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon - La, Lu, Th, U à 1 ppm dans l'électrolyte

Electrolyte - AcOH 400 mmol.L^{-1} et à pH 3

U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap}

Comme l'a montré la littérature, l'acide acétique n'a pas de sélectivité vis-à-vis des lanthanides, qui co-migrent en début de séparation[28]. Le Th(IV) migre ensuite, suivi de l'uranium(VI) qui migre en fin de séparation. Les mobilités des analytes obtenues avec l'utilisation de l'acide acétique comme électrolyte sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3 - Mobilités électrophorétiques de La, Lu, U et Th dans un électrolyte d'acide acétique à 400 mmol.L^{-1} et à pH 3

Analyte	La	Lu	Th	U
Mobilité électrophorétique (10^{-5} cm^2.V^{-1}.s^{-1})	40,0 ± 1,1	34,9 ± 1,2	14,8 ± 1,4	4,61 ± 0,07

La séparation obtenue est la séparation de référence avec laquelle seront comparées les séparations avec les α-HCA développées dans ce chapitre.

E.1. Critères de choix

Les critères de choix pour valider la séparation et déterminer les conditions qui seront utilisées pour les expériences en boîte à gants sont multiples. Tout d'abord, l'ensemble des interférences isobariques pour les éléments d'intérêt doivent être résolues. Les interférences isobariques observées pour un échantillon synthétique sont différentes de celles rencontrées pour un échantillon de combustible nucléaire usé. Par exemple, dans l'échantillon synthétique, l'europium et le gadolinium ne présentent aucune interférence isobarique, alors qu'ils en présentent aux masses 154 et 155 dans les échantillons de combustible nucléaire usé. L'exemple de l'europium et du gadolinium est notable car ces deux éléments sont les plus difficiles à séparer de la série des lanthanides[7–9]. La résolution entre les pics d'europium et de gadolinium est donc le premier critère de choix. Deux pics sont considérés comme étant séparés lorsque la résolution entre ces deux pics est supérieure à 2. La séparation doit également être optimisée vis-à-vis de la séparation de l'américium et du curium, ces deux éléments présentant des interférences isobariques aux masses 243 et 242. Ces deux éléments sont absents de l'échantillon synthétique. Cependant, des études de la littérature ont montré que ces éléments éluaient entre le néodyme et le samarium lors de séparation actinides/lanthanides par chromatographie liquide, avec des phases mobiles d'α-HCA[6-29]. Cependant, il n'existe *a priori* aucune étude portant sur le comportement de l'américium et de curium lors de séparations par CE avec des électrolytes d'α-HCA. La séparation sera donc optimisée en prenant en compte la résolution entre les pics de Nd et de Sm. Enfin, le dernier critère à considérer est le temps de séparation. Celui-ci doit être aussi court que possible afin de diminuer le temps du protocole analytique. Le dernier critère pour le choix de la concentration en α-HCA est la charge des analytes. Celle-ci doit être positive afin de pouvoir faire migrer les analytes sans ajout de pression.

La capacité des α-HCA à réaliser la séparation des éléments constituant l'échantillon synthétique est évaluée avec ces critères dans la suite de ce chapitre.

E.2. Etude de la capacité de l'HIBA à réaliser la séparation des éléments de l'échantillon synthétique

Afin de déterminer la concentration pour laquelle les critères précédemment établis sont respectés, le tracé de l'isotherme de complexation des analytes avec l'HIBA a été effectué en réalisant la séparation des éléments de l'échantillon synthétique à sept concentrations d'HIBA différentes. Trois mesures ont été réalisées pour chaque concentration étudiée. La mobilité électrophorétique des 17 éléments présents, et la résolution entre les pics, a été déterminée à partir des signaux obtenus pour des isotopes non interférés de chaque élément. Au vu de la quantité importante de données à traiter, un programme de traitement automatisé des électrophérogrammes (Macro Excel) a été écrit pour déterminer le temps de migration à l'apex du pic, ainsi que la largeur des pics à la base.

Les sept concentrations étudiées sont 5, 20, 50, 100, 200, 350 et 500 $mmol.L^{-1}$. La tension appliquée est de 25 kV pour tous ces points. La pression appliquée est de 50 mbar pour tous les points, sauf pour les deux plus hautes concentrations pour lesquelles une pression de 100 mbar a été appliquée.

Pour illustrer tout d'abord le comportement des électrolytes avec un électrolyte d'HIBA, l'électrophérogramme relatif à la séparation des constituants de l'échantillon synthétique avec un électrolyte d'HIBA à une concentration de 100 $mmol.L^{-1}$ est présenté en Figure 17. Cette concentration a été choisie car elle est suffisamment élevée pour que les effets de l'HIBA soient manifestes.

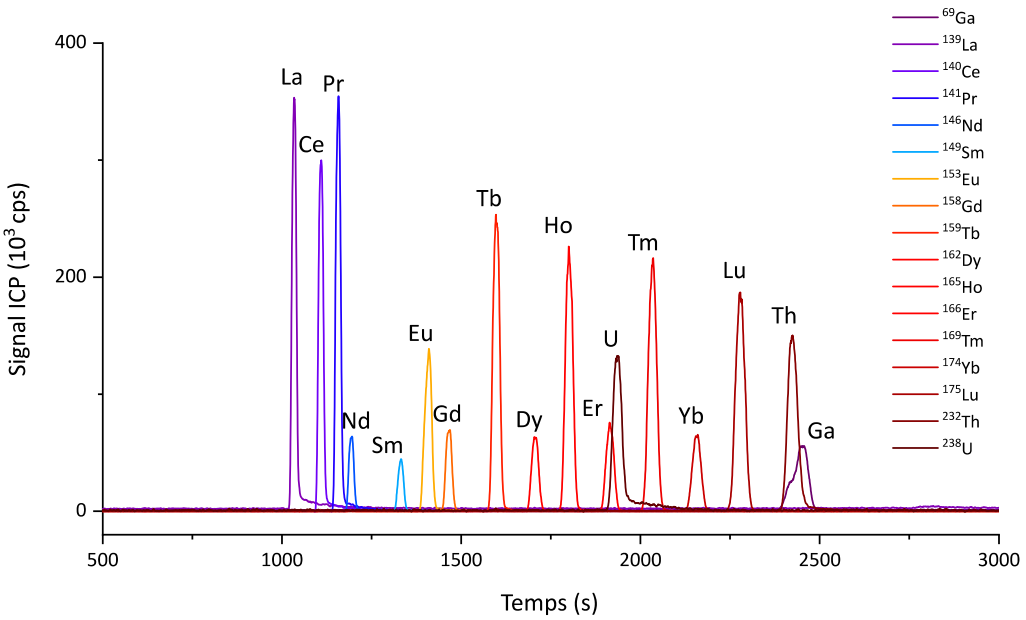

Figure 17 - Electrophérogramme de la séparation de l'échantillon synthétique par un électrolyte d'HIBA à 100 mmol.L^{-1}et à pH 3

U=25 kV, ΔP=25 mbar, Injection 1% V_{cap}

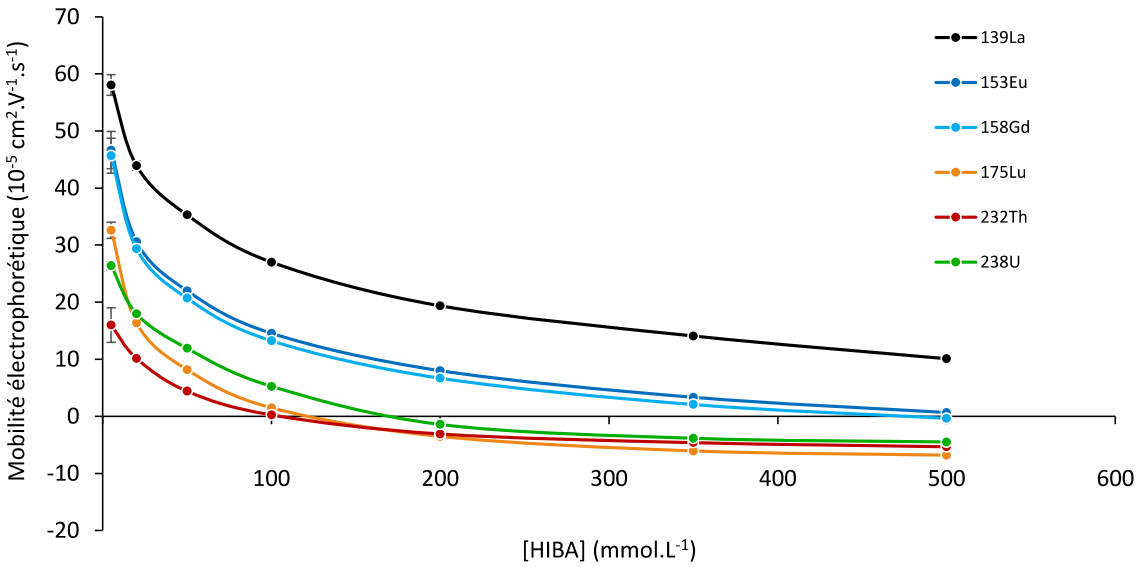

Figure 18 – Isotherme de complexation de La, Eu, Gd, Lu, Th et U avec HIBA

L'électrophérogramme présenté en Figure 17 montre que la sélectivité obtenue pour les lanthanides est identique à celle obtenue dans la littérature pour des pH plus basiques[8,9]. Les lanthanides de numéro atomique faibles migrent en premier, contrairement à ceux situés en fin de série qui ont une migration plus lente. Cette observation est expliquée par la plus forte complexation de l'HIBA avec les lanthanides de numéro atomique élevé. Le néodyme et le samarium sont les éléments les mieux séparés de la série des lanthanides. Cela est dû à l'absence de prométhium (Z=61) dans l'échantillon. La séparation entre Nd et Sm correspond ainsi à la séparation d'éléments avec une différence de numéro atomique égale à deux, contrairement à toutes les autres paires d'analytes étudiées. Au contraire, la paire Eu/Gd est la plus difficile à séparer, comme cela est visible sur la Figure 17. Cela est dû aux constantes de complexation proches pour l'Eu et le Gd avec HIBA[2]. En ce qui concerne les actinides, l'uranium migre en fin de séparation et est suivi par le Th(IV).

La capacité de l'HIBA à réaliser des séparations de produits de fission, d'uranium et de thorium est donc vérifiée, en accord avec les données de la littérature. Le tracé de l'isotherme de complexation permet de choisir la concentration en HIBA la plus adaptée à la séparation des constituants de l'échantillon synthétique, à pH 3. Les résultats obtenus pour l'isotherme de complexation, présentant la mobilité électrophorétique des analytes en fonction de la concentration en HIBA, sont présentés en Figure 18. Les barres d'erreurs représentent deux fois l'écart-type obtenu pour chaque point. Ces barres d'erreur sont comprises dans le marqueur pour la plupart des points. Les valeurs utilisées pour tracer ce graphique sont également présentées en annexe 1.

La mobilité des analytes diminue lors de l'augmentation de la concentration d'HIBA du fait de la complexation qui est de plus en plus importante. Les espèces d'intérêt sont cationiques sur l'ensemble de la gamme de concentration en HIBA, à l'exception de l'uranium qui devient anionique pour une valeur comprise entre 100 et 200 $mmol.L^{-1}$ d'HIBA dans l'électrolyte de séparation. La concentration de 200 $mmol.L^{-1}$ est donc une limite supérieure pour le choix de l'électrolyte de séparation des éléments du combustible nucléaire usé. La diminution de la mobilité des analytes entraîne corollairement une augmentation de la durée d'analyse. Cette augmentation est telle que la pression a été augmentée pour les deux plus hautes concentrations d'HIBA, afin de limiter la durée d'analyse. Cette augmentation de pression entraîne une diminution de la résolution entre les paires d'analytes à séparer. L'évolution de la résolution entre les pics de Nd et de Sm, et entre les pics d'Eu et de Gd, est présentée Figure 19. Les barres d'erreurs représentent deux fois l'écart-type obtenu pour chaque point.

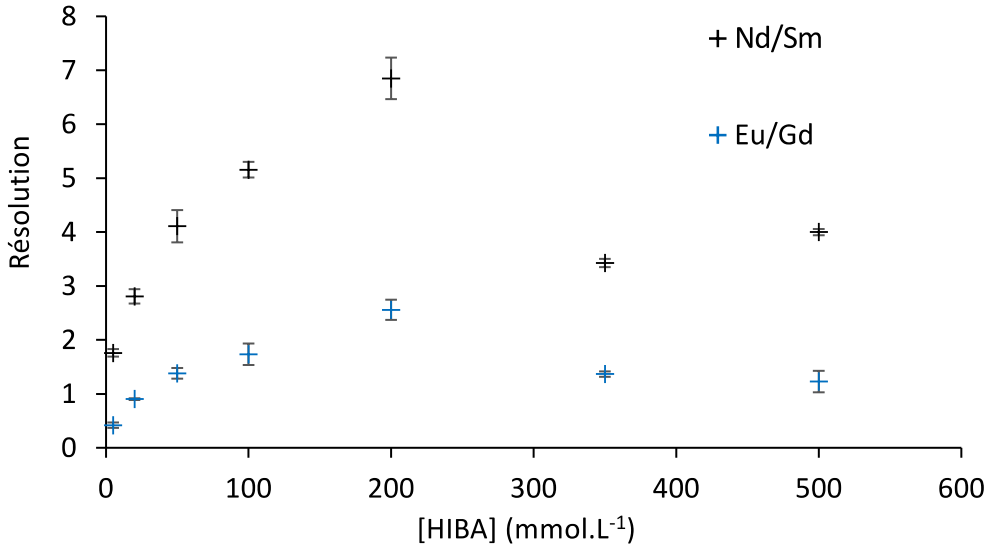

Figure 19 - Evolution de la résolution entre les paires Nd/Sm et Eu/Gd en fonction de la concentration en HIBA

Comme présenté sur cette figure, la résolution entre les pics de néodyme et de samarium est comprise entre 1,7 et 7. Les pics de Nd et de Sm sont donc séparés pour toutes les concentrations d'HIBA sauf celle de 5 mmol.L^{-1}. Cette séparation aisée correspond à celle d'éléments séparés par deux unités de numéro atomique. Ce n'est pas le cas de l'europium (Z=63) et du gadolinium (Z=64) pour lesquels la résolution est comprise entre 0,42 et 2,55. Les pics d'europium et de gadolinium sont donc séparés seulement pour une concentration d'HIBA de 200 mM. Une brisure est présente dans les courbes de résolution présentées en Figure 19, du fait de l'augmentation de pression pour les deux plus hautes concentrations en HIBA, à savoir 350 et 500 mmol.L^{-1}. Sans l'augmentation de pression, des résolutions supérieures auraient pu être obtenues pour ces concentrations en HIBA, au prix toutefois d'un temps d'analyse supérieure à une heure. Le compromis à trouver entre temps d'analyse et résolution est donc mis en évidence ici.

Le critère limitant pour le choix de la concentration en HIBA qui sera utilisée pour les expériences en boîte à gants est celui du caractère cationique de l'uranium. Une concentration en HIBA de 170 mmol.L^{-1} a ainsi été choisie pour réaliser la séparation des éléments du combustible nucléaire usé. L'électrophérogramme relatif à la séparation des éléments de l'échantillon synthétique avec un électrolyte d'HIBA à 170 mmol.L^{-1} est présenté en Figure 20.

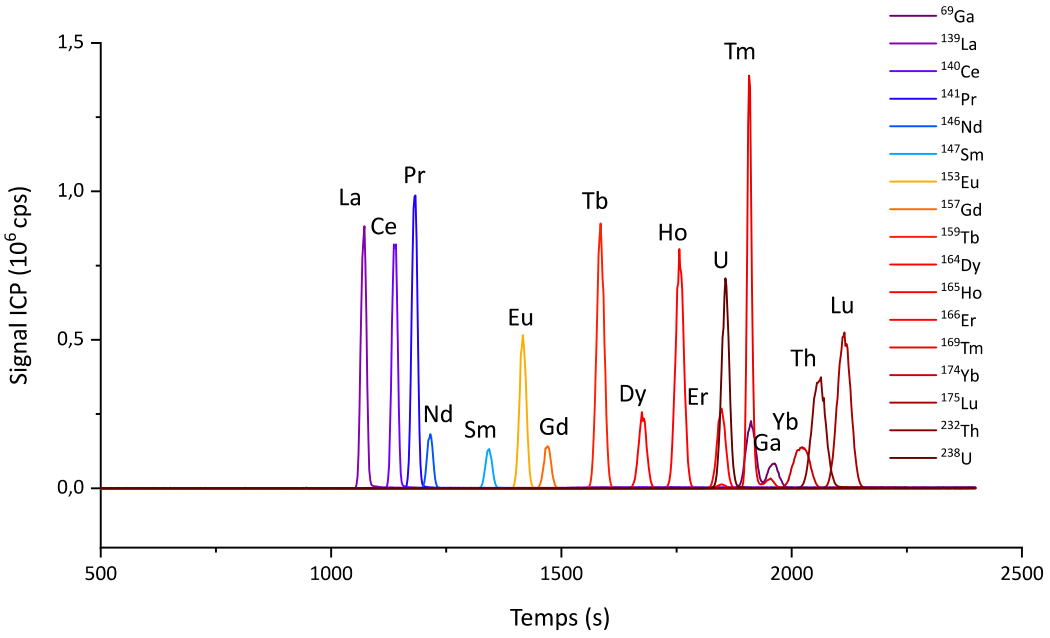

Figure 20 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon synthétique dans un électrolyte d'HIBA à 170 mM et à pH 3

U=25 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap}

L'ensemble des critères de choix énoncés en section E.1 est respecté avec cet électrolyte, ce qui confirme la capacité de l'HIBA à séparer les éléments de l'échantillon synthétique. Les résolutions obtenues avec les électrolytes d'HIBA seront comparées à celles obtenues avec des électrolytes d'HMBA dans la partie suivante.

E.3. Etude de la capacité de l'HMBA à réaliser la séparation des éléments de l'échantillon synthétique

Dans le but de comparer les résultats obtenus avec des électrolytes d'HMBA et d'HIBA, les conditions expérimentales utilisées dans cette partie sont identiques à celles de la partie précédente, à l'exception pour des raisons de disponibilité de l'ICP-MS qui est ici un Agilent 7700 series, équipé d'un système d'introduction avec une chambre de nébulisation linéaire.

Le tracé de l'isotherme de complexation des éléments de l'échantillon synthétique avec l'HMBA a été effectué en réalisant la séparation des éléments de l'échantillon synthétique à sept concentrations d'HMBA différentes, identiques à celles utilisées dans la section E.2, à savoir 5, 20, 50, 100, 200, 350 et 500 mmol.L^{-1}. Les méthodes de traitement des données, les tensions et pressions appliquées, sont identiques à celles de la section E.2.

Pour illustrer tout d'abord le comportement des électrolytes avec un électrolyte d'HMBA, l'électrophérogramme relatif à la séparation des constituants de l'échantillon synthétique avec un électrolyte d'HMBA à une concentration de 100 mmol.L^{-1} est présenté en Figure 21.

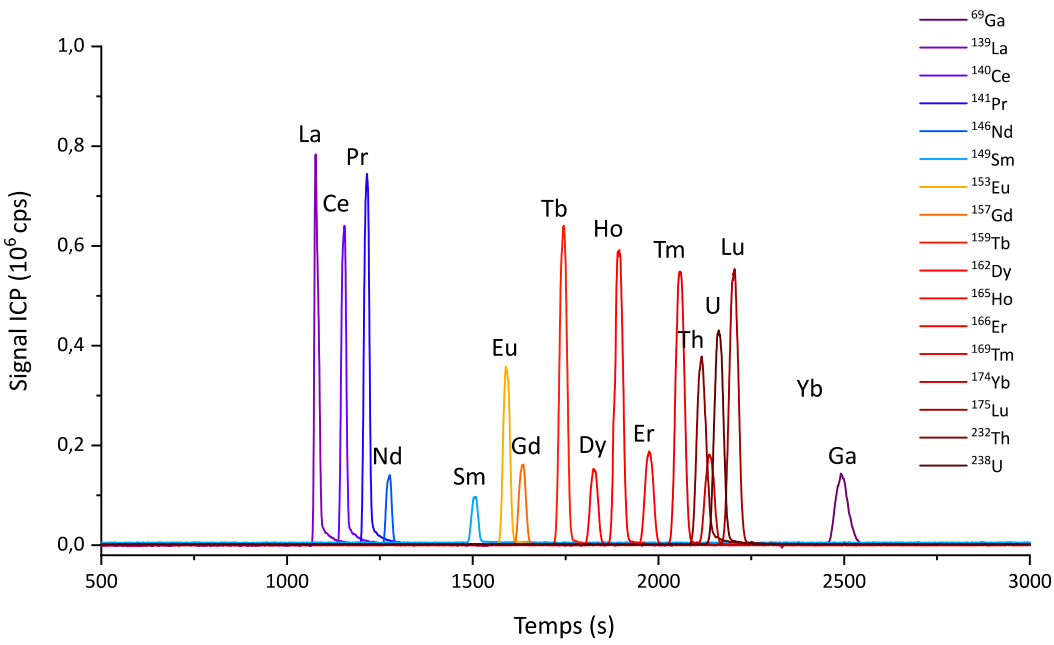

Figure 21 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon synthétique dans un électrolyte d'HMBA à 100 mM et à pH 3

U=25 kV, ΔP=25 mbar, Injection 1% V_{cap}

Cette concentration a été choisie car elle est suffisamment élevée pour que les effets de l'HMBA soient manifestes, mais également pour illustrer les différences avec l'électrophérogramme obtenu pour une même concentration d'HIBA, présenté dans la sous-partie précédente.

La sélectivité obtenue avec des électrolytes d'HMBA et d'HIBA à 100 mmol.L^{-1} est similaire, avec une migration préalable des éléments de faible numéro atomique, et tardive des éléments de fort numéro atomique. La capacité de l'HMBA à effectuer la séparation des éléments de l'échantillon synthétique est donc également vérifiée, en accord avec les données de la littérature. Le tracé de l'isotherme de complexation permet de choisir la concentration la plus adaptée à la séparation des constituants de l'échantillon synthétique, à pH 3. Les résultats obtenus pour l'isotherme de complexation, présentant la mobilité électrophorétique des analytes en fonction de la concentration en HMBA, sont présentés en Figure 22. Les barres d'erreurs représentent deux fois l'écart-type obtenu pour chaque point. Ces barres d'erreur sont comprises dans le marqueur pour la plupart des points. Les valeurs utilisées pour tracer ce graphique sont également présentées en annexe 1.

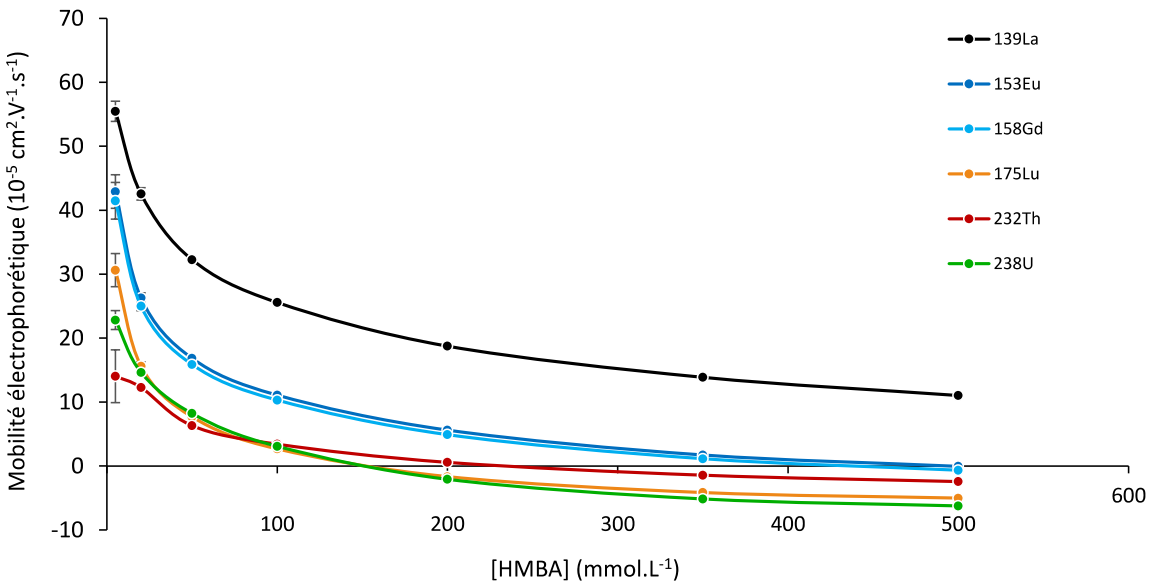

Figure 22 - Isotherme de complexation de La, Eu, Gd, Lu, Th et U avec HMBA

La tendance de diminution de la mobilité électrophorétique des analytes avec l'augmentation de la concentration en HMBA est interprétée de la même manière que pour l'HIBA, par une complexation plus importante à forte concentration en α-HCA. De manière générale, les mobilités obtenues pour les lanthanides avec des électrolytes d'HMBA sont supérieures à celles obtenues pour des électrolytes d'HIBA. Cette mobilité supérieure peut être expliquée par des constantes de complexation Ln-HMBA légèrement inférieures aux constantes de complexation Ln-HIBA. Les ordres de migration obtenus avec des électrolytes d'HMBA sont également identiques, à la différence notable du Th(IV) qui migre avant l'U(VI). Afin de pouvoir comparer la capacité de l'HMBA et de l'HIBA à séparer les éléments de l'échantillon synthétique, l'évolution de la résolution entre les pics de Nd et de Sm et entre les pics d'Eu et de Gd en fonction de la concentration en HMBA est présentée en Figure 23. Les barres d'erreurs représentent deux fois l'écart-type obtenu pour chaque point.

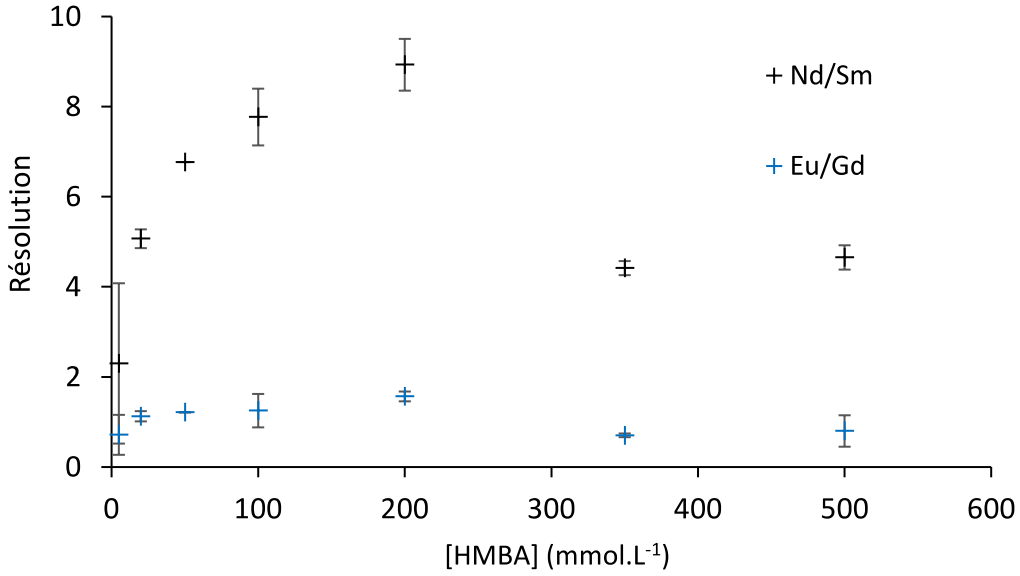

Figure 23 - Evolution de la résolution entre les paires Nd/Sm et Eu/Gd en fonction de la concentration en HMBA

Ici encore, l'uranium devient anionique pour une concentration comprise entre 100 et 200 mmol.$^{L-1}$, qui constitue une limite supérieure pour la concentration qui sera choisie pour la séparation des échantillons de combustible nucléaire usé. Pour la paire néodyme/samarium, une séparation des deux pics est obtenue pour l'ensemble des concentrations étudiées avec des résolutions comprises entre 2 et 9. Les résolutions obtenues pour cette paire d'analytes sont supérieures à celles obtenues pour de mêmes concentrations d'HIBA. Cela illustre la meilleure sélectivité obtenue pour les lanthanides légers avec HMBA. En revanche, la paire Eu/Gd n'est pas séparée pour toutes les concentrations étudiées, avec des résolutions comprises entre 1 et 2. Il faut noter que les résolutions obtenues avec un électrolyte d'HMBA sont inférieures à celles obtenues avec un électrolyte d'HIBA pour la paire Eu/Gd.

Le critère limitant pour le choix de la concentration en HMBA a également été la nécessité de conserver une mobilité positive pour l'uranium. La résolution observée entre l'europium et le gadolinium est inférieure à 2, et donc insuffisante selon le critère défini précédemment. Cette résolution peut cependant être augmentée pour atteindre une valeur supérieure à 2 en diminuant la pression appliquée sur le vial d'entrée, au prix toutefois d'une augmentation du temps de séparation. Une concentration en HMBA de 120 mmol.L^{-1} a ainsi été choisie pour réaliser les essais de séparation des éléments du combustible nucléaire usé. L'électrophérogramme relatif à la séparation des éléments de l'échantillon synthétique avec un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} est présenté en Figure 24.

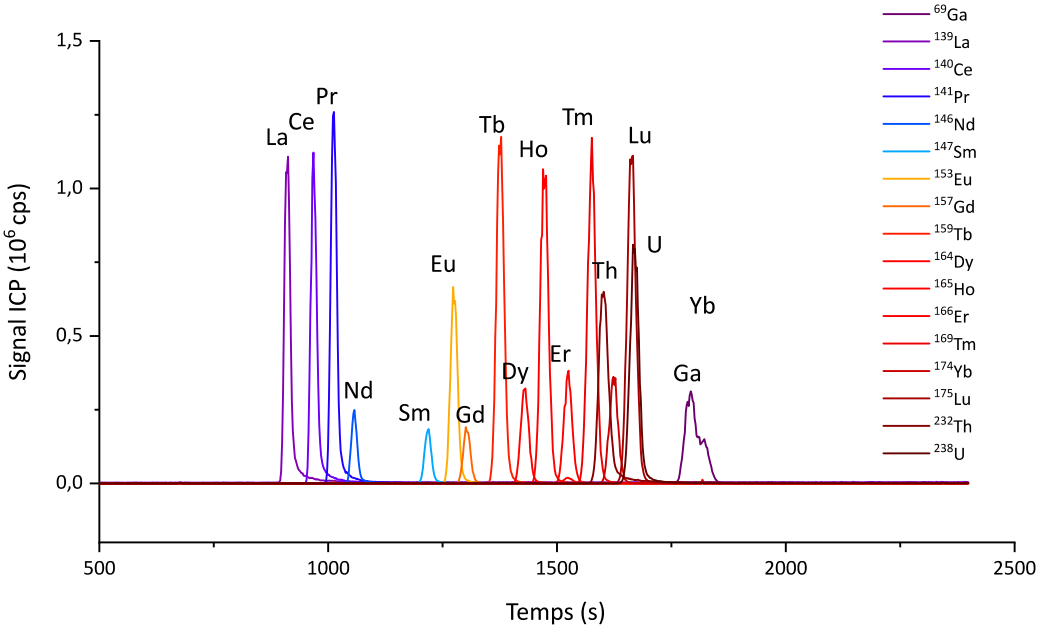

Figure 24 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon synthétique dans un électrolyte d'HMBA à 120 mM et à pH 3

U=25 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap}

L'ensemble des critères de choix énoncés au paragraphe E.1. est respecté avec cet électrolyte, ce qui confirme la capacité de l'HMBA à séparer les éléments de l'échantillon synthétique, en accord avec les données de la littérature.

E.4. Conclusion sur l'utilisation des α-HCA pour séparer les éléments constituant l'échantillon synthétique

La capacité des α-HCA à séparer les analytes d'un échantillon synthétique à un pH de 3 a été vérifiée dans ce chapitre. L'ensemble des éléments d'intérêt de l'échantillon synthétique peut être séparé avec ces deux agents complexants. Les concentrations choisies pour la poursuite de l'étude sont de 120 mmol.L^{-1} pour HMBA et de 170 mmol.L^{-1} pour HIBA, à un pH de 3. Au vu des résolutions obtenues, l'HMBA est à utiliser de préférence si la séparation entre Nd et Sm et donc, hypothétiquement, entre Am et Cm, est à privilégier. Ce point sera vérifié dans le chapitre suivant. En revanche, l'HIBA est à utiliser si la séparation entre Eu et Gd est le point limitant.

Un compromis entre pression appliquée, temps de séparation et résolution a également été souligné dans cette partie. Dans la suite de l'étude, si une résolution supérieure est souhaitée, la pression appliquée sur le vial d'entrée sera diminuée, au détriment du temps d'analyse qui sera par cette opération augmenté.

F. Conclusion

Afin de mesurer précisément la mobilité électrophorétique des analytes, une méthode de mesure de la mobilité électroosmotique à l'aide d'un complexe entre le gallium et le NOTA, un ligand polyaminocarboxylique macrocyclique, a été développée. L'utilisation du complexe Ga(NOTA) a permis une mesure précise de la mobilité électroosmotique par ICP-MS dans les expériences de ce chapitre, avec une reproductibilité similaire à celle obtenue avec les méthodes existantes[23]. Cette nouvelle méthode de mesure de la mobilité électroosmotique par ICP-MS a fait l'objet d'un dépôt de brevet[30]. Ce développement sera utile pour mesurer la mobilité électroosmotique lors des expériences réalisées en boîte à gants, pour lesquelles un détecteur UV ne peut pas être employé.

La capacité des α-HCA à réaliser la séparation des lanthanides et des actinides U et Th d'un échantillon synthétique a été vérifiée dans ce chapitre. L'ensemble des éléments d'intérêt de l'échantillon synthétique peut être séparé en utilisant l'HIBA ou l'HMBA comme électrolyte. Les concentrations choisies pour la suite de l'étude sont de 170 mM pour HIBA et de 120 mM pour HMBA, à un pH de 3. Un compromis entre la pression appliquée, le temps de séparation et la résolution a été mis en évidence.

La suite de l'étude porte sur la séparation d'un échantillon de combustible usé avec les α-HCA, et plus particulièrement sur l'étude du comportement des éléments manipulables uniquement en boîte à gants, comme l'américium et le curium ou encore le plutonium.

Références

[1] Cotton S., *Lanthanide and Actinide Chemistry*, (John Wiley & Sons, Ltd, 2006).

[2] Martell A. E., Smith R. M., NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database, *Nist Database v46*, (2004).

[3] Kuczewski B. *et al.*, Separation of Plutonium and Neptunium Species by Capillary Electrophoresis−Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry and Application to Natural Groundwater Samples, *Analytical Chemistry*, **75**(24), 6769–6774 (2003).

[4] Martelat B., 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, *Thèse de l'université Pierre et Marie Curie*, (2017).

[5] Sonke J. E., Salters V. J. M., Disequilibrium effects in metal speciation by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS); theory, simulations and experiments, *The Analyst*, **129**(8), 731 (2004).

[6] Goutelard F. *et al.*, Optimization conditions for the separation of rare earth elements, americium, curium and cesium with HPLC technique, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **282**(2), 669–675 (2009).

[7] Vio L. *et al.*, Separation and analysis of lanthanides by isotachophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta*, **99**, 586–593 (2012).

[8] Day J. A. *et al.*, 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, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **15**(10), 1343–1348 (2000).

[9] Pitois A. *et al.*, Determination of fission products in nuclear samples by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS), *International Journal of Mass Spectrometry*, **270**(3), 118–126 (2008).

[10] Ambard C. *et al.*, Interfacing capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry for redox speciation of plutonium, *Radiochimica Acta*, **93**, 665–673 (2005).

[11] Morss L. R. *et al.*, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, (Springer Netherlands, 2006).

[12] Gómez J. E., Sandoval J. E., The effect of conditioning of fused-silica capillaries on their electrophoretic performance, *Electrophoresis*, **29**(2), 381–392 (2008).

[13] Mayer B., How to increase precision in capillary electrophoresis, *Journal of Chromatography A*, **907**(1–2), 21–37 (2001).

[14] Zemann A. J. *et al.*, Contactless Conductivity Detection for Capillary Electrophoresis, *Analytical Chemistry*, **70**(3), 563–567 (1998).

[15] Fracassi da Silva J. A., do Lago C. L., An Oscillometric Detector for Capillary Electrophoresis, *Analytical Chemistry*, **70**(20), 4339–4343 (1998).

[16] Brito-Neto J. G. A. *et al.*, Understanding Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detection in Capillary and Microchip Electrophoresis. Part 1. Fundamentals, *Electroanalysis*, **17**(13), 1198–1206 (2005).

[17] Savitzky A., Golay M. J. E., Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures., *Analytical Chemistry*, **36**(8), 1627–1639 (1964).

[18] Ettre L. S., Nomenclature for chromatography (IUPAC Recommendations 1993), *Pure and Applied Chemistry*, **65**(4), 819-872 (1993).

[19] Kuhn R., Hoffstetter-Kuhn S., *Capillary Electrophoresis: Principles and Practice*, (Springer Berlin Heidelberg, 1993).

[20] Taverna M. *et al.*, Électrophorèse capillaire - Principe, *Techniques de l'ingénieur*, **P 3365 V1**

[21] Kautenburger R., Beck H. P., Complexation studies with lanthanides and humic acid analyzed by ultrafiltration and capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **1159**(1–2), 75–80 (2007).

[22] Willberger C. *et al.*, Investigation of the Electrophoretic Mobility of the Actinides Th, U, Np, Pu, and Am in Different Oxidation States, *Analytical Chemistry*, **91**(18), 11537–11543 (2019).

[23] Holtkamp H. U. *et al.*, Cobalt complexes as internal standards for capillary zone electrophoresis–mass spectrometry studies in biological inorganic chemistry, *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **22**(5), 789–798 (2017).

[24] Velikyan I. *et al.*, Convenient Preparation of ^{68}Ga-Based PET-Radiopharmaceuticals at Room Temperature, *Bioconjugate Chemistry*, **19**(2), 569–573 (2008).

[25] Clarke E. T., Martell A. E., Stabilities of the Fe(III), Ga(III) and In(III) chelates of N,N′,N″-triazacyclononanetriacetic acid, *Inorganica Chimica Acta*, **181**(2), 273–280 (1991).

[26] Zhu X., Lever S., Formation kinetics and stability studies on the lanthanide complexes of 1,4,7,10-tetra-azacyclododecane-N,N ‘,N ,N ’ tetraacetic acid by capillary electrophoresis, *Electrophoresis*, **23**(9), 1348–1356 (2002).

[27] Morfin J.-F., Tóth É., Kinetics of Ga(NOTA) Formation from Weak Ga-Citrate Complexes, *Inorganic Chemistry*, **50**(20), 10371–10378 (2011).

[28] Martelat B. *et al.*, Precise U and Pu Isotope Ratio Measurements in Nuclear Samples by Hyphenating Capillary Electrophoresis and MC-ICPMS, *Analytical Chemistry*, **90**(14), 8622–8628 (2018).

[29] Brennetot R. *et al.*, A new approach to determine ^{147}Pm in irradiated fuel solutions, *Talanta*, **78**(3), 676–681 (2009).

[30] Dupuis E. *et al*., Utilisation d’un complexe de NOTA comme marqueur de la mobilité électroosmotique lors de l’utilisation de l’électrophorèse capillaire en couplage avec un spectromètre optique ou de masse, *Demande de brevet n°FR1912402*

Chapitre 3

Etude de l'oxydation du plutonium et de la migration des actinides dans des électrolytes d'acides alphahydroxycarboxyliques par couplage entre la CE et un ICP-MS quadripolaire nucléarisé

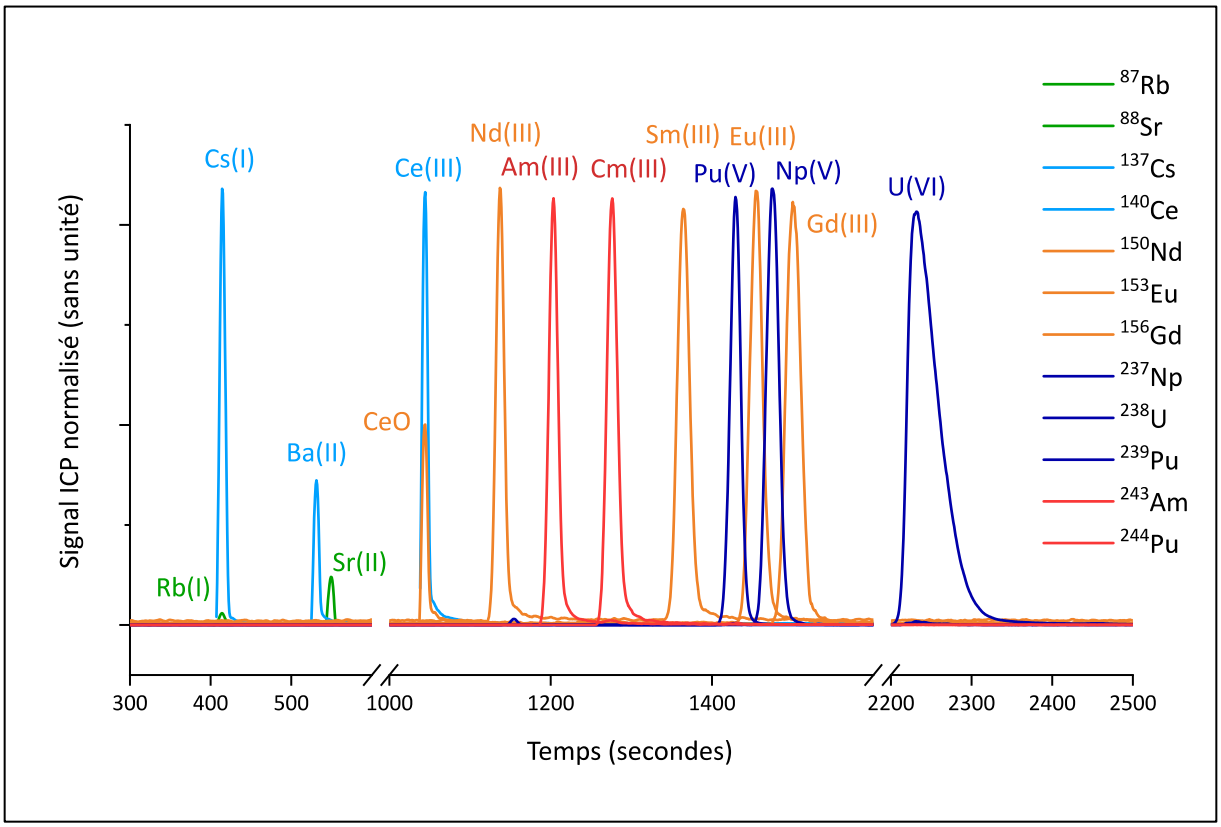

Table des matières

A. Rappels bibliographiques 106

A.1. Séparation des états d'oxydation +III, IV, +V et +VI avec un électrolyte d'α- ..... alanine 106

A.2. Séparation des états d'oxydation +III, IV, +V et +VI du plutonium avec un électrolyte d'acide acétique 1 mol.L^{-1} 107

A.3. Séparation de l'uranium, du Pu(VI) et de la fraction produits de fission/actinides mineurs d'un échantillon de combustible nucléaire usé par CE-ICP-MS 109

A.4. Choix de l'état d'oxydation préférentiel du plutonium pour la séparation des éléments du combustible nucléaire usé avec des électrolytes d'α-HCA 111

B. Matériel et méthodes 111

C. Etude de l'oxydation du plutonium par l'acide perchlorique..... 113

C.1. Expériences préliminaires 113

C.2. Etude détaillée du cycle d'oxydation à l'acide perchlorique 117

C.3. Etude de l'oxydation du plutonium avec des électrolytes d' α-HCA..... 129

D. Séparations d'échantillons simulants et d'échantillons de combustible MOX usé avec des électrolytes d'α-HCA 138

D.1. Matériels et méthodes 138

D.2. Etude détaillée des séparations d'un échantillon de combustible MOX usé par des électrolytes d'HMBA et d'HIBA à 100 mmol.L^{-1} et à pH 3 139

D.3. Détermination des mobilités électrophorétiques des actinides dans des électrolytes d' α-HCA 142

E. Choix des concentrations utilisées dans la suite de cette thèse 147

F. Conclusion 148

Dans le précédent chapitre, une méthode de séparation des constituants d'un échantillon synthétique a été développée. Avant de réaliser la mesure de la composition isotopique d'échantillons de combustible nucléaire usé, il est nécessaire de vérifier le comportement des éléments absents de l'échantillon synthétique, à savoir le plutonium, l'américium et le curium. La première partie de ce chapitre est consacrée à des rappels bibliographiques centrés sur les études de séparation d'échantillons contenant des actinides par couplage CE-ICP-MS. L'étude des états d'oxydation du plutonium puis d'un protocole d'oxydation destiné à l'obtention de Pu(VI) est ensuite réalisée. Enfin, l'étude de la migration et des mobilités électrophorétiques du plutonium, de l'américium et du curium dans des électrolytes d'α-HCA est l'objet de la dernière partie.

A. Rappels bibliographiques

Dans l'optique de séparer et de mesurer les compositions isotopiques des éléments constitutifs d'un échantillon de combustible nucléaire usé, il est préférable d'avoir un seul état d'oxydation par élément, afin de n'obtenir qu'un seul pic de migration sur lequel sera réalisée la mesure. La quasi-totalité des éléments d'intérêt pour cette étude satisfait à cette condition dans une solution de dissolution de combustible nucléaire usé hormis le plutonium, qui peut coexister sous quatre états d'oxydation différents en milieu nitrique concentré[1]. Ces quatre états d'oxydation sont +III, +IV, +V et +VI. Leur stabilité respective dépend du potentiel de la solution, l'état +III étant majoritaire en conditions réductrices et l'état +VI étant majoritaire en milieu très oxydant[2]. Les propriétés des quatre états d'oxydation du plutonium en termes de complexation, d'hydrolyse et de migration électrophorétiques sont différentes[1]. Il est donc nécessaire de stabiliser le plutonium sous un unique état d'oxydation pour obtenir un seul pic lors du couplage CE-ICP-MS. Deux types de méthodes existent à cet effet. Les méthodes électrochimiques permettent d'oxyder ou de réduire le plutonium sous l'une de ses formes par application d'un potentiel contrôlé. Elles sont efficaces, mais requièrent une expertise et nécessitent une instrumentation spécifique, mettant en jeu des volumes d'échantillons de l'ordre du mL ou davantage. Une solution alternative est l'ajout d'agents chimiques, oxydants ou réducteurs, dans les échantillons contenant du plutonium. Dans la présente partie, des études de la littérature mettant en œuvre ces deux méthodes afin de réaliser des séparations d'échantillons contenant du plutonium par couplage CE-ICP-MS sont présentées, en mettant l'accent sur les protocoles utilisés pour stabiliser le plutonium sous un état d'oxydation unique.

A.1. Séparation des états d'oxydation +III, IV, +V et +VI avec un électrolyte d'α-alanine

Les états d'oxydations du plutonium +III, +V et +VI ont été séparés par Ambard *et al.* en 2005, dans le cadre d'études de spéciation des actinides[3]. Un couplage CE-ICP-MS a été utilisé, avec un électrolyte d'α-alanine à 50 mmol.L^{-1} et à pH 2,4. Cette étude utilise une séparation Am(III)/U(VI)/Np(V) comme séparation de référence. Un ordre de migration

An(III)<An(VI)<An(V) a été observé dans cet électrolyte. Des séparations des différents états d'oxydation du plutonium ont été ensuite été réalisées dans des échantillons après oxydation et après réduction respectivement. Les électrophérogrammes relatifs à ces séparations sont présentés en Figure 25.

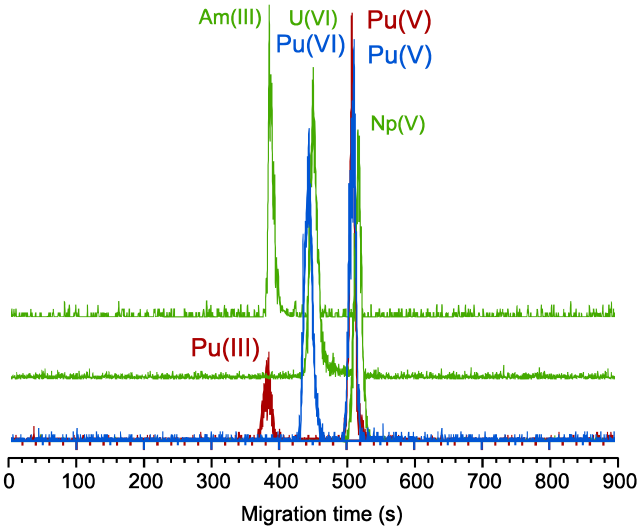

Fig. 3. Separation of Am(III), Np(V) and U(VI) ions in 5×10^{-2} mol L^{-1} α-alanin (pH = 2.4) by CE-ICP-MS as model element system for the separation of plutonium ions in different oxidation states.

Figure 25 - Superposition d'électrophérogrammes d'actinides dans des électrolytes d'α-alanine à 50 mmol.L^{-1} et à pH 2,4

Il a été supposé que les conditions d'acquisition étaient identiques

Figure adaptée de la littérature[3]

L'ordre de migration observé pour Am(III), U(VI) et Np(V) est conservé à l'identique pour Pu(III), Pu(VI) et Pu(V) dans ces électrolytes[3]. Il est ainsi possible de conclure que Am(III), U(VI) et Np(V) sont des analogues chimiques de Pu(III), Pu(VI) et Pu(V) respectivement, dans un électrolyte d'α-alanine.

A.2. Séparation des états d'oxydation +III, IV, +V et +VI du plutonium avec un électrolyte d'acide acétique 1 mol.L^{-1}

Une des premières études portant sur un couplage CE-ICP-MS pour la séparation des différents états d'oxydation du plutonium a été réalisée par Kuczewski *et al.* en 2003[4]. Le but de cette étude était la détermination de l'état d'oxydation du plutonium dans les eaux d'un site de stockage potentiel de déchets nucléaires en Allemagne. Les auteurs avaient utilisé un système d'électrophorèse conçu dans leur laboratoire, couplé à un ICP-MS quadripolaire. L'acide acétique avait été choisi par ces auteurs comme électrolyte de séparation sur la base d'une précédente étude portant sur la séparation de Li(I), Na(I), K(I), Cs(I), La(III), Th(IV) et

U(VI). L'étude de ces auteurs avait débuté par la séparation d'analogues supposés du plutonium, à savoir La(III), Th(IV), Np(V) et U(VI). L'ordre de migration obtenu était La(III) ⟶ Th(IV) ⟶ Np(V) ⟶ U(VI).

Les auteurs avaient ensuite préparé des échantillons à partir d'une solution mère enrichie à 99,4% en ^{242}Pu. L'obtention des états d'oxydation +III, +IV, +V et +VI fut réalisée électrochimiquement, par application d'un potentiel. Les auteurs réalisèrent ensuite des séparations de solutions contenant les différents états d'oxydation du Pu. Des électrophérogrammes pour deux mélanges de plutonium différents, Pu(V)-Pu(VI) et Pu(III)-Pu(IV)-Pu(V) étaient présentés, et sont reproduits ici en Figure 26.

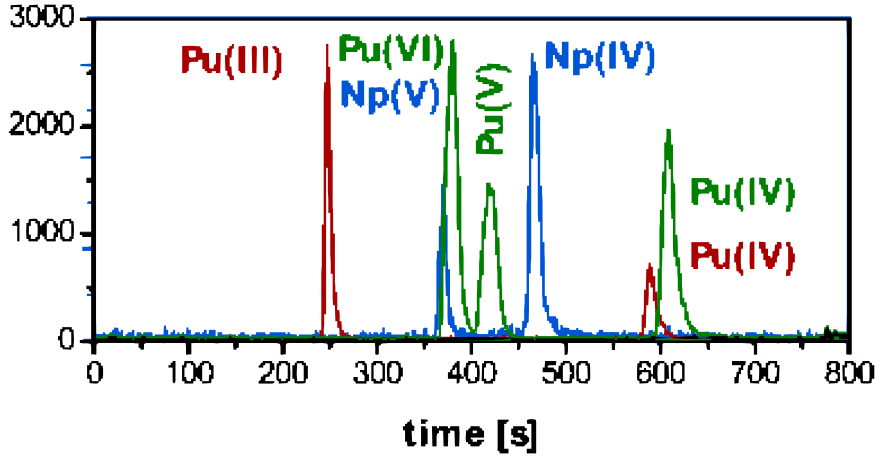

Figure 26 - Superposition d'électrophérogrammes d'échantillons contenant du plutonium ou du neptunium dans un électrolyte d'acide acétique à 1 mol.L^{-1} et à pH 2,4
Il a été supposé que les conditions d'acquisition étaient identiques
Figure issue de la littérature[4]

Ces électrophérogrammes ayant été acquis dans des conditions identiques, les auteurs en déduisaient un ordre de migration Pu(III) ⟶ Pu(VI) ⟶ Pu(V) ⟶ Pu(IV). Les auteurs montrèrent ainsi la similarité du Pu(III) avec le La(III) dans des électrolytes d'acide acétique. Le Th(IV) en revanche, était décrit comme un mauvais analogue du Pu(IV), tout comme l'U(VI) pour le Pu(VI). Les travaux réalisés par Kuczewski *et al.*[4] montrent donc que la séparation des différents états d'oxydation du plutonium est possible par électrophorèse capillaire avec un électrolyte d'acide acétique 1 mol.L-1. Les travaux réalisés par Kuczewski *et al.*[4] ont été poursuivis par Bürger *et al.*[5], Graser *et al.*[6], et enfin Willberger *et al.*[7–9] et confirment les résultats obtenus, en précisant notamment les mobilités des différents états d'oxydation du plutonium pour l'étude réalisée par Willberger *et al.*[9]. Un électrophérogramme acquis par Willberger et al. présente les mobilités électrophorétiques des différents états d'oxydation du

plutonium obtenus par électrochimie, avec l'électrolyte d'acide acétique à 1 mol.L^{-1}. Cet électrophérogramme est présenté en Figure 27.

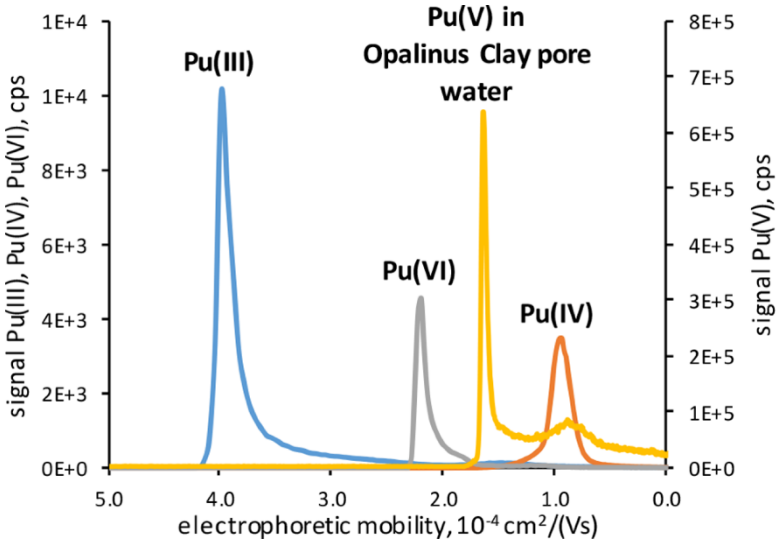

Figure 2. Electrophoretic mobilities of the different (5×10^{-7} M) Pu species measured in 1 M acetic acid (pH 2.4) with $U = 25$ kV and $\upsilon = 25$ °C.

Figure 27 - Electrophérogrammes d'échantillons contenant du plutonium à différents états d'oxydation dans des électrolytes d'acide acétique à 1 mol.L^{-1} et à pH 2,4

Figure issue de la littérature[9]

Dans ses travaux de thèse, Willberger systématise l'ordre de migration des actinides et conclut que l'ordre de migration An(III)>An(VI)>An(V)>An(IV) est valable pour l'uranium, le neptunium, le plutonium ainsi que l'américium.

A.3. Séparation de l'uranium, du Pu(VI) et de la fraction produits de fission/actinides mineurs d'un échantillon de combustible nucléaire usé par CE-ICP-MS

La thèse réalisée par Martelat B. au CEA/LANIE visait à développer une méthode pour l'analyse isotopique de l'U et du Pu dans des échantillons de combustible nucléaire usé par couplage entre la CE et l'ICP-MS à multicollection[10]. L'acide acétique avait été choisi pour réaliser la séparation U/Pu/PF+AM en se basant sur l'étude de Kuczewski *et al.*[4]. Pour étudier la migration de Pu, l'auteur avait tout d'abord réalisé la séparation d'un échantillon synthétique n'ayant subi aucun cycle d'oxydation ou de réduction. L'électrophérogramme relatif à cette séparation est présenté en Figure 28.

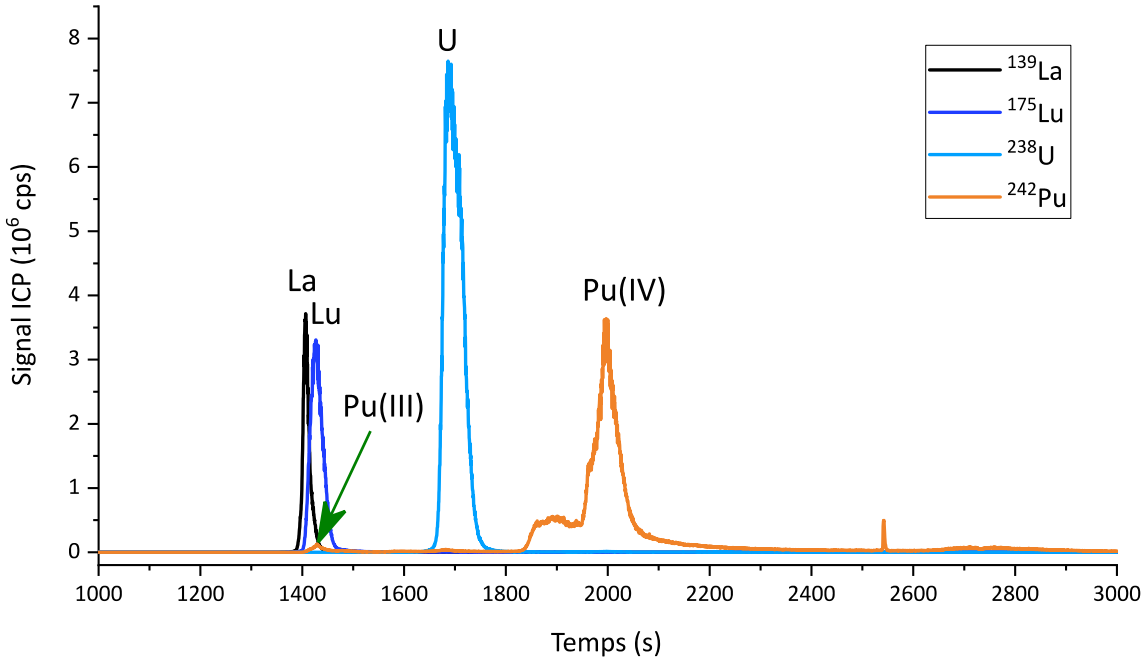

Figure 28 - Electrophérogramme obtenu pour un échantillon simulant dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mM et à pH 3 avec 100 mmol.L^{-1}de NH_4NO_3

Figure réalisée avec les données de Martelat[10]

Seuls les états d'oxydation +III et +IV du plutonium étaient observés dans ce cas. Le temps de migration de Pu(III) était identique à celui de l'Am(III) et des Ln(III). Pu(III) ne pouvait donc pas être choisi pour réaliser la séparation U/Pu/PF+AM d'un échantillon de combustible nucléaire usé du fait des interférences isobariques ^{241}Am(III)/^{241}Pu(III) et ^{242m}Am(III)/^{242}Pu(III). Le Pu(IV) migrait seulement lors de l'application d'une pression sur le vial d'entrée et le pic de migration présentait une allure déformée, indiquant une probable hydrolyse du Pu(IV). De plus, l'U(VI) migrait avant le Pu(IV). Pour un échantillon de combustible nucléaire usé, la traînée du pic de ^{238}U, composant environ 90% de l'échantillon, interfère avec le pic de migration du ^{238}Pu(IV). Pour ces raisons, le choix de l'état d'oxydation de plutonium ne se porte pas sur Pu(IV) pour réaliser la séparation U/Pu/PF+AM d'un échantillon de combustible nucléaire usé.

Le choix de l'état d'oxydation doit donc se faire entre Pu(V) et Pu(VI) qui migrent tous deux avant l'U(VI). Le Pu(V) n'est pas adapté pour la réalisation d'une séparation par CE, car ce n'est pas un état de valence stable, dismutant en Pu(IV) et en Pu(VI). C'est donc le Pu(VI) qui a été choisi, le pic de Pu(VI) migrant entre les pics de Ln(III) et d'U(VI) selon l'étude de Kuczewski *et al.*[4]. Pour réaliser l'oxydation du Pu en Pu(VI), l'utilisation d'agents chimiques oxydants est une technique d'ores et déjà employée pour la réalisation de séparations sur résines échangeuses d'ions. L'acide perchlorique concentré avait été choisi comme agent oxydant dans les travaux précédents afin d'éviter l'ajout d'espèces métalliques à l'échantillon[10]. Le

protocole développé par l'auteur consistait à mettre à sec l'échantillon, à reprendre le résidu sec dans l'acide perchlorique 1 mol.L^{-1}, puis à placer l'échantillon sur une plaque chauffante pour le faire fumer jusqu'à obtention d'un résidu sec. Ces opérations étaient répétées deux fois. Le protocole fut tout d'abord réalisé avec un échantillon simulant U/Pu/La/Lu. Les électrophérogrammes obtenus pour cet échantillon montraient l'obtention d'un unique pic de Pu(VI). De plus, une analyse menée sur le même échantillon trois mois après la première analyse montrait la stabilité du Pu(VI) dans le temps. Ce protocole d'oxydation fut donc appliqué à un échantillon de combustible MOX usé. Dans ce cas, l'oxydation du Pu en Pu(VI) était incomplète, comme en attestait la présence de Pu(III), comigrant avec le pic d'Am(III). La présence de Pu(VI) majoritaire, permettait cependant l'analyse isotopique de l'U et du Pu de ce combustible nucléaire usé avec des précisions de l'ordre du pour-mille[11].

A.4. Choix de l'état d'oxydation préférentiel du plutonium pour la séparation des éléments du combustible nucléaire usé avec des électrolytes d'α-HCA

Pour les études réalisées dans ce chapitre, il a été décidé de conserver le choix du Pu(VI) comme état d'oxydation préférentiel pour l'analyse isotopique des éléments dans des échantillons de combustible nucléaire usé. Le Pu(III) a un comportement proche de l'Am(III) et du Cm(III), et il y a donc un risque de co-migration de ces éléments. Le Pu(IV) est instable vis-à-vis de l'hydrolyse, donne des pics non gaussiens et migre après l'U(VI). Enfin, le Pu(V) est difficile à stabiliser dans le milieu d'étude. Le Pu(VI), migrant avant le pic majoritaire d'uranium, est donc choisi *a priori*. Le choix de l'acide perchlorique pour réaliser l'oxydation a également été renouvelé au vu de son efficacité, notamment avec les échantillons simulants. La deuxième partie de ce chapitre porte sur les matériels et méthodes employés pour étudier l'oxydation du plutonium par l'acide perchlorique et la migration des actinides avec les électrolytes d'α-HCA choisis dans cette thèse.

B. Matériel et méthodes

La totalité des expériences de ce chapitre a été réalisée en boîte à gants, avec des échantillons contenant du plutonium. Un instrument commercial d'électrophorèse capillaire ne peut pas être utilisé en boîte à gants du fait de l'atmosphère corrosive y régnant et du manque d'espace. Un système développé au laboratoire est donc employé, couplé avec un ICP-MS nucléarisé, c'est-à-dire dont la source ICP est située à l'intérieur de la boîte à gants. L'ICP-MS quadripolaire utilisé est un XSeries II (ThermoFisher).

Le système d'électrophorèse est composé d'une enceinte étanche en PMMA dans laquelle se trouve un tube contenant l'électrolyte de séparation. Des "traverses" situées sur le couvercle de cette enceinte étanche permettent le passage d'un tube pour pressuriser l'enceinte, et d'une électrode pour appliquer le courant. L'injection de l'échantillon est réalisée en dehors de l'enceinte sur un portoir permettant la mise sous pression de tubes contenant les solutions de

rinçage, les électrolytes ou l'échantillon. L'application de la pression dans l'enceinte et dans ces tubes est réalisée par un contrôleur de pression Fluigent. Une photographie de l'enceinte du système d'électrophorèse capillaire utilisé est présentée en Figure 29.

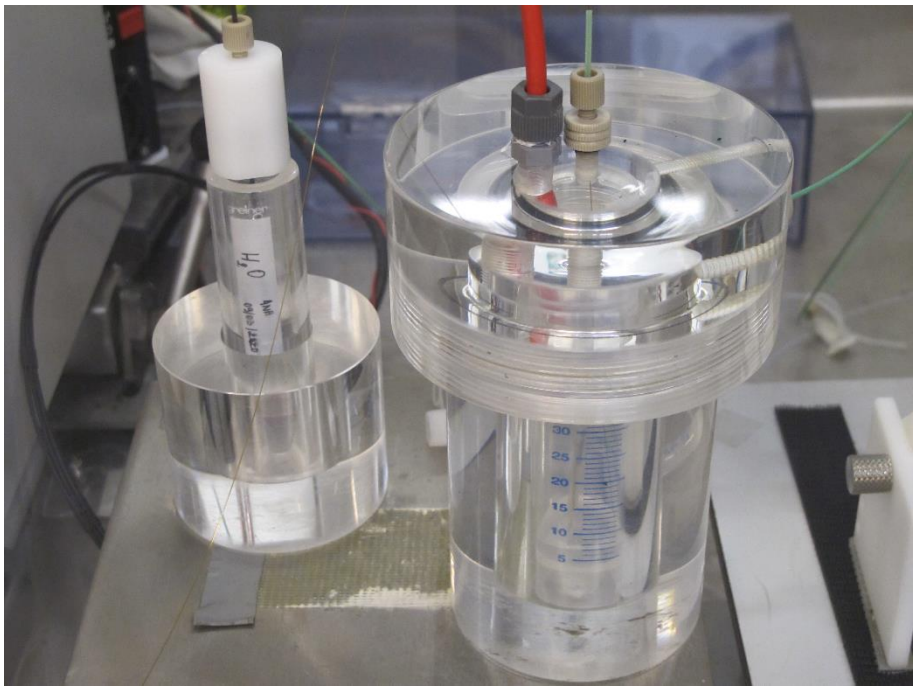

Figure 29 - Photographie de l'enceinte d'électrophorèse capillaire utilisée dans ce chapitre

Les capillaires utilisés dans ce chapitre sont en silice vierge et ont un diamètre interne de 50 µm. Les capillaires ont été préconditionnés avant leur première utilisation selon un protocole identique à celui du chapitre 2. Entre chaque séparation, les capillaires ont été rincés selon un protocole identique à celui utilisé au chapitre 2.

Les électrolytes d'acide acétique, d'HMBA et d'HIBA ont également été préparés avec un protocole identique à celui du chapitre précédent. Des échantillons simulants ont été réalisés en utilisant des solutions SPEX de lanthane, de lutécium et d'uranium à des concentrations de 1000 ppm. Une solution mère de ^{239}Pu à une concentration de 100 ppm a été utilisée pour les ajouts de plutonium. Cette solution contient également des traces de ^{240}Pu, de ^{241}Pu et de ^{241}Am provenant de la décroissance de ^{241}Pu. Les échantillons de combustible MOX usé ont été préparés par prélèvement d'une solution de dissolution d'un combustible MOX usé dans l'acide nitrique 8 mol.L^{-1}, d'une concentration d'environ 325 ppm en uranium, suivi d'une mise à sec avant des étapes de traitement qui seront détaillées ultérieurement.

L'injection hydrodynamique des échantillons a été réalisée par application de pression sur le tube contenant l'échantillon. Le volume d'injection a été calculé par la loi de Hagen-Poiseuille, et visualisé à l'ICP-MS grâce à l'ajout d'indium à une concentration de 1 ppm dans l'électrolyte de séparation.

L'attribution des pics obtenus par ICP-MS a été réalisée par identification des différents m/z relatifs à chaque élément et à l'aide des isotopes non interférés. Par souci de concision, la légende des électrophérogrammes présente par exemple "^{XXX}Elt" là où elle devrait présenter "m/z = XXX". Afin de lever toute ambigüité en cas d'interférence isobarique et de faciliter la lecture, chaque pic est annoté relativement à son élément et à son état d'oxydation.

Par exemple, un pic d'américium, identifié par une montée de signal aux m/z 241, 242 et 243 sera annoté Am(III). Un pic de plutonium, identifié par une montée de signal aux m/z 238, 239, 240, 241 et 242 sera annoté Pu(VI) par exemple. La légende explicite dans ce cas "^{239}Pu" et "^{241}Am". Il est clair que le signal à m/z=241 observé lors de la migration de ^{239}Pu(VI) est bien dû à ^{241}Pu(VI) et non à ^{241}Am(III), ce dernier étant seulement présent lors de la migration du pic d'Am et annoté Am(III).

C. Etude de l'oxydation du plutonium par l'acide perchlorique

C.1. Expériences préliminaires

Pour les études préliminaires de l'oxydation du plutonium, des électrolytes d'acide acétique ont été utilisés, pour reproduire et confirmer ou infirmer les observations faites dans les travaux réalisés précédemment au laboratoire[10].

Le cycle d'oxydation à l'acide perchlorique a tout d'abord été réalisé avec un échantillon simulant, contenant du lanthane, du lutécium à une concentration de 4 ppm, de l'uranium et du plutonium à une concentration de 20 ppm. Le rapport ^{239}Pu/^{175}Lu dans cet échantillon est donc de 5. Un cycle d'oxydation à l'acide perchlorique a été réalisé en ajoutant 500 µL d'$HClO_4$ à 1 mol.L^{-1} à l'échantillon et en plaçant l'échantillon sur une plaque chauffante, réglée à une température suffisante pour réaliser le fumage de l'échantillon par l'acide perchlorique, jusqu'à obtention d'un résidu sec. Cette opération a été réalisée trois fois. L'échantillon a été ensuite été dissous dans l'acide acétique 400 mmol.L^{-1}, auquel sont ajoutés 5 mmol.L^{-1} de perchlorate de sodium, puis a été injecté dans le capillaire. L'ajout de perchlorate de sodium permet de rester en milieu oxydant, selon les précédents travaux[10]. L'électrolyte utilisé pour cette séparation était l'acide acétique à 400 mmol.L^{-1} et à un pH de 3. L'électrophérogramme relatif à la séparation de l'échantillon simulant avec un électrolyte d'acide acétique et après oxydation par l'acide perchlorique 1 mol.L^{-1} est présenté en Figure 30.

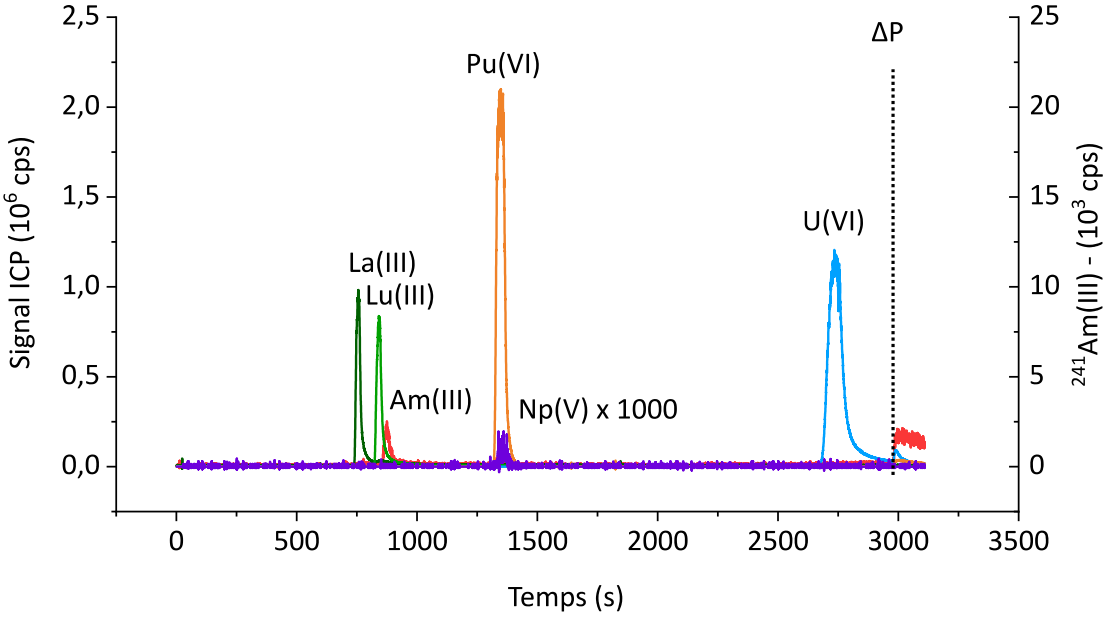

Figure 30 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant dans un électrolyte d'acide acétique à 400 mmol.L^{-1} et à pH 3 + 5 mmol.L^{-1} de $NaClO_4$

Echantillon simulant oxydé 3x par $HClO_4$ 1M

U=20 kV, ΔP=31 mbar, Injection 1% V_{cap}

Le trait en pointillés indique le moment où la pression est augmentée pour faire migrer le Pu(IV). Cette remarque est valable dans tout le chapitre 3.

Avec un électrolyte d'acide acétique, les lanthanides trivalents ne sont pas séparés. Un pic de ^{241}Am(III) est également présent avec un temps de migration identique à celui du Lu(III). Un pic de plutonium est observé pour un temps de migration de 1350 secondes. Ce pic migre avec un temps de migration proche de celui du ^{237}Np(V) présent à l'état de traces dans l'échantillon. Ce pic est attribué à Pu(VI) d'après les travaux de Kuczewski et *al.*[4]. Il est donc possible de formuler l'hypothèse que le cycle d'oxydation à l'acide perchlorique permet l'oxydation du Pu de l'échantillon simulant en Pu(VI). Pour quantifier le plutonium présent sous forme de Pu(VI), une comparaison entre l'aire des pics de ^{175}Lu et de ^{239}Pu a été réalisée. Sur l'électrophérogramme de la Figure 30, le rapport ^{239}Pu(VI)/^{175}Lu a une valeur de 4 comparativement à la valeur de référence de 5, indiquant qu'environ 80% du plutonium théoriquement présent est observé sous forme de Pu(VI). Aucun pic de Pu(III), Pu(V) ou de Pu(IV) n'a été observé pour l'électrophérogramme de la Figure 30. L'uranium (VI) migre en fin de séparation, à un temps de 2740 s. La séparation obtenue pour la Figure 30 est identique à celle obtenue précédemment au laboratoire[7], et l'ordre de migration est conforme à celui observé pour des électrolytes d'acide acétique.

Le cycle d'oxydation a été réalisé identiquement pour un échantillon de combustible MOX usé. Les conditions de séparation et d'oxydation sont en tout point identiques pour l'échantillon de combustible nucléaire usé. L'électrophérogramme obtenu pour la séparation des constituants de l'échantillon de combustible MOX usé après oxydation à l'acide perchlorique est présenté en Figure 31.

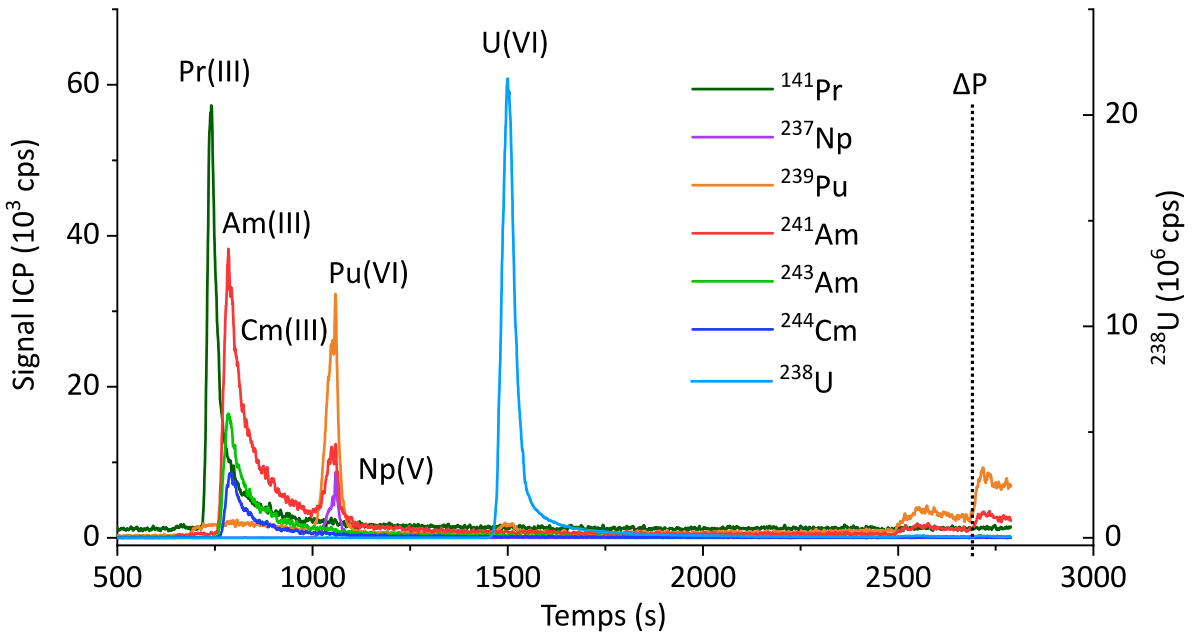

Figure 31 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'acide acétique à 400 mmol.L^{-1} et à pH 3 + 5 mmol.L^{-1} de $NaClO_4$

Echantillon de MOX usé oxydé 3x par $HClO_4$ 1M

U=20 kV, ΔP=125 mbar, Injection 1% V_{cap}

Les lanthanides trivalents (représentés ici par le Pr) de l'échantillon de combustible MOX usé ont un comportement analogue à celui observé pour l'échantillon simulant. L'Am(III) et le Cm(III) ne sont pas séparés et migrent avec un temps de migration de 760 secondes. Une augmentation de signal pour les isotopes du Pu, à un temps de migration similaire à celui de l'Am(III) et du Cm(III), indique la présence de Pu(III), contrairement à ce qui était observé pour l'échantillon simulant. Un pic de plutonium correspondant au Pu(VI) est observé à un temps de migration de 1040 secondes. Un pic de ^{237}Np(V) est présent et co-migre avec le Pu(VI). La proximité entre les temps de migration de Np(V) et de Pu(VI) avait déjà été observée par Kuczewski *et al.*[4]. L'U(VI) migre en dernier, conformément à ce qui était observé pour l'échantillon simulant. Il a été constaté que le signal de Pu ne retournait pas à la ligne de base après la montée de signal correspondant au Pu(III) et ce jusqu'à la fin de la séparation. En fin de séparation, une pression de 1 bar est appliquée afin de rincer le capillaire et de vérifier que tous les éléments ont migré. Cette application de pression entraîne une augmentation de signal

pour tous les éléments et la migration de Pu(IV). Un agrandissement du signal du Pu est présent en Figure 32.

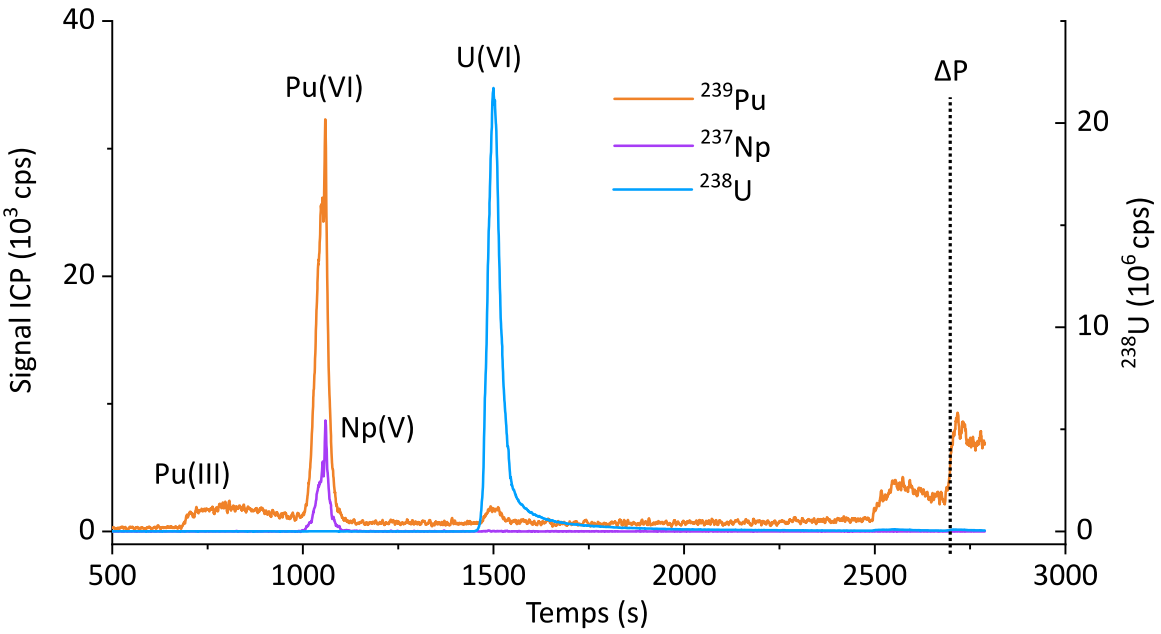

Figure 32 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'acide acétique à 400 mmol.L^{-1} et à pH 3 + 5 mmol.L^{-1} de $NaClO_4$

Echantillon de MOX usé oxydé 3x par $HClO_4$ 1M

U=20 kV, ΔP=125 mbar, Injection 1% V_{cap}

Signaux de Np, Pu, et U uniquement

Ce signal de fond constant pour le plutonium pourrait être dû à un équilibre rédox entre les différents états d'oxydation du plutonium et particulièrement entre le Pu(III) et le Pu(IV). Cet équilibre est décrit comme rapide par de nombreuses études de la littérature[1–3]. Ainsi, le signal observé pourrait être causé par l'oxydation du Pu(III) ou la réduction du Pu(IV) en cours de séparation. Cette augmentation de la ligne de base pour le signal du Pu sera observée à plusieurs reprises dans ce chapitre.

Devant la difficulté d'obtenir une oxydation reproductible et totale ou quasi-totale du plutonium, et devant la difficulté de vérifier si la totalité du plutonium est observée sur l'électrophérogramme, un indicateur pour quantifier le plutonium observé en ICP-MS a été recherché. L'indicateur choisi est le rapport ^{239}Pu/^{243}Am. Les demies-vies des isotopes ^{239}Pu et ^{243}Am étant de 24100 ± 11 a et de 7370 ± 17 a[12], la valeur du rapport ^{239}Pu/^{243}Am évolue très peu avec le temps. Ainsi, il peut être considéré comme invariant depuis des mesures effectuées en mars 2015 au laboratoire où le rapport ^{239}Pu/^{243}Am avait une valeur de 11,77 ± 0,06 dans cette solution de dissolution de combustible MOX[13]. La mesure des aires des pics de ^{239}Pu et

de ^{243}Am permet ainsi d'estimer la quantité de plutonium présent dans un état d'oxydation. Ainsi, sur la Figure 31, le rapport des aires des pics de ^{239}Pu(VI) et de ^{243}Am(III) est de 0,75, indiquant que la quasi-totalité du plutonium n'est pas présente sous forme de Pu(VI). Ce fait, conjugué à la présence de Pu(III) montre que le cycle d'oxydation à l'acide perchlorique ne permet l'obtention d'un unique pic de Pu(VI), et ce seulement pour l'échantillon de combustible nucléaire usé. Une différence de stabilité du Pu(VI) entre l'échantillon simulant et l'échantillon de combustible MOX usé est ainsi observée. La multiplicité des espèces chimiques présentes dans l'échantillon de MOX usé ou sa radioactivité supérieure sont des explications possibles de la différence de comportement entre les échantillons simulants et réels. Une étude plus approfondie du cycle d'oxydation à l'acide perchlorique a été réalisée, pour développer un protocole permettant une oxydation reproductible de la totalité du plutonium en Pu(VI) dans une solution de dissolution de combustible MOX usé.

C.2. Etude détaillée du cycle d'oxydation à l'acide perchlorique

Afin d'étudier plus en détail le cycle d'oxydation à l'acide perchlorique, une série d'expériences a été réalisée pour déterminer l'état d'oxydation majoritaire du plutonium aux différentes étapes de ce cycle. Les matériels et méthodes utilisés pour réaliser cette étude sont présentés dans la sous-partie suivante.

C.2.1. Méthodes

L'électrolyte utilisé est toujours l'acide acétique, et le montage de CE-ICP-MS reste également inchangé. Un échantillon simulant a été repréparé à partir des solutions décrites en section B, contenant du lanthane, du lutécium et du plutonium à une concentration de 4 ppm, et de l'uranium à une concentration de 40 ppm. L'échantillon a ensuite été mis à sec sur la plaque chauffante située en boîte à gants. Une première analyse a été réalisée avant oxydation en reprenant le résidu sec de La, Lu, U et Pu dans l'acide perchlorique à pH 3 et en prélevant un aliquot pour séparation et analyse par CE-ICP-MS. L'échantillon a ensuite été remis à sec.

Un échantillon de MOX a été préparé en prélevant 50 µL d'une solution de dissolution de combustible nucléaire usé à une concentration en uranium d'environ 325 ppm. Cette solution a été mise à sec, avant reprise par une solution d'acide perchlorique ajustée à un pH de 3. Après prélèvement d'un aliquot pour séparation et analyse par CE-ICP-MS, l'échantillon a de nouveau été mis à sec.

Après mise à sec, le cycle d'oxydation à l'acide perchlorique a été réalisé pour l'échantillon simulant et pour l'échantillon de combustible MOX usé en réalisant un fumage de l'échantillon sur une plaque chauffante par 500 µL d'acide perchlorique 1 mol.L^{-1}. Cette opération a été réalisée trois fois. Entre chaque étape d'oxydation, l'échantillon a été repris par de l'acide perchlorique à pH 3, et un aliquot prélevé pour séparation et analyse par CE-ICP-MS. L'échantillon a ensuite été remis à sec pour la réalisation de l'étape d'oxydation suivante.

Un schéma synoptique des traitements effectués sur les échantillons simulants et de combustible MOX usé est présenté Figure 33.

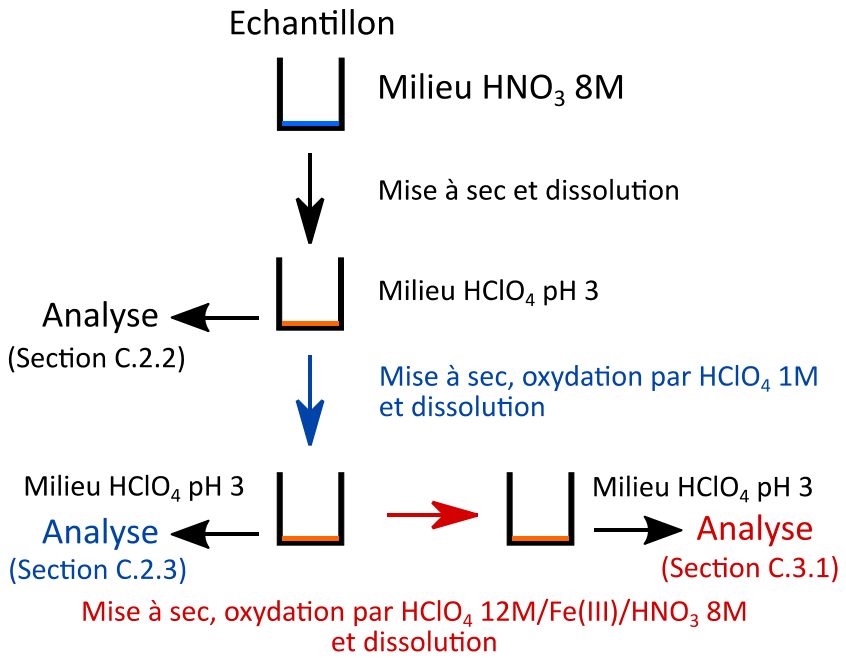

Figure 33 - Schéma synoptique des cycles d'oxydation réalisés sur les échantillons simulants et de MOX usé

Une fois le prélèvement des aliquots effectués, ceux-ci étaient transférés sans attendre dans la boîte à gants où le système d'électrophorèse était installé.

C.2.2. Analyse des échantillons non-oxydés

Le premier échantillon analysé est celui relatif à l'échantillon simulant n'ayant subi aucune étape d'oxydation. L'électrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant n'ayant pas été oxydé est présenté en Figure 34.

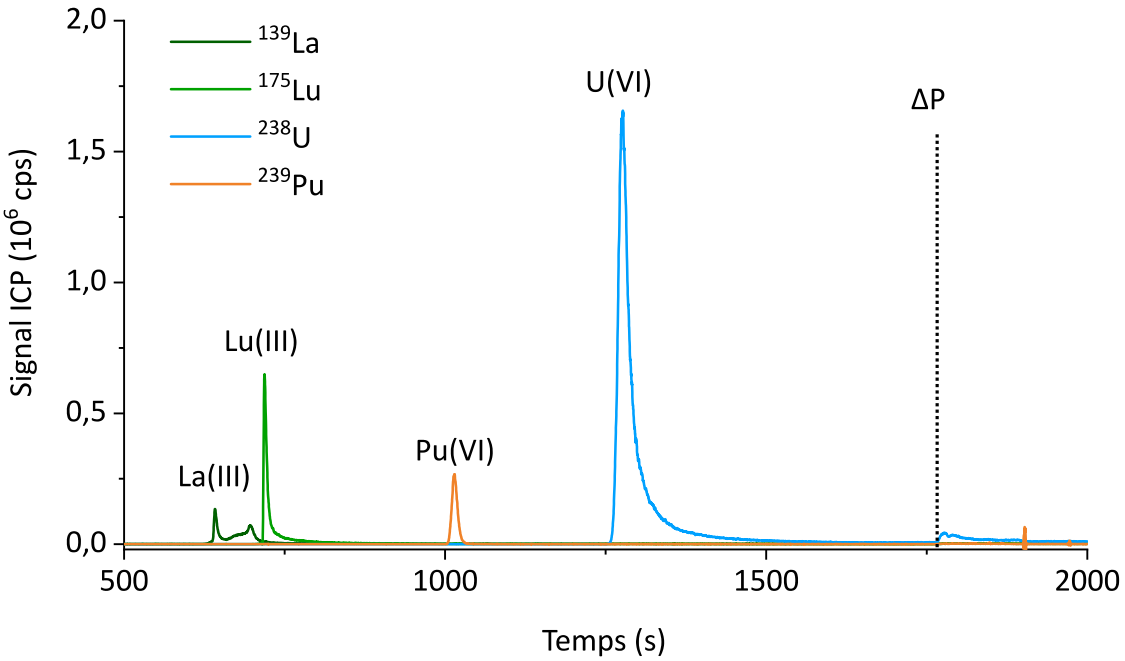

Figure 34 – Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon simulant non oxydé

U=20 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap}

Un seul pic est présent pour le plutonium, à un temps de migration de 1010 secondes, correspondant à celui du Pu(VI). L'uranium migre en fin de séparation, conformément à ce qui était observé dans la partie C.1. Il est à noter que seul un pic de Pu(VI) est observé pour l'échantillon n'ayant subi aucune étape d'oxydation. Un agrandissement du signal de plutonium obtenu pour l'échantillon simulant non oxydé est présenté en Figure 35.

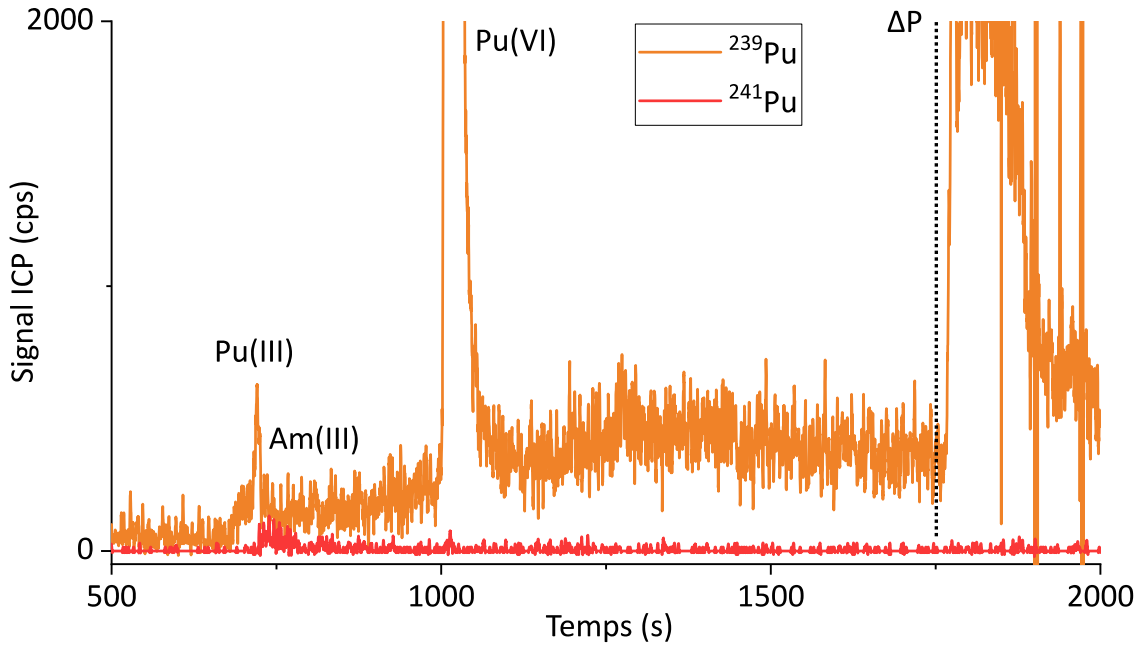

Figure 35 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon simulant non oxydé

U=20 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap}

Signaux de Pu et d'Am uniquement

Pour un temps de migration de 720 secondes, une augmentation de signal de plutonium est observée. Cette augmentation se déroule à un temps proche du pic de migration du ^{241}Am(III) résiduel contenu dans la solution de plutonium utilisée pour préparer l'échantillon simulant. Cette augmentation de signal est donc attribuée à la présence de Pu(III) dans l'échantillon. Le signal de plutonium reste supérieur au bruit de fond jusqu'à la migration de Pu(IV) en fin de séparation. La présence de ce signal constant indiquerait que, malgré la présence majoritaire de Pu(VI), il subsiste une faible quantité de Pu(III) et de Pu(IV) en équilibre dans l'échantillon simulant non oxydé. Pour l'électrophérogramme de la Figure 34, le rapport ^{239}Pu/^{175}Lu a une valeur de 0,45 à comparer à la valeur théorique de 1, indiquant qu'environ 45% du plutonium théoriquement présent est observé sur l'électrophérogramme. Le reste du plutonium pourrait être présent sous forme de colloïdes ou d'un précipité dans le tube d'échantillon, et donc non observable par l'ICP-MS[2]. Cette hypothèse est renforcée par la présence de pics très fins pour le plutonium lors de l'application de pression en fin de séparation, qui pourraient correspondre au signal d'espèces colloïdales de Pu.

La répétition de cette expérience pour l'échantillon de combustible MOX usé permet de montrer s'il y a ou non des différences d'état d'oxydation du plutonium entre les échantillons

simulant et de combustible MOX usé. L'électrophérogramme relatif à l'échantillon de combustible MOX usé non oxydé est présenté en Figure 36.

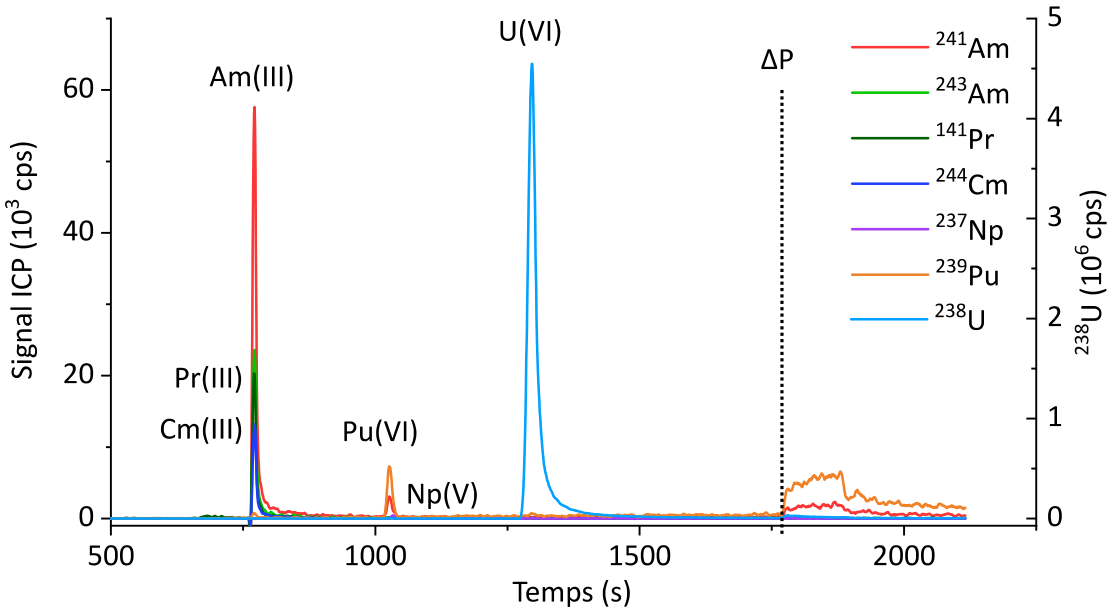

Figure 36 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon de MOX usé non oxydé

U=20 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap}

Le comportement des lanthanides (représentés ici par le Pr) est identique pour l'échantillon de combustible MOX usé et pour l'échantillon simulant. Le comportement du plutonium observé en partie C.1 pour l'échantillon de combustible MOX usé est retrouvé ici. En intégrant les pics de ^{239}Pu(VI) et de ^{243}Am, une valeur de 0,44 est obtenue. Cette valeur est nettement inférieure à la valeur de référence de 11,77 ± 0,06, calculée d'après des mesures réalisées en 2015. Ainsi, le Pu(VI) n'est pas l'état d'oxydation majoritaire pour l'échantillon de combustible MOX usé n'ayant pas subi d'étape d'oxydation, contrairement à ce qui était observé pour l'échantillon simulant. Dans l'échantillon simulant, 45% du signal théorique pour le plutonium est observé, tandis que seulement 5% du signal théorique de plutonium est effectivement observé dans le cas de l'échantillon de combustible MOX usé. Cette différence entre les échantillons simulants et réels en partie C.1.1 pourrait ainsi être expliquée par une différence de l'état d'oxydation initial du plutonium dans ces deux solutions.

Les échantillons simulants et de combustible MOX usé ont ensuite été oxydés par l'acide perchlorique 1 mol.L^{-1}, après remise à sec de l'échantillon. Cette opération a été réalisée trois fois, avec prélèvement d'un aliquot pour séparation et analyse par CE-ICP-MS à chaque étape. Les résultats obtenus pour les échantillons oxydés une et deux fois par l'acide perchlorique 1

mol.L^{-1} sont similaires à ceux obtenus pour les échantillons oxydés 3 fois, que ce soit pour l'échantillon de MOX usé ou pour l'échantillon simulant. L'électrophérogramme obtenu pour un échantillon simulant oxydé trois fois par l'acide perchlorique 1 mol.L^{-1} est présenté en Figure 37.

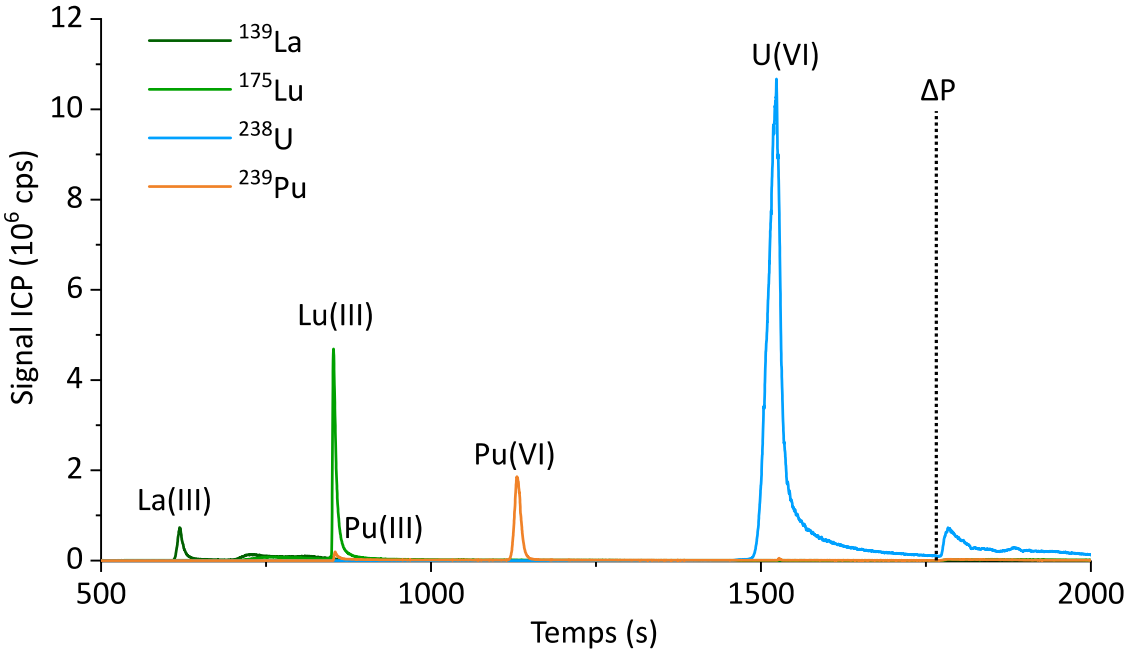

Figure 37 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon simulant oxydé 3x par $HClO_4$ 1M

U=20 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap}

La forme du pic des lanthanides est de nouveau non gaussienne. La forme du pic d'uranium et le temps de migration sont conformes aux expériences précédentes et aux données de la littérature[10]. L'état d'oxydation majoritaire pour le plutonium est le Pu(VI), conformément à ce qui était observé pour l'échantillon simulant non oxydé, et pour les expériences préliminaires. La Figure 38 présente le signal obtenu pour le plutonium en agrandissant l'échelle, afin de mieux visualiser les états d'oxydation présents.

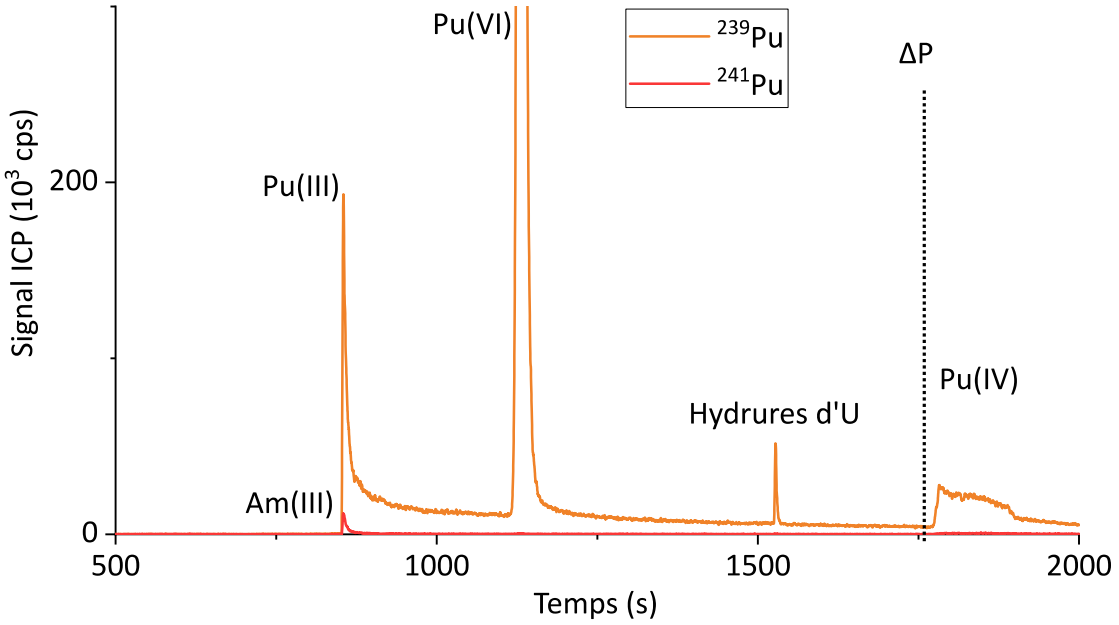

Figure 38 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon simulant oxydé 3x par $HClO_4$ 1M

U=20 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap}

Signaux de Pu et d'Am uniquement

La Figure 38 montre que les trois états d'oxydation – +III, +IV et +VI – sont présents pour l'échantillon simulant oxydé trois fois par l'acide perchlorique 1 mol.L^{-1}. L'équilibre hypothétique entre ces trois états d'oxydation est mis en évidence pour cet échantillon par la présence d'un signal non nul après la migration de Pu(III) et ce jusqu'à la fin de la séparation. Le cycle d'oxydation à l'acide perchlorique 1 mol.L^{-1} n'est donc pas satisfaisant pour obtenir l'oxydation complète et reproductible du Pu en Pu(VI), du fait de la présence de faibles quantités de Pu(III) et de Pu(IV) dans l'échantillon. De plus, le rapport ^{239}Pu(VI)/^{175}Lu a une valeur de 0,48, à comparer à la valeur théorique de 1, pour l'électrophérogramme de la Figure 37. En comparant cette valeur de 48 % avec celle obtenue pour l'échantillon non oxydé, qui est de 45%, il est possible de conclure que le cycle d'oxydation à l'acide perchlorique 1 mol.L^{-1} n'a pas d'influence sur la quantité de Pu(VI) présent dans l'échantillon simulant.

Afin de vérifier l'hypothèse que le cycle d'oxydation à l'acide perchlorique 1 mol.L^{-1} ne permet pas d'oxyder complètement et de manière reproductible le plutonium, ces expériences ont été répétées pour l'échantillon de combustible MOX usé. L'électrophérogramme obtenu pour un échantillon de combustible MOX usé oxydé trois fois par l'acide perchlorique 1 mol.L^{-1} est présenté en Figure 39.

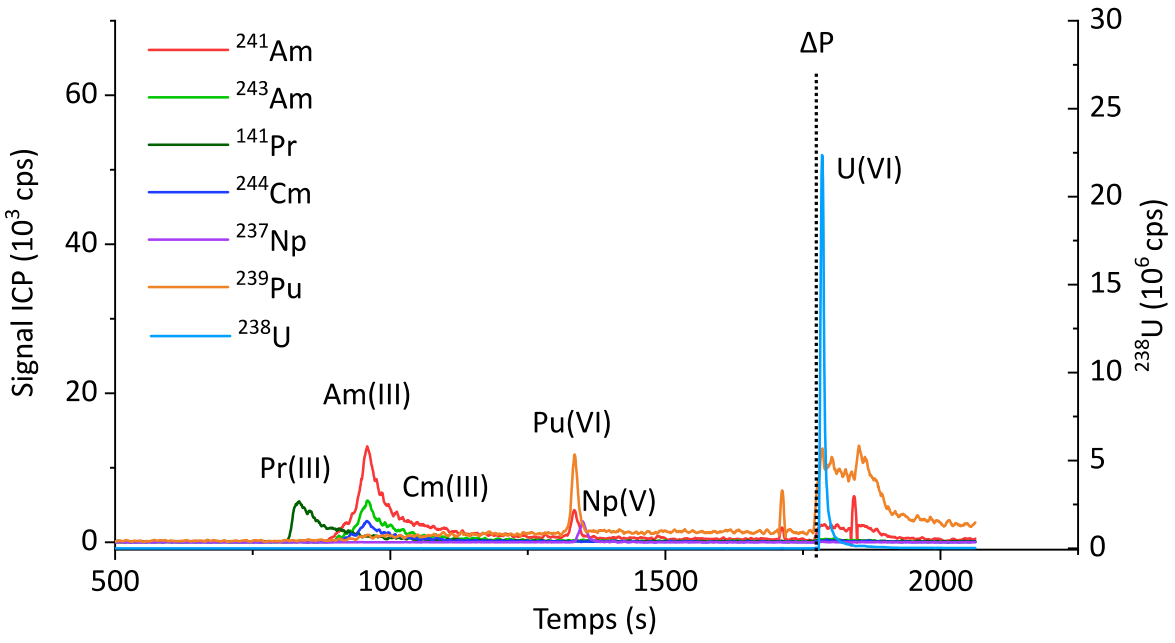

Figure 39 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon de MOX usé oxydé 3x par $HClO_4$ 1M

U=20 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap}

Le comportement des lanthanides, des actinides mineurs – Am(III) et Cm(III) – ainsi que de l'uranium est conforme à ce qui était observé précédemment et aux études de la littérature [11]. Le comportement du plutonium est une nouvelle fois caractérisé par la présence de l'équilibre entre les trois états d'oxydation +III, +VI et +IV. Le rapport ^{239}Pu(VI)/^{243}Am(III), calculé par intégration de l'aire des pics, a une valeur de 0,47. Cette valeur est inférieure à la valeur de référence (11,77 ± 0,06), confirmant que la majorité du Pu n'est pas présente sous la forme de Pu(VI). Si l'intégralité du signal de plutonium est intégrée, la valeur du rapport ^{239}Pu/^{243}Am(III) est de 6,81 et reste inférieure à la valeur de référence. Cela signifie qu'environ la moitié du Pu théoriquement présent n'est pas observée lors de la séparation par CE. Ce plutonium manquant pourrait être présent sous la forme d'espèces hydrolysées, polymériques et/ou colloïdales de Pu(IV), non observées en CE-ICP-MS[2].

Malgré une augmentation de la proportion de Pu(VI) dans l'échantillon de combustible MOX usé après oxydation par l'acide perchlorique 1 mol.L^{-1}, le cycle d'oxydation employé n'est pas satisfaisant. Les différences observées entre l'échantillon simulant et l'échantillon de combustible MOX usé pourraient être expliquées par une différence dans l'état d'oxydation majoritaire dans les échantillons avant même la réalisation du cycle d'oxydation. Ces différences pourraient être dues à la complexité de l'échantillon de combustible MOX usé ou à sa radioactivité supérieure.

C.2.3. Oxydation du plutonium par l'acide perchlorique en présence de fer(III) et d'acide nitrique

Une hypothèse pour expliquer l'inefficacité du cycle d'oxydation à l'acide perchlorique a été formulée par Chitnis *et al.*[14] et Chander *et al.*[15]. Selon ces auteurs, lors de l'opération de fumage par l'acide perchlorique, des réactions secondaires conduisent à l'apparition d'eau oxygénée dans le milieu réactionnel.

L'eau oxygénée est un agent chimique utilisé pour la réduction de Pu dans ses états d'oxydation +III et +IV[2]. Sa formation entraînerait la réduction du Pu(VI) formé, et donc l'équilibre entre les états d'oxydation +III, +IV et +VI observé précédemment.

Chitnis *et al*. proposent un protocole pour oxyder le plutonium complètement et de manière reproductible, par un ajout de fer(III) et d'acide nitrique concentré au milieu réactionnel. Ces agents chimiques entraîneraient la destruction de l'eau oxygénée[14].

Pour vérifier l'efficacité de la procédure proposée par Chitnis *et al.*[14], une étape d'oxydation à l'acide perchlorique en présence de fer et d'acide nitrique a été réalisée pour les échantillons simulants et de combustible MOX usé. Pour ce faire, une solution d'oxydation a été préparée en mélangeant de l'acide perchlorique 12 $mol.L^{-1}$, une solution SPEX de fer(III) à 1000 ppm et une solution d'acide nitrique à 8 $mol.L^{-1}$ en proportions 1/1/1 (v/v/v). Cette solution a été ajoutée aux échantillons simulants et de combustible MOX usé avant oxydation sur plaque chauffante. Les échantillons ont ensuite été repris dans l'acide perchlorique à pH 3 avant séparation et analyse par CE-ICP-MS.

L'électrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant oxydé par un mélange $HClO_4/HNO_3/Fe(III)$ est présenté en Figure 40.

L'ajout de fer et d'acide nitrique ne change pas les temps de migration des analytes. Pour le plutonium, seul un pic de Pu(VI) est présent. Afin de vérifier si l'oxydation du plutonium est complète pour cet échantillon, le rapport $^{239}Pu/^{175}Lu$ a été calculé à une valeur d'environ 1. Cette valeur est dans l'ordre de grandeur de la valeur théorique de 1, le lutécium et le plutonium étant présents en concentrations égales dans l'échantillon simulant, indiquant que le plutonium a été oxydé en Pu(VI).

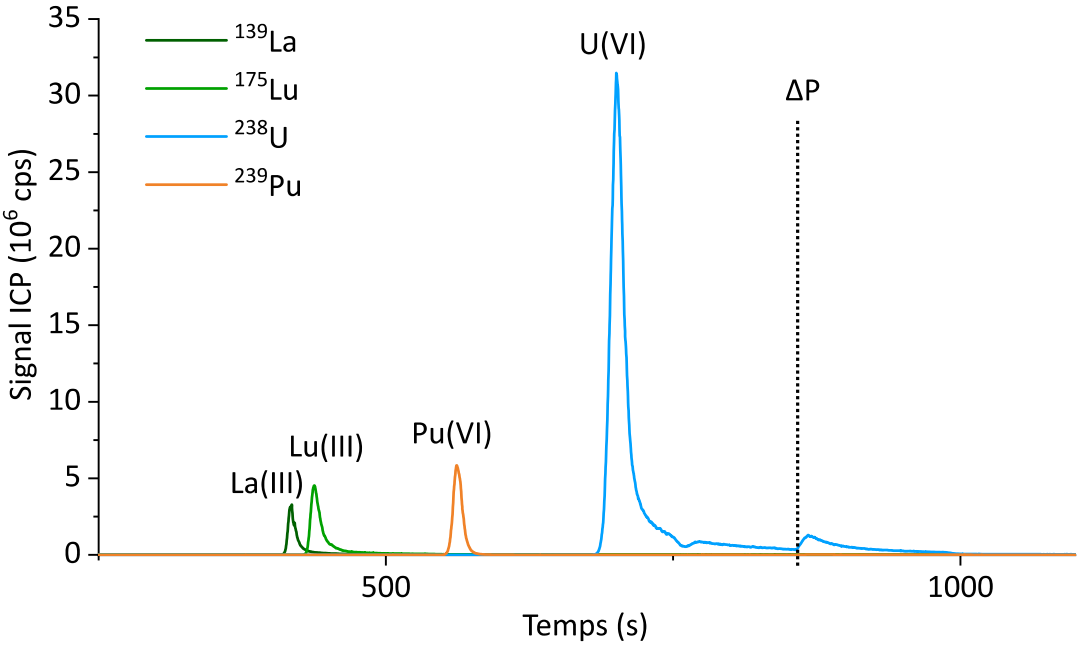

Figure 40 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon simulant oxydé par un mélange $HClO_4/HNO_3/Fe$

U=20 kV, ΔP=150 mbar, Injection 1% V_{cap}

Analyse à j+1 après oxydation

La réalisation de l'oxydation de l'échantillon de combustible MOX usé par le mélange $HClO_4/HNO_3/Fe(III)$ permettra de valider ou d'invalider l'utilisation de fer(III) et d'acide nitrique dans le cycle d'oxydation du plutonium.

L'électrophérogramme obtenu pour l'échantillon de combustible MOX usé oxydé par un mélange $HClO_4/HNO_3/Fe(III)$ est présenté en Figure 41.

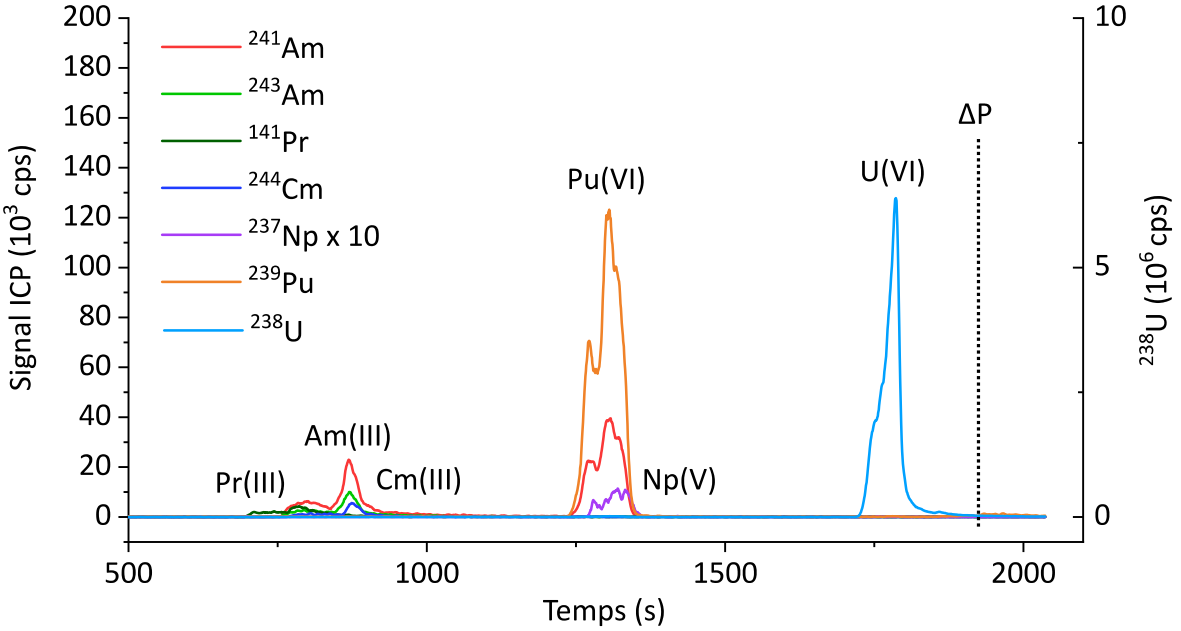

Figure 41 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon de MOX usé oxydé par un mélange $HClO_4/HNO_3/Fe$

U=20 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap}

La migration des lanthanides et des actinides mineurs est de nouveau inaffectée par la réalisation de l'étape d'oxydation. Le signal obtenu pour le Pu(VI) est en revanche beaucoup plus intense après oxydation par le mélange $HClO_4/HNO_3/Fe(III)$. Le rapport ^{239}Pu(VI)/^{243}Am(III) – obtenu par intégration de l'aire des pics – a une valeur de 11,4, proche de la valeur de référence (11,77 ± 0,06). L'ajout de fer(III) et d'acide nitrique permet une oxydation complète du Pu en Pu(VI).

Une seconde expérience a été réalisée en injectant le même échantillon le lendemain afin de vérifier si le Pu(VI) obtenu par oxydation avec le mélange $HClO_4/HNO_3/Fe(III)$ est stable vis-à-vis de la réduction.

L'électrophérogramme obtenu pour l'échantillon de combustible MOX usé oxydé par un mélange $HClO_4/HNO_3/Fe(III)$, réinjecté un jour après la première analyse est présenté en Figure 42.

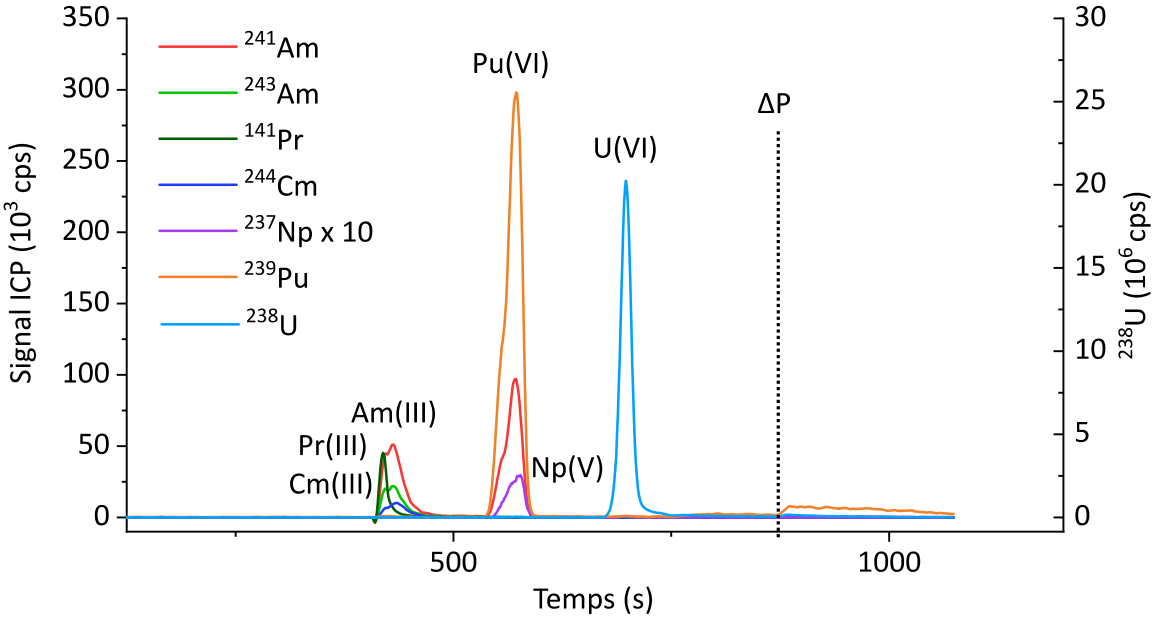

Figure 42 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'acide acétique à 250 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon de MOX usé oxydé par un mélange $HClO_4/HNO_3/Fe$

U=20 kV, ΔP=150 mbar, Injection 1% V_{cap}

Analyse à j+1 après oxydation

Aucun changement n'est observé entre les électrophérogrammes de la Figure 41 et de la Figure 42. Le Pu(VI) est présent dans des proportions similaires à celles obtenues la veille. Le rapport ^{239}Pu(VI)/^{243}Am(III) – obtenu par intégration de l'aire des pics – a une valeur de 10,8, légèrement inférieure à la valeur de référence (11,77 ± 0,06). Cette diminution du rapport ^{239}Pu(VI)/^{243}Am(III) pourrait indiquer une réduction partielle du Pu(VI). L'oxydation avec le mélange $HClO_4/HNO_3/Fe(III)$ est néanmoins satisfaisante puisqu'elle a permis l'oxydation du Pu en Pu(VI) pour l'échantillon de combustible MOX usé.

L'étude comparative réalisée sur les échantillons simulants et de combustible MOX usé a permis de mettre en exergue les différences dans l'état d'oxydation du plutonium présent dans les échantillons avant toute étape d'oxydation. Une autre conclusion de cette étude est que le Pu(VI) est plus stable dans les échantillons simulants que dans les échantillons de combustible MOX usé. Cette différence de stabilité pourrait être causée par la multiplicité des espèces chimiques présentes dans l'échantillon de MOX usé ou par une radioactivité supérieure des

échantillons de combustible MOX usé par rapport aux échantillons simulants. Cette étude a ainsi permis de montrer que le cycle d'oxydation à l'acide perchlorique 1 mol.L^{-1} ne permettait pas une oxydation complète et reproductible du Pu en Pu(VI) dans les échantillons de combustible MOX usé.

L'hypothèse retenue pour expliquer ce phénomène est la décomposition de l'acide perchlorique en eau oxygénée, tel que postulé par Chitnis *et al.*[10]. L'ajout de fer et d'acide nitrique permettrait, selon ces auteurs, la destruction de l'eau oxygénée formée et donc l'oxydation du Pu en Pu(VI). Les premières expériences effectuées avec un mélange $HClO_4/HNO_3$/Fe(III) ont permis de confirmer cette hypothèse. Cependant, des expériences réalisées ultérieurement ont montré que ce cycle ne permettait pas l'obtention systématique de Pu(VI). Ces expériences, ainsi qu'un cycle d'oxydation optimisé, sont présentées dans la sous-partie suivante.

C.3. Etude de l'oxydation du plutonium avec des électrolytes d' α-HCA

Dans cette sous-partie, les premières séparations d'un échantillon de combustible MOX usé avec des électrolytes d'α-HCA ont été réalisées. Dans un même temps, la capacité du cycle d'oxydation utilisant un mélange $HClO_4/HNO_3$/Fe(III) pour l'obtention l'oxydation reproductible du Pu en Pu(VI) a été vérifiée.

C.3.1. Oxydation avec un mélange $HClO_4/HNO_3$/Fe(III) et séparation avec un électrolyte d'HIBA à 170 mmol.L^{-1}

Un électrolyte d'HIBA a été choisi pour réaliser ces études préliminaires. La concentration d'HIBA, choisie sur la base des conclusions du chapitre 2, est égale à 170 mmol.L^{-1} à un pH de 3. L'échantillon étudié est identique à celui des sous-parties précédentes, à savoir une solution de dissolution d'un combustible MOX usé. Cet échantillon a été oxydé à l'aide d'un mélange $HClO_4/HNO_3$/Fe(III), sur une plaque chauffante réglée à une température suffisante pour le fumage de l'échantillon.

Le résidu sec obtenu après oxydation a été dissous dans une solution d'acide perchlorique ajustée à pH 3, avant séparation et analyse par couplage CE-Q-ICP-MS. L'électrophérogramme obtenu pour la séparation d'un échantillon de combustible MOX usé, oxydé avec un mélange $HClO_4/HNO_3/Fe(III)$, avec un électrolyte d'HIBA à 170 mmol.L^{-1} et à un pH de 3 est présenté en Figure 43.

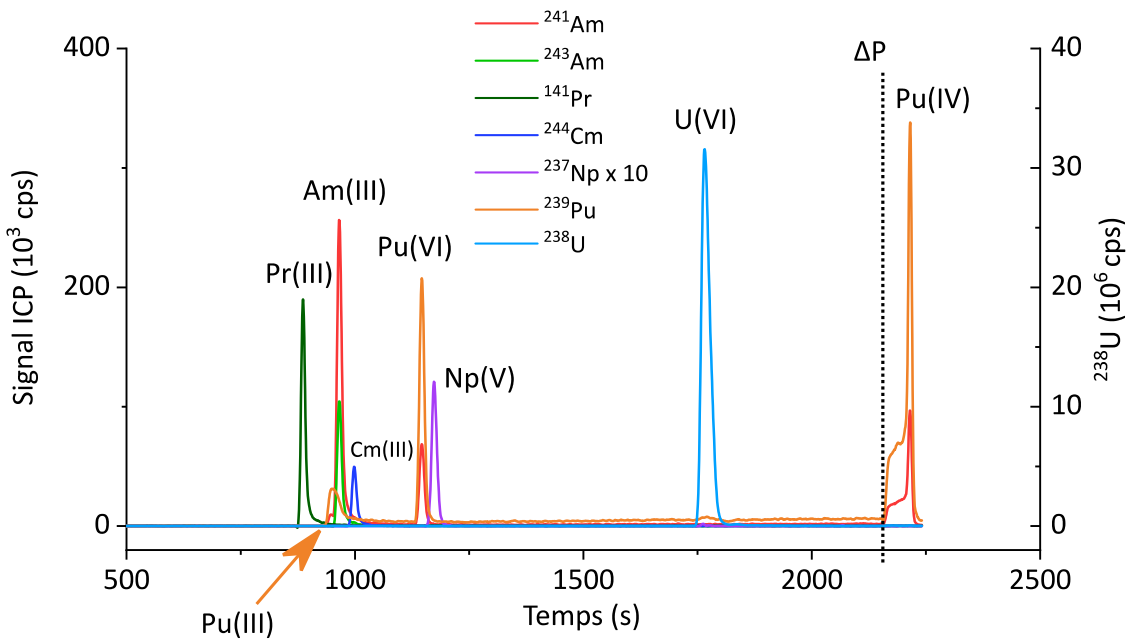

Figure 43 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'HIBA à 170 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon de MOX usé oxydé par un mélange $HClO_4/HNO_3/Fe$

U=28 kV, ΔP=50 mbar, Injection 1% V_{cap}

L'ordre de migration des lanthanides et de l'uranium est conforme à celui observé au chapitre 2. L'Am(III) et le Cm(III) sont quasiment séparés, avec une résolution de 1,47. Le plutonium est de nouveau présent sous la forme de trois pics distincts, correspondant au Pu(III), au Pu(VI) et au Pu(IV). Le cycle d'oxydation utilisant le mélange $HClO_4/HNO_3/Fe(III)$ n'a donc pas permis l'oxydation de la totalité du Pu en Pu(VI) pour cet échantillon. Cette observation est vérifiée par le calcul du rapport $^{239}Pu(VI)/^{243}Am(III)$, qui est de 2,02 pour cet échantillon, à comparer avec la valeur théorique de 11,77 ± 0,06, indiquant que le protocole utilisant un mélange $HClO_4/HNO_3/Fe(III)$ ne permet pas une oxydation complète et reproductible du Pu en Pu(VI). Une hypothèse pour expliquer cette oxydation incomplète est formulée dans la sous-partie suivante.

C.3.2. Oxydation de longue durée du plutonium et séparation avec un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3

Tout au long de l'étude réalisée dans ce chapitre, l'oxydation par l'acide perchlorique et par le mélange $HClO_4/HNO_3$/Fe(III) a été réalisée sur une plaque chauffante, régulée par un potentiostat à une tension de 140 V. Cette tension permet l'obtention d'une température suffisante pour obtenir de l'acide perchlorique fumant, mais à une température inconnue (supposée supérieure à 200°C, qui est la température d'ébullition de l'acide perchlorique d'après son fabricant). Or, la température est un facteur déterminant lors de l'oxydation du plutonium par l'acide perchlorique[1]. Le potentiel de l'acide perchlorique dépend en effet de la température et ne devient suffisant pour l'oxydation du plutonium qu'à une température de 140°C[1]. D'après Morss et Edelstein[1], le temps nécessaire à l'oxydation est également crucial, l'oxydation de Pu(IV) en Pu(VI) impliquant la formation de liaisons Pu-O. La méthode proposée par ces auteurs est une oxydation à reflux pendant plusieurs heures[1]. L'objet de la suite de cette sous-partie est la vérification de cette hypothèse. Pour cette vérification, un électrolyte d'HMBA à une concentration de 120 mmol.L^{-1} et à un pH de 3 a été utilisé, afin de vérifier s'il est plus adapté à la séparation des constituants de l'échantillon de combustible MOX usé.

C.3.2.a. Matériel et méthodes

Un échantillon simulant a été à nouveau préparé pour cette sous-partie, avec les solutions SPEX présentées en section B. Cet échantillon simulant est composé de lanthane, de lutécium, d'uranium et de plutonium à une concentration de 10 ppm pour chacun des analytes. Un nouvel échantillon de combustible MOX usé a été préparé en prélevant à nouveau 50 µL d'une solution de dissolution de combustible MOX, d'une concentration d'environ 325 ppm en uranium.

L'oxydation des échantillons a été réalisée en reprenant les échantillons simulant et de combustible MOX usé dans 500 µL d'acide perchlorique à 12 mol.L^{-1} et en plaçant les échantillons sur une plaque chauffante régulée par un potentiostat à une tension de 160 V. Les échantillons étaient placés dans des Savillex fermés de manière à avoir des conditions proches du reflux. L'oxydation de l'échantillon a duré plus de 27 heures pour l'échantillon simulant, avant ouverture du savillex pour vaporisation de l'acide perchlorique restant, tandis que l'échantillon de combustible MOX usé a été oxydé durant plus de 61 heures avant ouverture du savillex pour vaporisation de l'acide restant. Une fois l'acide perchlorique évaporé, les résidus secs des échantillons ont été dissous dans une solution d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3, avant séparation et analyse par couplage CE-Q-ICP-MS. Pour la suite de ce chapitre, tout cycle d'oxydation durant plus de 12 heures dans un savillex fermé sera appelé "cycle d'oxydation de longue durée". Les conditions expérimentales de séparation et d'analyse sont identiques par rapport aux sous-parties précédentes.

C.3.2.b. Résultats et discussion

Après dissolution dans l'électrolyte de séparation, l'échantillon simulant oxydé a été injecté dans le capillaire, pour séparation et analyse. L'électrophérogramme obtenu pour la séparation des constituants d'un échantillon simulant ayant subi un cycle d'oxydation de longue durée (>27h) est présenté en Figure 44.

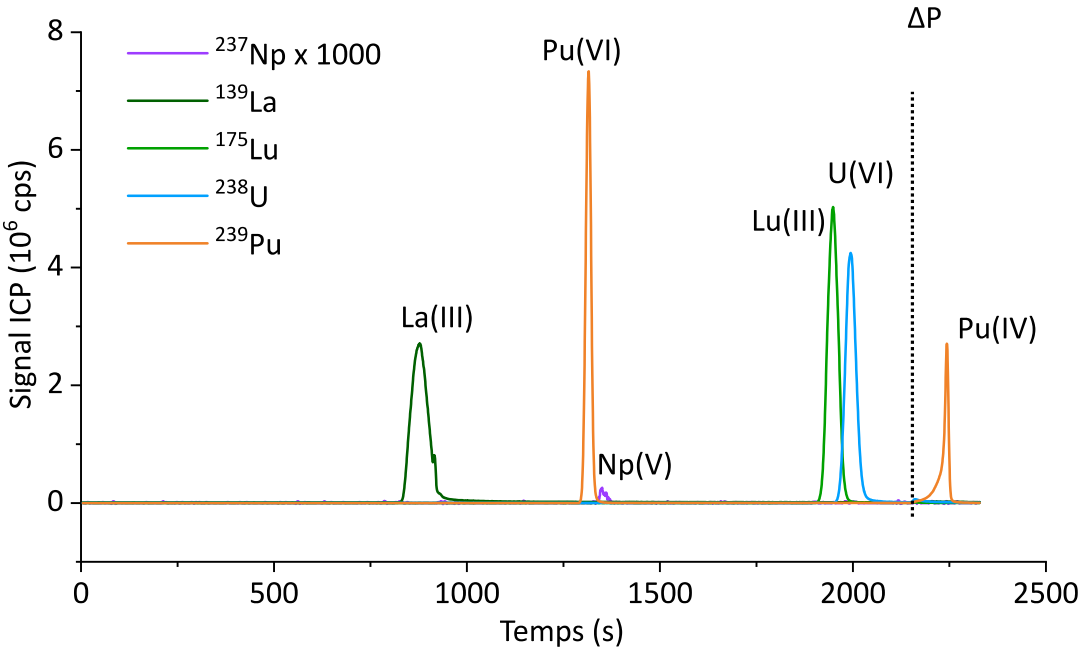

Figure 44 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant dans un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon simulant oxydé pendant 27 heures avec $HClO_4$ 12M

U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap}

L'électrophérogramme présenté en Figure 44 permet premièrement de constater que l'HMBA 120 mmol.L^{-1} à un pH de 3 permet la séparation du lanthane, du lutécium, de l'uranium et du plutonium. Deux pics distincts sont observés pour le plutonium, le premier migrant à un temps de 1342 secondes, le second migrant en fin de séparation lors de l'application d'une pression de 1 bar à l'entrée du capillaire. Le second pic correspond au Pu(IV), très probablement hydrolysé à pH 3 et à une concentration de 120 mmol.L^{-1} en HMBA. Le premier pic est attribué au Pu(VI), par comparaison avec le ^{237}Np(V) présent à l'état de traces dans l'échantillon, et migrant à un temps de 1372 secondes. Cette interprétation est basée sur les travaux de Kuczewski *et al.*[4], repris par Bürger *et al.* et Willberger *et al.*[5,9]. Afin de déterminer la proportion des différents états d'oxydation du plutonium, les aires des pics ont été intégrées. Sur l'électrophérogramme de la Figure 44, 73% du plutonium est présent sous la forme Pu(VI), et 27 % sous la forme de Pu(IV). Le rapport ^{239}Pu(total)/^{175}Lu est égal à 1,02, indiquant que la totalité du plutonium théoriquement présent est observée sur l'électrophérogramme. Le cycle

d'oxydation de longue durée permet ainsi l'oxydation de la majorité, mais non de la totalité, du plutonium présent dans l'échantillon simulant. La stabilité dans le temps du pic de Pu(VI) obtenu a été vérifiée en répétant la séparation de la Figure 44, 40 heures puis 9 jours après la première analyse. L'électrophérogramme obtenu pour la séparation de l'échantillon simulant 40 heures après la première injection est présenté en Figure 45.

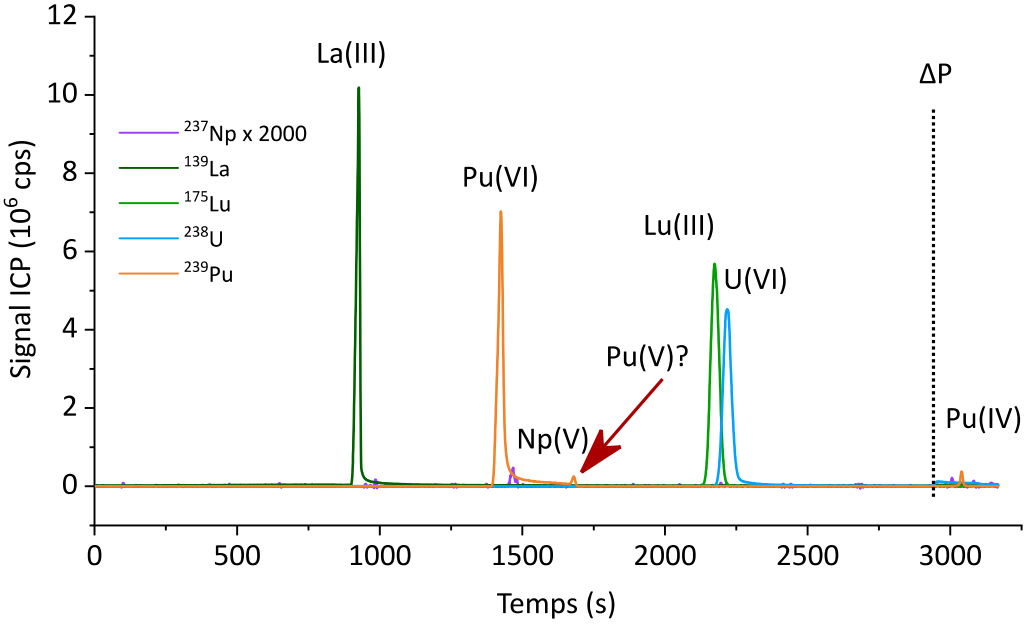

Figure 45 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant dans un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon simulant oxydé pendant 27 heures avec $HClO_4$ 12M

U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap}

Analyse 40 heures après la première injection

L'électrophérogramme obtenu en Figure 45 montre que le pic de Pu(VI) est stable dans le temps. Un second pic de plutonium est cependant présent pour un temps de migration de 1714 secondes. Ce pic correspondrait, selon l'interprétation de Kuczewski *et al.*, à un pic de plutonium à l'état d'oxydation +V[4]. Le signal de Pu ne retourne pas à la ligne de base entre les deux pics, suggérant une nouvelle fois la présence d'un équilibre rédox rapide entre les deux états d'oxydation au cours de la séparation. L'intégration de l'aire des pics a une nouvelle fois permis la détermination de la proportion des différents états d'oxydation du plutonium. Le signal de Pu(VI) et de Pu(V) est comptabilisé en un seul pic, noté Pu(oxydé). Le pourcentage de ^{239}Pu oxydé (dans l'état +V ou +VI) est de 97% pour cet échantillon, indiquant que davantage de plutonium est oxydé 40 heures après la première analyse. Le rapport ^{239}Pu(tot)/^{175}Lu obtenu pour cet échantillon est également de 97%, indiquant que la totalité du plutonium théoriquement présent est observée sur l'électrophérogramme de la Figure 45. La stabilité à long terme du

Pu(VI) dans l'échantillon simulant a enfin été vérifiée par une analyse réalisée neuf jours après la première, dans des conditions identiques. L'électrophérogramme obtenu pour la séparation des constituants de l'échantillon simulant neuf jours après la première analyse est présenté en Figure 46.

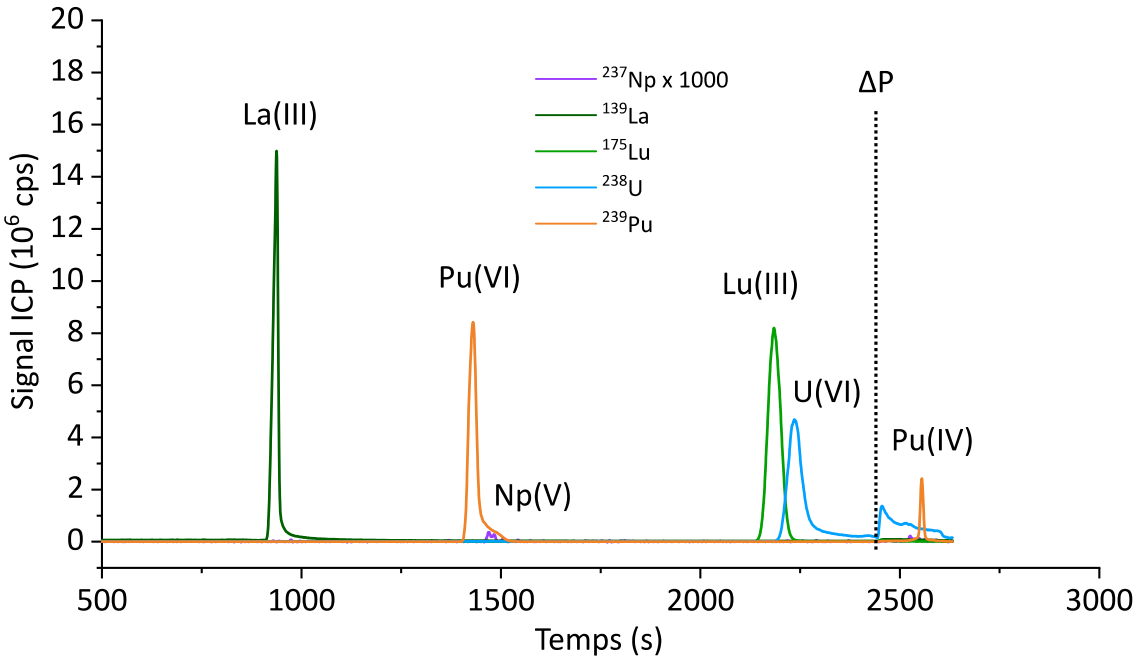

Figure 46 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon simulant dans un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon simulant oxydé pendant 27 heures avec $HClO_4$ 12M

U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap}

Analyse neuf jours après la première injection

Neuf jours après la première analyse, les deux états d'oxydation observés sont Pu(VI) et Pu(IV). L'intégration de l'aire des pics a permis d'estimer la proportion de Pu oxydé obtenue. Il faut noter la présence d'un épaulement sur le pic de Pu(VI), qui pourrait correspondre à une faible quantité de Pu(V). Sur l'électrophérogramme de la Figure 46, le rapport ^{239}Pu(oxydé)/^{239}Pu(tot) est de 88%, le reste du plutonium étant présent à l'état d'oxydation +IV. Enfin, le rapport ^{239}Pu(tot)/^{175}Lu est de 80%, indiquant qu'une partie du plutonium théoriquement présent n'est pas observée sur l'électrophérogramme de la Figure 46. Néanmoins, le cycle d'oxydation de longue durée est jugé satisfaisant, puisqu'il permet l'obtention de plus de 80 % de plutonium oxydé, ce dernier étant stable sur une durée de neuf jours au moins. Les résultats de cette partie sont valables uniquement pour l'échantillon simulant. Les paragraphes suivants sont consacrés à l'étude qui a été menée en parallèle sur l'échantillon de combustible MOX usé.

Pour réaliser l'oxydation de l'échantillon de combustible MOX usé, le cycle d'oxydation de longue durée a été réalisé, avec un temps d'oxydation à reflux égal à 61 heures, avant ouverture du savillex pour vaporisation de l'acide perchlorique restant. Le résidu sec obtenu a ensuite été dissous dans une solution d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3. L'électrophérogramme obtenu pour la séparation des constituants d'un échantillon de combustible MOX usé par un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3 est présenté en Figure 47.

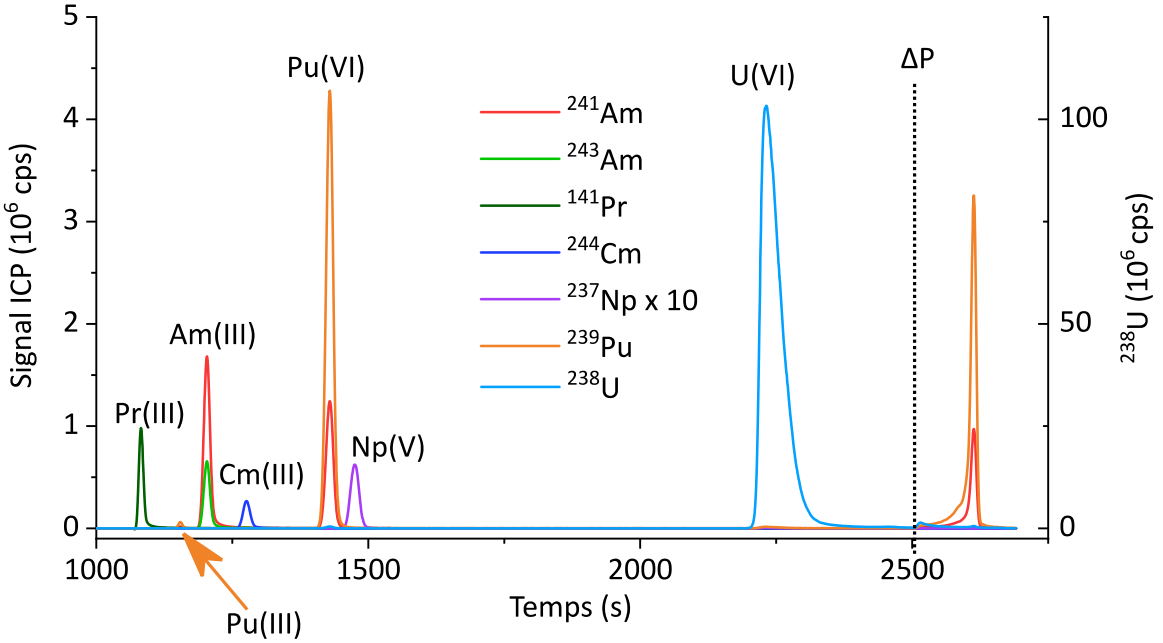

Figure 47 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon de MOX usé oxydé pendant 61 heures avec $HClO_4$ 12M

U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap}

Trois formes de plutonium sont observées sur l'électrophérogramme de la Figure 47. Le Pu(III) migre à un temps de 1187 secondes, proche des temps de migration de l'Am(III) et du Cm(III). Le deuxième pic migre à un temps de 1472 secondes, proche de celui de ^{237}Np(V) à 1507 secondes, et est donc attribué à Pu(VI), selon l'interprétation de Kuczewski *et al.*[4]. Le troisième pic de plutonium est attribué à Pu(IV), car il ne migre que lors de l'application d'une pression de 1 bar en fin de séparation. L'intégration de l'aire des pics montre que le rapport ^{239}Pu(VI)/^{239}Pu(tot) est égal à 57 %, le rapport ^{239}Pu(III)/^{239}Pu(tot) à 0.5%, et le rapport ^{239}Pu(IV)/^{239}Pu(tot) à 41.5%, le reste - 1% - étant observé pour l'augmentation de fond entre les pics de Pu(VI) et de Pu(IV). A nouveau, le rapport ^{239}Pu/^{243}Am est utilisé pour vérifier si la totalité du plutonium théoriquement présent est observée sur l'électrophérogramme de la Figure 47. Le rapport ^{239}Pu(tot)/^{243}Am a une valeur de 11,78 sur l'électrophérogramme de la Figure 47, très proche de la valeur théorique de 11,77 ± 0,06. Le cycle d'oxydation de longue durée permet

donc l'obtention d'une majorité de Pu(VI), mais ne permet pas d'obtenir seulement du Pu(VI) pour l'échantillon de combustible MOX usé. Néanmoins, ce cycle sera utilisé pour la suite de cette thèse, car il est celui permettant l'obtention de la plus grande proportion de Pu(VI). Pour vérifier la stabilité du Pu(VI) formé par oxydation de longue durée, l'échantillon a été réinjecté 24 heures puis huit jours après la première analyse, dans des conditions de séparation et d'analyse identiques. L'électrophérogramme obtenu pour l'échantillon de combustible MOX usé analysé 24 heures après la première injection est présenté en Figure 48.

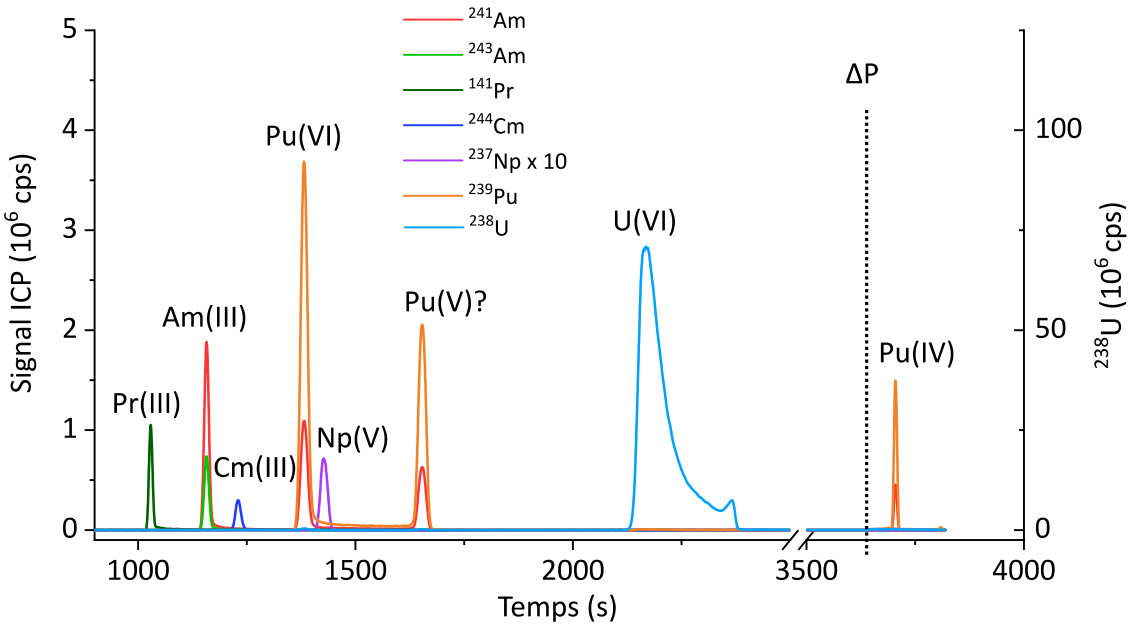

Figure 48- Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon de MOX usé oxydé pendant 61 heures avec $HClO_4$ 12M

U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap}

Analyse 24 heures après la première injection

L'électrophérogramme présenté en Figure 48 montre la présence de trois pics distincts pour le plutonium. Le premier pic, migrant à un temps de 1404 secondes est attribué à Pu(VI), du fait de sa proximité avec le pic de ^{237}Np(V)[4], migrant à un temps de 1456 secondes. Le second pic, migrant à un temps de 1684 secondes, est attribué à Pu(V), selon l'ordre établi par Kuczewski *et al.*[4]. Le signal est à nouveau non nul entre les pics attribués au Pu(VI) et au Pu(V), et indiquerait la présence d'un équilibre rédox rapide au cours de la séparation. Enfin, le troisième pic de plutonium est attribué à Pu(IV), celui-ci migrant lors de l'application d'une pression de 1 bar en fin de séparation. L'intégration de l'aire des pics donne un rapport ^{239}Pu(V+VI)/^{239}Pu(tot) de 90%, indiquant une augmentation de la proportion de Pu oxydé par rapport à la première analyse. Ce résultat est similaire à celui qui avait été obtenu pour

l'échantillon simulant. Le reste du plutonium observé, soit 10%, est présent sous forme de Pu(IV). Le rapport $^{239}Pu/^{243}Am$ est égal à 12,46, une valeur qui est supérieure à la valeur théorique de 11,77 ± 0,06. Une valeur élevée pour le Pu(IV), obtenue lors de l'application d'une pression de 1 bar en fin de séparation, explique cette valeur supérieure à la valeur théorique. Cet échantillon de combustible MOX usé a de nouveau été analysé huit jours après la première analyse, afin d'étudier la stabilité du Pu(VI) formé à long terme. L'électrophérogramme obtenu pour l'échantillon de combustible MOX usé analysé huit jours après la première analyse est présenté en Figure 49.

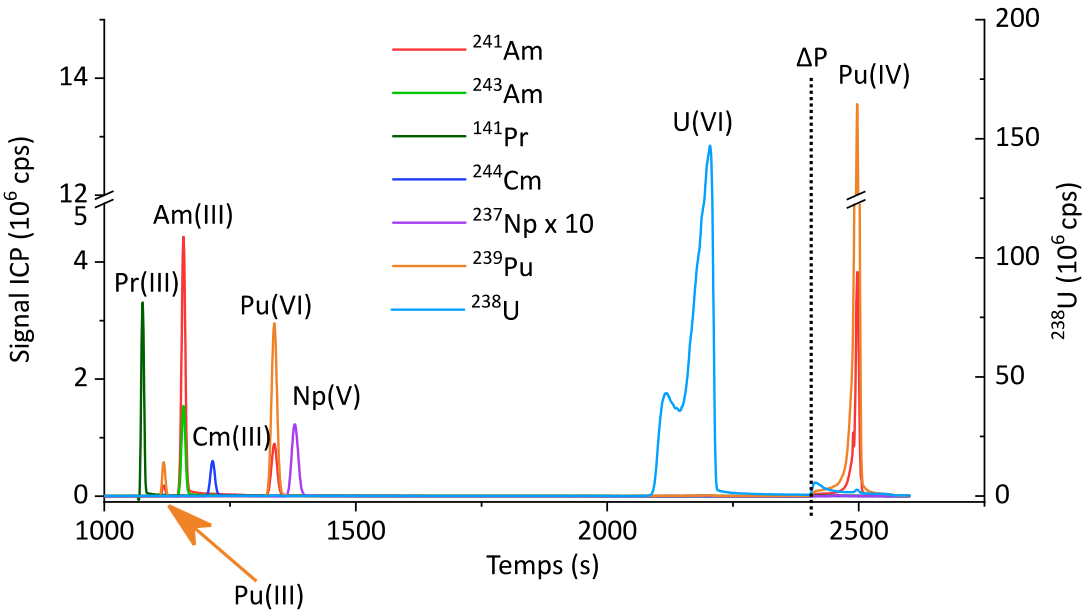

Figure 49 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon de MOX usé oxydé pendant 61 heures avec $HClO_4$ 12M

U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap}

Analyse huit jours après la première injection

Sur l'électrophérogramme de la Figure 49, trois états d'oxydation du plutonium sont observés. Le premier pic, à un temps de migration de 1145 secondes, est attribué au Pu(III) de par sa proximité avec le pic d'Am(III) migrant à 1184 secondes. La présence de Pu(III) n'est pas problématique pour l'interférence isobarique aux masses 241 et 242, le Pu(III) et l'Am(III) étant séparés ici. Le second pic de Pu est attribué à Pu(VI), selon l'interprétation de Kuczewski *et al.*[4], du fait de la proximité de sa migration avec celle du Np(V), pour des temps de migration de 1365 et 1407 secondes respectivement. Le dernier pic est attribué à Pu(IV), ce pic ne migrant que lors de l'application d'une pression de 1 bar en fin de séparation. Avant même de calculer la proportion de chaque espèce, il est évident que le plutonium contenu dans l'échantillon de

combustible MOX usé a été réduit, principalement en Pu(IV), pendant les huit jours séparant la première analyse de celle présentée en Figure 49. L'intégration de l'aire des pics indique que 19% du plutonium est encore présent sous forme de Pu(VI), que 2 % du plutonium est sous forme de Pu(III), et que 77% du Pu est sous forme de Pu(IV). Cela confirme l'observation selon laquelle le Pu a été réduit dans l'intervalle de temps séparant la première analyse de celle présentée en Figure 49. La stabilité inférieure des formes oxydées du plutonium dans le cas des échantillons de combustible MOX usé, déjà observée dans les parties C.1, C.2 et C.3.1, est à nouveau observée ici. Néanmoins, le cycle d'oxydation de longue durée est le seul ayant permis l'obtention de Pu(VI) de manière reproductible, comme cela sera constaté dans les parties et chapitres suivants. Le cycle d'oxydation de longue durée a ainsi été utilisé dans les sous-parties suivantes, axées sur la détermination des mobilités des actinides dans des électrolytes d' α-HCA par couplage CE-Q-ICP-MS.

Dans la partie suivante de ce chapitre, des électrolytes contenant des α-HCA seront utilisés afin de séparer les constituants d'échantillons simulants et d'échantillons de combustible MOX usé. La séparation Am(III)-Cm(III) sera également étudiée en détail dans la suite du présent chapitre.

D. Séparations d'échantillons simulants et d'échantillons de combustible MOX usé avec des électrolytes d'α-HCA

Afin de vérifier les hypothèses formulées au chapitre 2 et de déterminer les concentrations qui seront utilisées pour la réalisation des mesures isotopiques sur un échantillon de combustible MOX usé, une étude systématique de la mobilité des actinides dans des électrolytes d'HMBA et d'HIBA a été réalisée. La gamme de concentrations choisie est identique à celle du chapitre 2, à savoir de 5 à 500 mmol.L^{-1} pour chacun des agents complexants, et à un pH de 3 pour limiter l'hydrolyse des actinides. Les matériels et méthodes de la partie D. sont décrits dans la sous-partie suivante.

D.1. Matériels et méthodes

L'échantillon utilisé pour la détermination de la mobilité des actinides dans des électrolytes d' α-HCA est l'échantillon de combustible MOX usé, oxydé pendant 95 heures dans un flacon à bouchon fermé par l'acide perchlorique 12 mol.L^{-1}, sur une plaque chauffante à une tension de 160 V. L'échantillon a ensuite été mis à sec avant une dissolution dans un électrolyte d'HMBA à 20 mmol.L^{-1} et à pH 3. La concentration choisie en HMBA est faible afin d'éviter une modification de la forme des pics des analytes qui serait causée par une conductivité et un caractère complexant supérieur dans la zone échantillon par rapport à l'électrolyte. L'utilisation d'une concentration d'HMBA de 20 mmol.L^{-1} permet d'éviter ce problème. L'échantillon de combustible MOX usé dissous dans l'HMBA 20 mmol.L^{-1} et à pH 3 a également été utilisé pour réaliser la détermination des mobilités électrophorétiques des analytes dans des électrolytes

d'HIBA. La perturbation causée par la zone échantillon reste faible dans ce cas, l'HMBA présent dans celle-ci migrant dans un sens opposé à celui des analytes. De plus, les propriétés physico-chimiques de l'HMBA et de l'HIBA étant similaires, la perturbation causée par l'utilisation de l'HMBA en lieu et place de l'HIBA dans la zone échantillon est minorée.

Les électrolytes ont été préparés selon la méthode décrite au chapitre 2. L'électrolyte utilisé pour effectuer la reprise de l'échantillon de combustible MOX usé contenait également 1 ppm de Ga(NOTA), dont la préparation est également décrite au chapitre 2. Le complexe de Ga(NOTA) permet la détermination de la mobilité électroosmotique, le montage de CE-ICP-MS nucléarisé ne disposant pas de détecteur UV. Les électrolytes sont préparés à des concentrations de 5, 20, 50, 100, 200, 350 et 500 mmol.L^{-1}, et ajustés à un pH de 3 par ajout d'NH_4OH ultrapur. Les résultats obtenus pour la séparation des lanthanides seront comparés à ceux obtenus au chapitre 2 afin de s'assurer de la concordance des résultats.

Dans un premier temps, une étude détaillée des résultats obtenus pour une concentration de 100 mmol.L^{-1} en HMBA et en HIBA sera présentée dans le but d'illustrer les différences entre l'HMBA et l'HIBA. Dans un second temps, les résultats de l'étude systématique seront présentés afin de pouvoir conclure sur les conditions finales qui seront utilisées au chapitre 4 pour les mesures isotopiques sur l'échantillon de combustible MOX usé par couplage CE-MC-ICP-MS.

D.2. Etude détaillée des séparations d'un échantillon de combustible MOX usé par des électrolytes d'HMBA et d'HIBA à 100 mmol.L^{-1} et à pH 3

Pour rappel, l'échantillon utilisé pour réaliser ces séparations est un échantillon de combustible MOX usé en solution dans un électrolyte d'HMBA à 20 mmol.L^{-1} et à pH 3. Les électrophérogrammes obtenus pour la séparation de cet échantillon avec des électrolytes d'HMBA et d'HIBA à 100 mmol.L^{-1} et à pH 3 sont présentés en Figure 50 et en Figure 51.

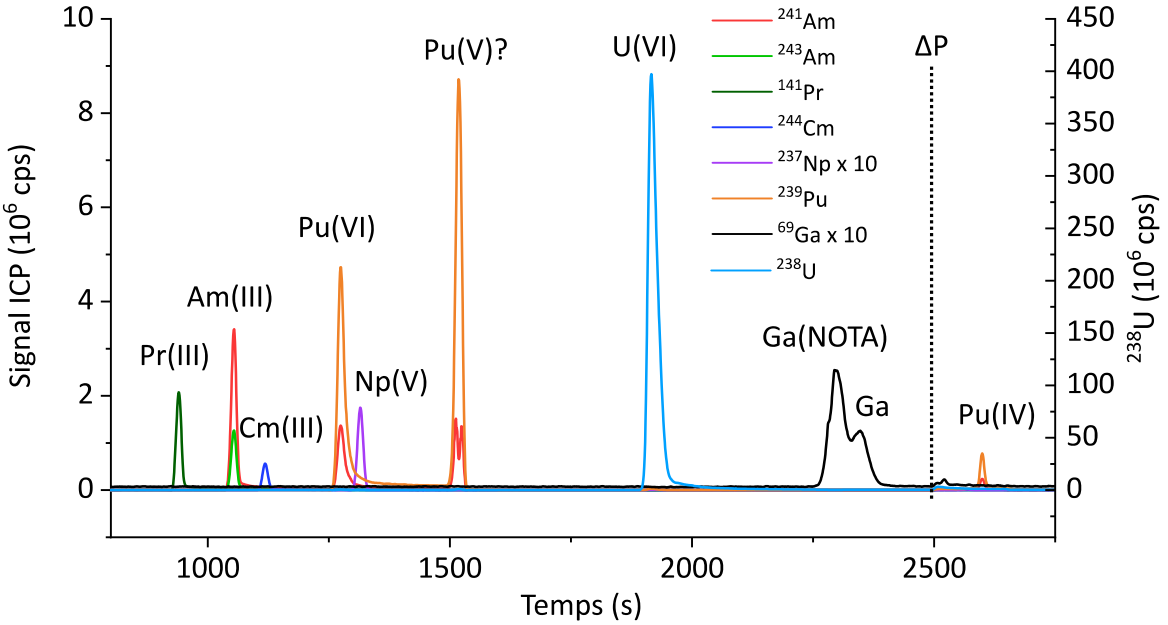

Figure 50 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'HMBA à 100 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon de MOX usé oxydé pendant 95 heures avec $HClO_4$ 12M

U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap}

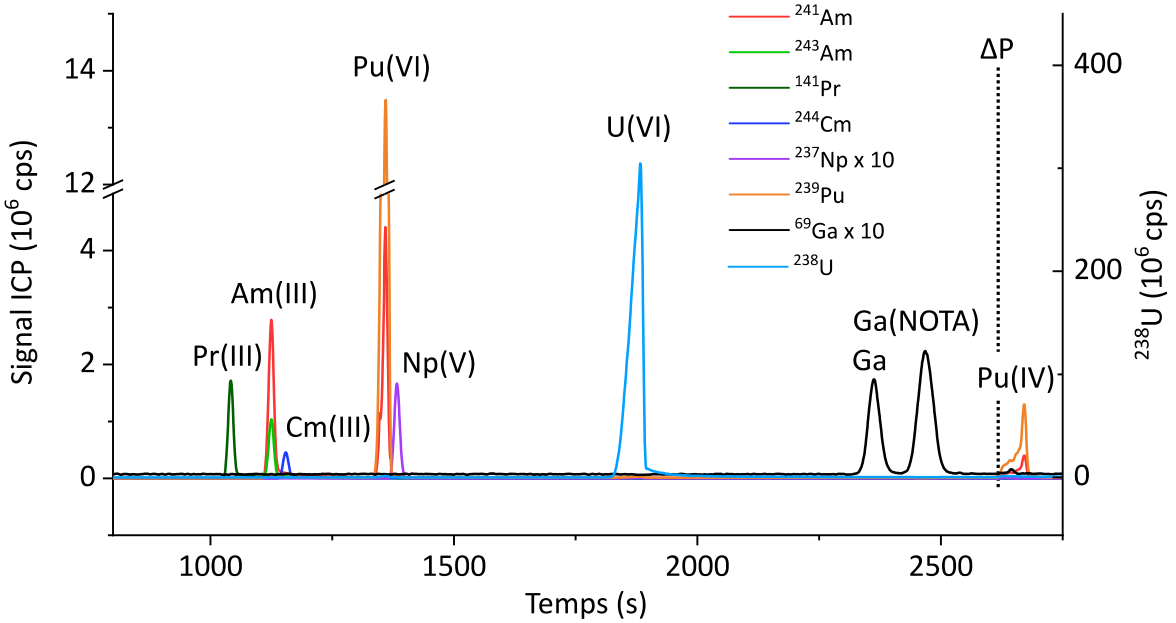

Figure 51- Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'HIBA à 100 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon de MOX usé oxydé pendant 95 heures avec $HClO_4$ 12M

U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap}

Sur la Figure 50 et la Figure 51, les tendances observées au chapitre 2 pour les lanthanides sont à nouveau observées. Ainsi, les électrolytes d' α-HCA étudiés ici sont capables de séparer l'ensemble des lanthanides trivalents présents dans le combustible MOX usé en tant que produits de fission. Les résultats obtenus au chapitre 2 pour la séparation Eu/Gd – non présentés sur les électrophérogrammes – sont confirmés ici, à savoir que l'HIBA est davantage adapté à la séparation Eu/Gd que l'HMBA. En effet, la résolution obtenue pour les pics d'Eu et de Gd avec l'HMBA à 100 mmol.L^{-1} et à pH 3 est de 1,52, contre 2,37 pour l'HIBA à 100 mmol.L^{-1} et à pH 3. Cependant, la résolution est suffisante pour assurer la séparation de l'Eu et du Gd avec les deux électrolytes. En revanche, il est clair que l'HMBA est davantage adapté que l'HIBA à la séparation de l'Am(III) et du Cm(III) contenus dans l'échantillon de combustible MOX usé, confirmant l'hypothèse formulée au chapitre 2. La résolution entre Am(III) et Cm(III) est de 2,92 avec un électrolyte d'HMBA à 100 mmol.L^{-1} et à pH 3, contre 1,37 avec un électrolyte d'HIBA à 100 mmol.L^{-1} et à pH 3. Ici, la résolution obtenue avec l'HIBA est insuffisante pour réaliser la séparation des pics d'Am et de Cm et ce d'autant plus que le rapport ^{243}Am/^{243}Cm est d'environ 156 tandis que le rapport ^{154}Eu/^{154}Gd est d'environ 0,9 dans l'échantillon de combustible MOX usé, ce qui rend la mesure du rapport ^{243}Am/^{243}Cm plus difficile.

Sur la Figure 50, deux pics de plutonium sont à nouveau observés. Ils correspondent aux pics de Pu(VI) et de Pu(V), selon l'interprétation de Kuczewski *et al*.[4]. Le signal non nul entre les deux pics suggère une nouvelle fois un équilibre rédox rapide entre les deux pics, conformément à ce qui était observé précédemment dans ce chapitre. Aucune différence n'a été observée entre l'HMBA et l'HIBA pour la séparation U(VI)/Pu(VI). En revanche, une faible quantité de Pu(III) est observée sur l'agrandissement – non présenté ici – de l'électrophérogramme de la Figure 51, relatif à l'électrolyte d'HIBA à 100 mmol.L^{-1} et à pH 3. L'interférence isobarique aux masses 241 et 242 entre Pu(III) et Am(III) n'est donc pas levée lors de l'utilisation d'un électrolyte d'HIBA à 100 mmol.L^{-1} et à pH 3. Cette observation est contraire à celle qui était réalisée en Figure 49 lors de l'utilisation d'un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3. L'HMBA permettrait donc de mieux séparer l'Am(III) et le Pu(III), ce qui rendrait la séparation robuste vis-à-vis de la présence de Pu(III) dans les échantillons de combustible MOX usé.

Dans la suite de cette partie, dès qu'un pic de Pu(V) sera présent, sa mobilité sera incluse dans l'isotherme de complexation. L'absence de point pour le Pu(V) signifiera ainsi que cet état d'oxydation n'a pas été observé pour la séparation réalisée avec l'électrolyte correspondant. Dans la sous-partie suivante, les mobilités électrophorétiques des actinides seront calculées en réalisant la séparation des constituants d'un échantillon de combustible MOX usé avec des électrolytes d'HMBA ou d'HIBA à des concentrations comprises entre 5 et 500 mmol.L^{-1}.

D.3. Détermination des mobilités électrophorétiques des actinides dans des électrolytes d' α-HCA

Les mobilités électrophorétiques des constituants d'un échantillon de combustible MOX usé ont été mesurées par couplage entre la CE et l'ICP-MS quadripolaire nucléarisé. Les résultats obtenus pour la séparation de ces éléments et la mesure de leurs mobilités électrophorétiques sur une gamme de concentration allant de 5 à 500 mmol.L^{-1} pour des électrolytes d'HMBA et d'HIBA sont présentés en Figure 52 et Figure 53. Les valeurs utilisées pour tracer ces courbes sont également présentées en annexe 2.

Dans la suite de cette partie, dès qu'un pic de Pu(V) sera présent, sa mobilité sera incluse dans l'isotherme de complexation. L'absence de point pour le Pu(V) signifiera ainsi que cet état d'oxydation n'a pas été observé pour la séparation réalisée avec l'électrolyte correspondant. Dans la sous-partie suivante, les mobilités électrophorétiques des actinides seront calculées en réalisant la séparation des constituants d'un échantillon de combustible MOX usé avec des électrolytes d'HMBA ou d'HIBA à des concentrations comprises entre 5 et 500 mmol.L^{-1}.

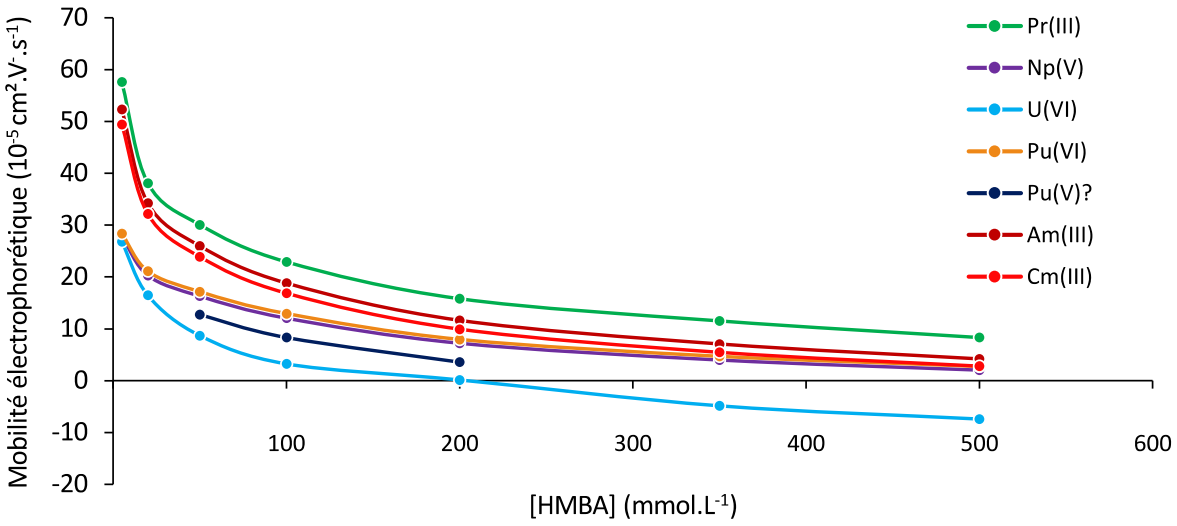

Figure 52 - Evolution des mobilités électrophorétiques de Pr, U, Np, Pu, Am et Cm en fonction de la concentration en HMBA dans l'électrolyte

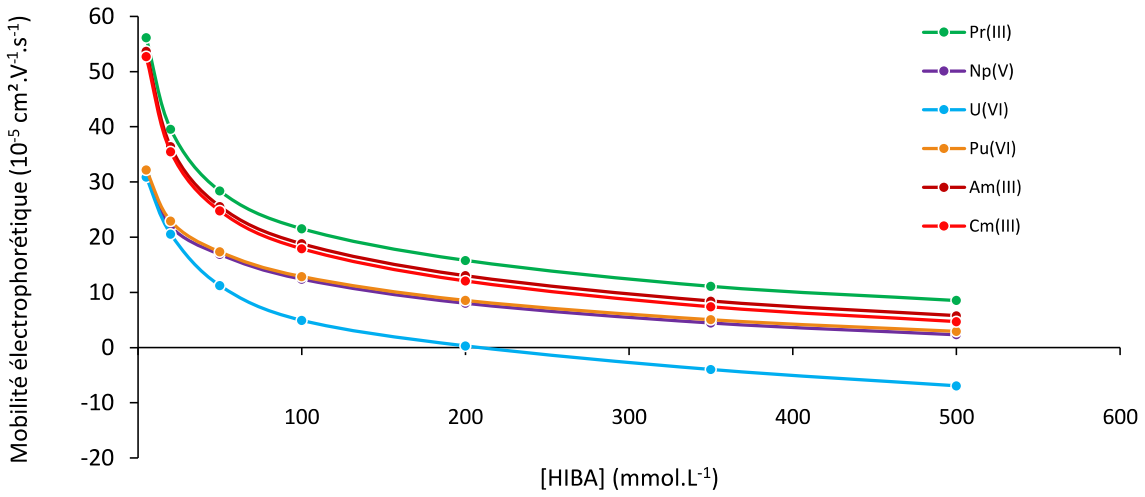

Figure 53 - Evolution des mobilités électrophorétiques de Pr, U, Np, Pu, Am et Cm en fonction de la concentration en HIBA dans l'électrolyte

Le comportement des lanthanides tels que le La, le Nd ou le Sm (non présentés ici) est conforme à ce qui a été observé au chapitre 2. Les mobilités obtenues pour le lanthane sont en accord avec celles mesurées au chapitre 2, avec un écart maximal de $6{,}5\times10^{-5}cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Cet écart est important, mais représente l'écart maximal. L'écart moyen observé entre les valeurs obtenues au chapitre 2 pour l'U et le Pr et pour cette étude est inférieur à $2 \times 10^{-5}cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, ce qui est dans l'ordre de grandeur des répétabilités obtenues pour les mobilités électrophorétiques au chapitre 2. Les deux séries de mesure ont de plus été réalisées sur un instrument différent, et, dans le cas de la série réalisée au chapitre 3, avec un instrument non automatisé.

Pour la totalité des mesures réalisées avec l'HMBA et l'HIBA, l'américium et le curium migrent entre les pics de néodyme et de samarium, ce qui confirme l'hypothèse formulée au chapitre 2. L'analogie chimique entre les lanthanides et les actinides à l'état d'oxydation +III est ici manifeste. L'uranium – à l'état d'oxydation +VI – a également un comportement identique à celui observé au chapitre 2, avec un écart moyen de $0{,}9\times10^{-5}cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ entre les deux séries d'expériences. Un seul état d'oxydation du neptunium, le Np(V), a été observé tout au long de ces expériences. Le Np(V) ne présente pas de mobilité négative sur l'ensemble des concentrations étudiées, ce qui est conforme avec les constantes de complexation de la littérature qui indiquent que le complexe $NpO_2(HIB)_2^-$ devient majoritaire seulement autour d'une concentration de 400 $mmol.L^{-1}$ en HIBA[16]. Nos expériences donnent des résultats proches de ces observations, avec une mobilité de $2{,}32\times10^{-5}cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ à une concentration d'HIBA de 500 $mmol.L^{-1}$.

Afin de vérifier quel électrolyte est le plus adapté à la séparation de l'américium et du curium, la résolution entre les pics de ^{243}Am(III) et de ^{244}Cm(III) a été calculée pour chaque électrolyte. Les résultats obtenus pour ce calcul sont présentés en Figure 54. Les séparations avec des concentrations en α-HCA de 350 et 500 mmol.L^{-1} ayant été réalisées avec une pression plus élevée sur le vial d'entrée, la résolution obtenue diminue pour ces concentrations.

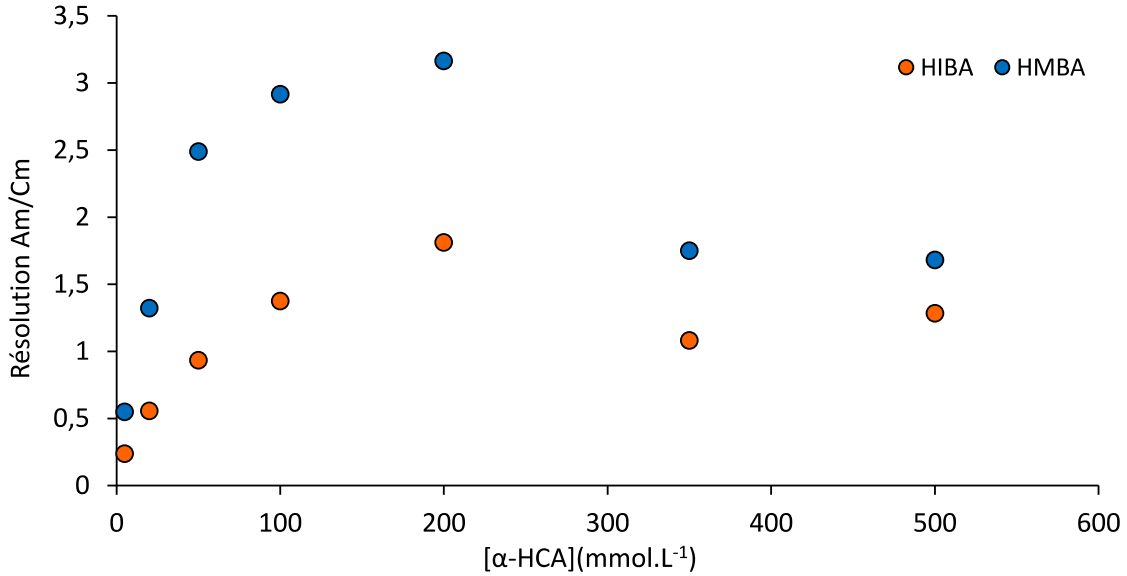

Figure 54 - Evolution de la résolution entre Am et Cm en fonction de la concentration en HMBA ou en HIBA

Conformément à ce qui était observé pour l'europium et le gadolinium au chapitre 2, la résolution entre l'américium et le curium augmente lorsque la concentration d'α-HCA augmente et ce au détriment du temps d'analyse qui est allongé pour les hautes concentrations en agent complexant. L'HMBA permet l'obtention de résolutions entre l'Am et le Cm plus élevées qu'avec l'HIBA et ce pour l'ensemble des points de la gamme de concentrations. Ces résolutions plus élevées entre l'américium et le curium ainsi que la meilleure séparation entre Pu(III) et Am(III) observée en sous-partie D.2. justifient le choix de l'HMBA pour réaliser les mesures isotopiques sur l'échantillon de combustible MOX usé. Le choix d'une concentration de 120 mmol.L^{-1} et à un pH de 3 est renouvelé dans ce chapitre, toujours pour conserver une mobilité de l'uranium positive et ainsi permettre la migration de ce dernier sans application de pression.

Le comportement du plutonium est, une nouvelle fois, singulier. Pour des concentrations en HMBA de 50, 100, 200 mmol.L^{-1}, un second pic de plutonium a été observé, de façon analogue à ce qui était observé sur la Figure 49. Il a été attribué au Pu(V), selon l'interprétation de Kuczewski *et al.*[4], reprise par Willberger *et al.*[9], qui énonce l'ordre de migration suivant pour les actinides dans des électrolytes d'acide acétique : An(III)>An(VI)>An(V)>An(IV). Ces auteurs montrent également la proximité entre la migration du Pu(VI) et du Np(V) avec un

électrolyte d'acide acétique à 1 mol.L^{-1} et à pH 2,4. Cette similarité entre le Pu(VI) et le Np(V) a été confirmée par Graser et al.[6], qui ont publié les électrophérogrammes relatifs à des solutions contenant uniquement les états d'oxydation +III, +IV, +V et +VI du plutonium.

Dans la présente étude, la mobilité de Pu a été calculée sur une large gamme de concentrations en HMBA et en HIBA. Pour rappel, les résultats obtenus sont présentés en Figure 52 et Figure 53.

Le comportement du Pu – attribué au Pu(VI) selon l'interprétation de Kuczewski *et al*.[4] – est similaire à celui du Np(V), pour toutes les concentrations en HMBA ou en HIBA étudiées. De même, le comportement du Pu(V) obtenu pour des concentrations en HMBA de 50, 100 et 200 mmol.L^{-1} à pH 3 est proche du comportement de l'U(VI). Ces observations tendent à proposer une inversion de l'attribution des pics pour le plutonium, pour tous les électrophérogrammes du chapitre, à savoir que le pic observé pour un temps de migration proche du Np(V) est un pic de Pu(V), tandis que le second pic serait relatif au Pu(VI). Cette interprétation est basée premièrement sur l'analogie chimique entre les actinides dans leurs différents états d'oxydation, valide pour Pu(III), Am(III) et Cm(III) d'une part, Th(IV) et Pu(IV) d'autre part, comme nous l'avons vu au cours de notre étude. Des études précédemment menées en électrophorèse capillaire montrent également une similarité entre le comportement du Np(V) et du Pu(V). C'est le cas notamment de l'étude réalisée par Ambard *et al*[3]., qui propose un ordre de migration An(III)<An(VI)<An(V)<An(IV), mais dans un électrolyte d'α-alanine à 50 mmol.L^{-1} et à pH 2,4. Dans ce cas, les auteurs montrent également une analogie chimique entre U(VI) et Pu(VI) ainsi qu'entre Np(V) et Pu(V), ce qui est cohérent avec l'interprétation qui est proposée ici. Topin *et al.* ont également observé une analogie chimique entre Pu(V) et Np(V) à des pH proches de 6[17]. Dans cette étude, du Pu(V) était obtenu par réduction spontanée d'une solution de Pu(VI) à environ 1×10^{-7} mol.L^{-1}[17]. Or, la concentration en plutonium dans l'échantillon analysé dans cette thèse est également d'environ 1×10^{-7} mol.L^{-1}. Il est donc possible que le Pu observé dans notre étude soit du Pu(V), qui serait formé par réduction spontanée du Pu(VI) formé de l'étape d'oxydation en milieu perchlorique. Deuxièmement, les constantes de complexation de la littérature obtenues pour Np(V), Np(VI) et Pu(VI) tendent à confirmer l'analogie entre les An(V) entre eux d'une part et les An(VI) entre eux d'autre part. Les constantes de complexation entre Np(V), Np(VI), Pu(VI), U(VI) avec l'HIBA, sont présentées dans le Tableau 4[16]. Toutes les constantes de complexation de ce tableau sont issues de la base de données NIST v46[16], à une force ionique de 1 mol.L^{-1}.

Tableau 4 - Constantes de complexation entre Np(V), Np(VI), Pu(VI), U(VI) et l'HIBA

I= 1 mol.L^{-1}	Np(V)	Np(VI)	Pu(VI)	U(VI)
Log β_1	1,73	3,15	3,32	3,04
Log β_2	2,46	5,25	5,25	5
Log β_3			6,95	6

Une nouvelle fois, l'analogie chimique entre les actinides hexavalents est manifeste, tandis que la complexation du Np(V) avec l'HIBA est plus faible.

Les interprétations de Kuczewski *et al.*[4], Graser *et al.*[6], Willberger *et al.*[9], Bürger *et al.*[5] ont également été confirmées par des mesures réalisées par UV et par extraction liquide-liquide. Néanmoins, ces mesures ne sont pas réalisées en ligne avec l'ICP-MS et sont réalisées soit antérieurement, soit postérieurement à l'analyse par CE-ICP-MS. Dans ce cas, il est probable que les solutions analysées contiennent effectivement du Pu(VI) mais que celui-ci soit réduit soit lors de l'étape de dilution, soit directement lors de la séparation par CE-ICP-MS.

Afin de valider ou d'invalider définitivement notre hypothèse, plusieurs pistes sont envisagées. Dans un futur proche, la détermination de la mobilité électrophorétique des actinides avec une gamme de concentrations allant de 5 à 500 mmol.L^{-1} et à pH 3 dans l'acide acétique permettrait de comparer le comportement du Pu dans des conditions similaires à celles de Kuczewski *et al.*[4] au comportement du Np(V). Les expériences menées dans cette thèse avec divers électrolytes d'acide acétique montrant une migration du Np(V) et du Pu à des temps de migration proches, l'hypothèse que le Pu est sous la forme de Pu(V) dans les électrolytes d'acide acétique est formulée. Enfin, l'oxydation de Np en Np(VI), et la détermination de la mobilité de Np(VI) sur une large gamme de concentrations dans des électrolytes d'HMBA et d'HIBA permettrait de valider ou d'invalider notre interprétation, et d'attribuer définitivement les pics des différentes formes de plutonium.

E. Choix des concentrations utilisées dans la suite de cette thèse

Le choix de l'électrolyte utilisé pour la réalisation de mesures isotopiques sur l'échantillon de combustible MOX usé s'est basé sur le critère de la résolution entre l'Am(III) et le Cm(III), et entre le Pu(III) et l'Am(III). L'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3 a été sélectionné, sur la base des études du chapitre 2 mais aussi pour la meilleure résolution entre le Pu(III), l'Am(III) et le Cm(III). L'HIBA est en effet moins adapté pour réaliser la séparation des actinides trivalents, ce qui est rédhibitoire du fait de la présence d'interférences isobariques aux masses 241 et 242 entre Am(III) et Pu(III). L'électrophérogramme obtenu pour le combustible MOX usé, présenté en partie en Figure 47, est présenté ici, en Figure 55 pour tous les éléments d'intérêt du combustible usé. Le signal des éléments a été normalisé pour permettre une meilleure visualisation de l'ensemble des éléments séparés.

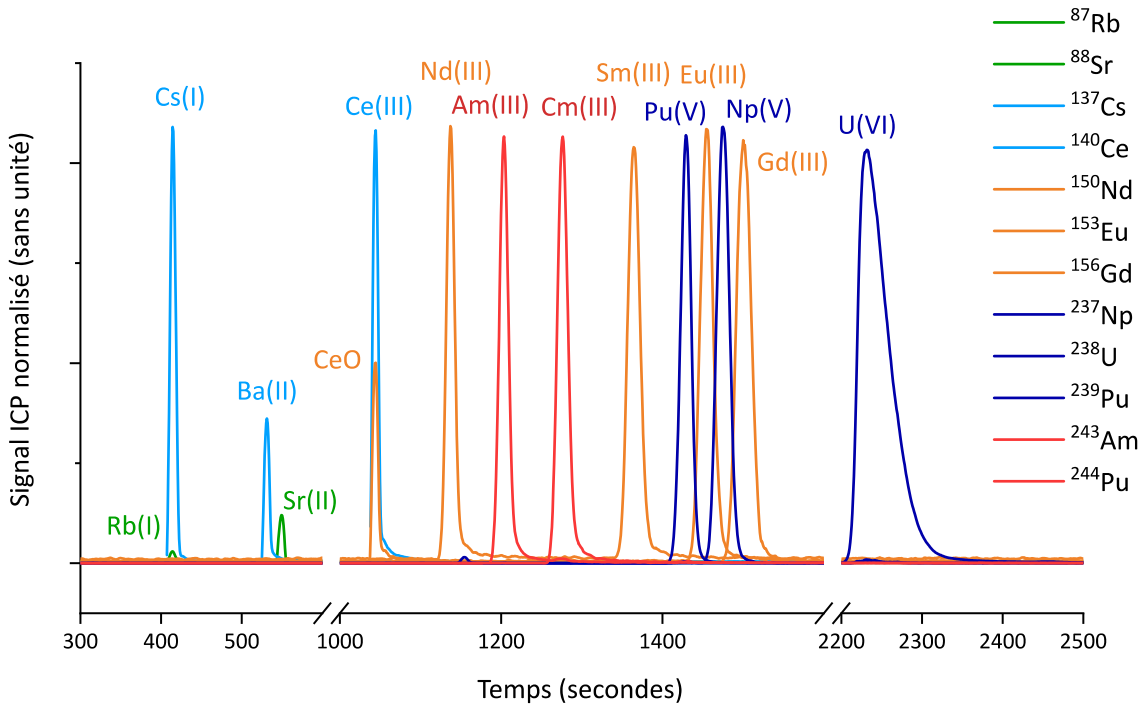

Figure 55 - Electrophérogramme obtenu pour l'échantillon de MOX usé dans un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3

Echantillon de MOX usé oxydé pendant 61 heures avec $HClO_4$ 12M

U=25 kV, ΔP=75 mbar, Injection 1% V_{cap}

La Figure 55 montre que l'ensemble des éléments d'intérêt est séparé en utilisant l'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3, notamment les interférences Cs/Ba, Rb/Sr, Ce/Nd, Nd/Sm, Am/Cm, Sm/Eu, Eu/Gd, Am/Pu et enfin U/Pu. La co-migration d'Eu et de Pu ne pose pas de problèmes

pour la mesure isotopique, ceux-ci étant séparés par le spectromètre de masse et comme nous le verrons au chapitre 4.

F. Conclusion

Dans ce chapitre, la méthode de séparation des produits de fission et des actinides développée au laboratoire "froid" et présentée au chapitre 2 a été appliquée à la séparation d'échantillons simulants contenant du Pu, et à des solutions de dissolution de combustibles MOX usé. Le cycle d'oxydation permettant l'obtention de Pu dans un état d'oxydation +V ou +VI a été étudié en détail. Des conditions d'oxydation de "longue durée", c'est-à-dire durant plus de douze heures dans un savillex fermé, ont permis d'obtenir du Pu(V) ou du Pu(VI) pour la totalité des échantillons traités, à la différence des cycles d'oxydation précédents.

L'utilisation de l'HMBA en tant qu'électrolyte de séparation a permis la séparation de l'ensemble des interférences isobariques présentes dans les échantillons de combustible nucléaire usé, ce qui est nécessaire pour la réalisation de mesures isotopiques de haute précision, qui seront présentées au chapitre 4. La concentration en HMBA choisie pour la réalisation des mesures isotopiques est de 120 $mmol.L^{-1}$, à un pH de 3, permettant la séparation de l'Am et du Cm, tout en conservant une mobilité électrophorétique positive pour l'uranium. Il est à noter que l'HIBA peut être préféré à l'HMBA si la résolution entre Eu et Gd est à privilégier à la résolution entre Am et Cm.

Enfin, les mobilités électrophorétiques de l'Am, du Cm, du Np et du Pu ont été déterminées dans ce chapitre, en utilisant le complexe neutre Ga(NOTA) développé au chapitre 2 comme marqueur de flux électroosmotique. Il s'agit à notre connaissance des premières mesures de mobilités électrophorétiques pour ces éléments avec des électrolytes d'α-HCA, pourtant très étudiés en électrophorèse[3,18–20]. La détermination des mobilités électrophorétiques des éléments est ainsi un outil adapté à l'étude de la spéciation des actinides [17,21–23].

Dans le chapitre suivant, la détermination de la composition isotopique d'un échantillon de combustible MOX usé sera réalisée par couplage entre l'électrophorèse capillaire et un ICP-MS multicollecteur. La méthode de séparation des actinides, actinides mineurs et produits de fission développée aux chapitres 2 et 3 sera ainsi appliquée pour permettre la détermination de cette composition isotopique en utilisant seulement un électrolyte. Le cycle d'oxydation de longue durée développé dans le présent chapitre sera utilisé pour obtenir du plutonium oxydé, permettant la détermination de la composition isotopique de l'Am, du Cm, de l'U, du Pu et des produits de fission du fait de la résolution des interférences isobariques lors de l'étape d'électrophorèse capillaire.

Références

[1] Morss L. R. *et al.*, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, (Springer Netherlands, 2006).

[2] Cleveland J. M., *The chemistry of plutonium*, (American Nuclear Society, 1979).

[3] Ambard C. *et al.*, Interfacing capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry for redox speciation of plutonium, *Radiochimica Acta*, **93**, 665–673 (2005).

[4] Kuczewski B. *et al.*, Separation of Plutonium and Neptunium Species by Capillary Electrophoresis−Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry and Application to Natural Groundwater Samples, *Analytical Chemistry*, **75**(24), 6769–6774 (2003).

[5] Bürger S. *et al.*, Speciation of the oxidation states of plutonium in aqueous solutions by UV/Vis spectroscopy, CE-ICP-MS and CE-RIMS, *Radiochimica Acta*, **95**(8) (2007).

[6] Graser C.-H. *et al.*, Sensitive Redox Speciation of Iron, Neptunium, and Plutonium by Capillary Electrophoresis Hyphenated to Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, **87**(19), 9786–9794 (2015).

[7] Willberger C. *et al.*, Determination of kinetic parameters of redox reactions using CE-ICP-MS: A case study for the reduction of Np(V) by hydroxylamine hydrochloride, *Electrophoresis*, **39**(23), 3013–3021 (2018).

[8] Willberger C. *et al.*, Determination of the Stability Constants of the Acetate Complexes of the Actinides Am(III), Th(IV), Np(V), and U(VI) Using Capillary Electrophoresis-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Inorganic Chemistry*, **58**(8), 4851–4858 (2019).

[9] Willberger C. *et al.*, Investigation of the Electrophoretic Mobility of the Actinides Th, U, Np, Pu, and Am in Different Oxidation States, *Analytical Chemistry*, **91**(18), 11537–11543 (2019).

[10] Martelat B., 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, *Thèse de l'université Pierre et Marie Curie*, (2017).

[11] Martelat B. *et al.*, Precise U and Pu Isotope Ratio Measurements in Nuclear Samples by Hyphenating Capillary Electrophoresis and MC-ICPMS, *Analytical Chemistry*, **90**(14), 8622–8628 (2018).

[12] *Table of radionuclides. Vol. 5: A=22 to 244*, (BIPM, 2010).

[13] Chartier F. *et al.*, 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' journal of analytical chemistry*, **364**(4), 320–327 (1999).

[14] Chitnis R. *et al.*, SOME OBSERVATIONS ON OXIDATION OF PLUTONIUM BY PERCHLORIC-ACID, *Radiochemical and Radioanalytical letters*, **28**(1), 21–26 (1977).

[15] Chander K. *et al.*, A titrimetric method for the sequential determination of thorium and plutonium, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters*, **154**(4), 277–284 (1991).

[16] Martell A. E., Smith R. M., NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database, *Nist Database v46*, (2004).

[17] Topin S. *et al.*, Determination of the stability constants of nitrate complexes of Np(V) and Pu(V) using CE-ICP-MS, *Radiochimica Acta*, **98**(2) (2010).

[18] Hirokawa T. *et al.*, Isotachophoretic separation of rare earth ions I. Separation behaviour of yttrium and fourteen lanthanide ions forming complexes with tartaric acid and α-hydroxyisobutyric acid, *Journal of Chromatography A*, **689**(1), 149–156 (1995).

[19] Vio L. *et al.*, Separation and analysis of lanthanides by isotachophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta*, **99**, 586–593 (2012).

[20] Day J. A. *et al.*, 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, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **15**(10), 1343–1348 (2000).

[21] Alexandre J.-C. *et al.*, Determination of the stability constants of Pu(VI) carbonate complexes by capillary electrophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometer, *Radiochimica Acta*, **106**(10), 801–807 (2018).

[22] Brunel B. *et al.*, Actinide oxalate complexes formation as a function of temperature by capillary electrophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Radiochimica Acta*, **103**(1) (2015).

[23] Petit J. *et al.*, Stability constants determination of successive metal complexes by hyphenated CE-ICPMS, *Electrophoresis*, **31**(2), 355–363 (2010).

Page volontairement blanche

Chapitre 4
Détermination de la composition isotopique d'actinides et de produits de fission dans un échantillon de combustible MOX usé par couplage CE-MC-ICP-MS

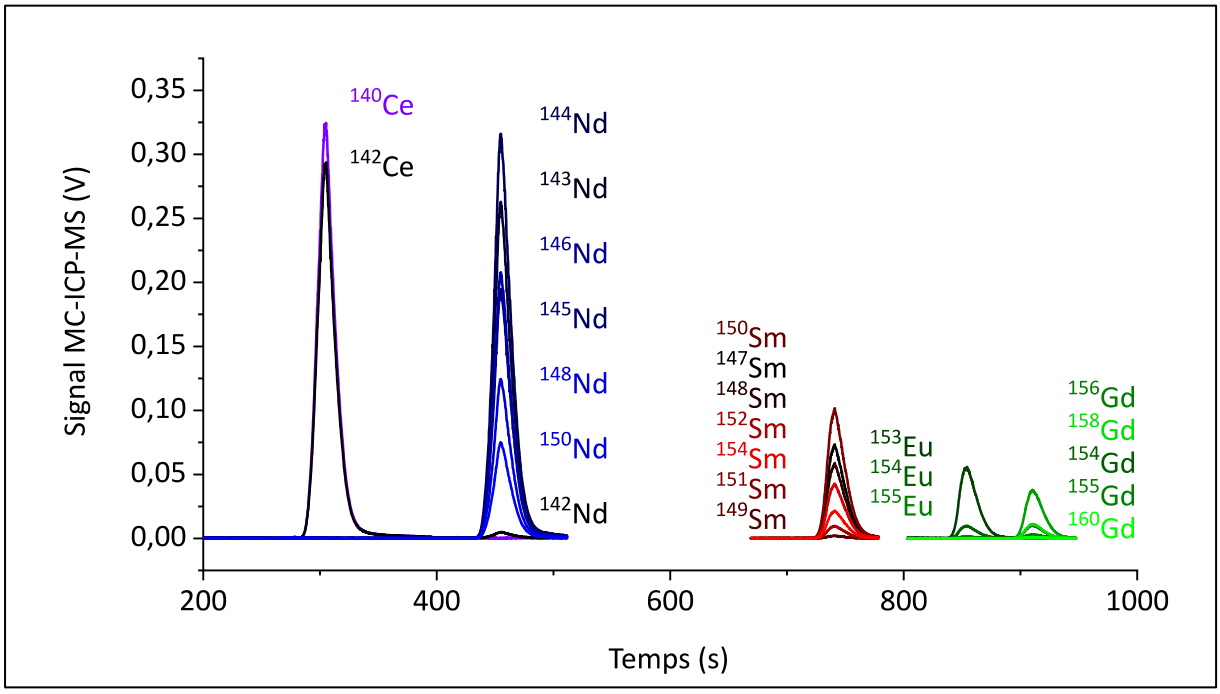

Table des matières

Introduction 156

A. Détermination de rapports isotopiques par MC-ICP-MS..... 156

A.1. Réalisation de mesures isotopiques sur des signaux transitoires par MC-ICP-MS.. 157

A.2. Optimisation de la configuration des détecteurs 161

A.3. Méthode de détermination du facteur de biais de masse sur des signaux transitoires 165

B. Etude de faisabilité de la mesure des rapports isotopiques des produits de fission, des actinides et actinides mineurs d'un échantillon de combustible MOX usé par couplage CE-MC-ICP-MS..... 166

B.1. Matériels et méthodes 167

B.2. Etude de la faisabilité de la mesure de rapports isotopiques des actinides (U, Pu) et actinides mineurs (Am, Cm) contenus dans un échantillon de combustible MOX usé . 171

B.3..Etude de la faisabilité de la mesure de rapports isotopiques des produits de fission (Ce, Nd, Sm, Eu, Gd) contenus dans un échantillon de combustible MOX usé..... 176

Conclusion..... 184

Introduction

Dans les chapitres précédents, une méthode de séparation en une seule étape des différents constituants d'un échantillon de combustible MOX usé a été développée et a permis de lever les interférences isobariques pour les produits de fission et les actinides contenus dans l'échantillon. Une méthode d'oxydation de longue durée a ensuite permis l'oxydation du plutonium, pour obtenir un pic séparé à la fois des actinides mineurs et de l'uranium. Ces développements analytiques ont été réalisés en couplage avec un ICP-MS quadripolaire. Avec ce type d'instrument, les incertitudes sur les rapports isotopiques, de l'ordre du pour cent, ne sont pas conforme aux besoins analytiques. Des incertitudes de l'ordre du pour mille sont en effet nécessaires, à la fois pour la validation des codes neutroniques, mais également pour le soutien aux opérations de retraitement du combustible usé. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les spectromètres de masse à multicollection permettent l'obtention de rapports isotopiques à ces niveaux d'incertitudes. L'utilisation d'un MC-ICP-MS en couplage avec l'électrophorèse capillaire lors d'études précédentes a permis la détermination des rapports isotopiques de l'uranium et du plutonium d'un échantillon de combustible MOX usé avec des justesses et des fidélités de l'ordre du pour-mille[1], comparables à celles obtenues avec un protocole hors-ligne de séparation par résine échangeuse d'ions et de mesure par spectrométrie de masse à thermo-ionisation ou par MC-ICP-MS. L'utilisation du couplage CE-MC-ICP-MS avait permis de limiter à la fois les quantités d'échantillons injectées à quelques nanogrammes d'uranium et quelques picogrammes de plutonium et les volumes d'effluents produits à quelques microlitres[1].

Dans ce chapitre, la méthode de séparation des constituants d'un combustible MOX usé par CE avec un électrolyte d'α-HCA - développée aux chapitres 2 et 3 - sera appliquée en amont des mesures isotopiques des actinides (U, Pu), des actinides mineurs (Am, Cm) et des produits de fission (Nd, Sm, Eu, Gd) par couplage de la CE avec un spectromètre de masse à source plasma et à multicollection. Cet MC-ICP-MS est un NeptunePlus (ThermoFisher) nucléarisé installé au laboratoire. La première partie de ce chapitre est consacrée à la description des spécificités liées à la détermination d'un rapport isotopique lors d'expériences couplant la CE avec l'MC-ICP-MS, et à la description des méthodes de mesure des rapports isotopiques utilisées. La seconde partie du chapitre est dédiée à la présentation des résultats des mesures de la composition isotopique des actinides (U, Pu), des actinides mineurs (Am, Cm) et des produits de fission (Nd, Sm, Eu, Gd), d'un échantillon de combustible MOX usé, en appliquant la méthode de séparation avec un électrolyte d'α-HCA développée aux chapitres 2 et 3.

A. Détermination de rapports isotopiques par MC-ICP-MS

La détermination de haute précision de rapports isotopiques sur des signaux transitoires issus du couplage CE-MC-ICP-MS présente plusieurs particularités par rapport à des mesures sur des signaux continus. Ces spécificités sont discutées dans la présente partie, en commençant

par les méthodes de mesures isotopiques sur des signaux transitoires avec un MC-ICP-MS. Cette partie est poursuivie par une description des choix faits sur la configuration des détecteurs pour permettre la détection de l'ensemble des isotopes d'intérêt des éléments de l'échantillon de combustible MOX usé, et enfin sur la méthode mise en œuvre pour déterminer le biais de masse au cours de la séparation.

A.1. Réalisation de mesures isotopiques sur des signaux transitoires par MC-ICP-MS

Un ICP-MS quadripolaire a été utilisé lors des expériences des chapitres 2 et 3 afin de permettre la mesure des temps de migration de l'ensemble des analytes contenus dans des échantillons simulants ou de combustible MOX usé. Dans ce chapitre, un spectromètre de masse à source plasma et à multicollection (MC-ICP-MS) est utilisé pour la détermination de haute précision de la composition isotopique d'un échantillon de combustible MOX usé, en couplage avec l'électrophorèse capillaire.

La grande majorité des études sur la mesure de rapports isotopiques par MC-ICP-MS sont réalisées sur des signaux continus avec des fractions contenant les éléments après séparation chimique. Des études mettant en œuvre des techniques séparatives couplées à l'MC-ICP-MS ont cependant été réalisées, que ce soit avec la chromatographie en phase gazeuse (GC)[2,3], la chromatographie liquide haute performance (HPLC)[4–6] ou encore des techniques électrocinétiques de séparation[1,7,8]. Le couplage de l'MC-ICP-MS avec des systèmes d'introduction discontinus tels que l'ablation laser a également été développé dans de nombreuses études[9–12].

Or, les signaux obtenus par couplage avec l'MC-ICP-MS ne sont pas constants mais transitoires. Ces signaux sont transitoires car ils ont une durée finie (inférieure à 3 minutes) et une intensité changeant dans le temps (sous forme de pics de migration dans le cas de l'électrophorèse capillaire)[13]. La détermination de la composition isotopique d'un analyte à partir d'un signal transitoire nécessite une adaptation des méthodes d'acquisition du signal par l'MC-ICP-MS et des méthodes de détermination des rapports isotopiques sur les signaux obtenus[14,15]. Ces méthodes sont détaillées dans la présente sous-partie.

La première méthode de traitement d'un signal transitoire est la même que celle utilisée pour les mesures réalisées en mode continu, l'intégration point-par-point (PbP, *Point by Point*). Lors d'une mesure avec le Neptune Plus MC-ICP-MS, un temps d'intégration (une intégration correspondant à un point), ainsi qu'un nombre d'intégrations sont choisis, formant un cycle de mesure. Durant le temps d'intégration, le signal provenant des détecteurs pour chaque isotope d'intérêt est mesuré, intégré et moyenné. Pour une mesure en mode continu, le temps d'intégration est de l'ordre de la seconde ou de la dizaine de secondes en fonction des incertitudes de mesure requises. Dans le cas de la mesure sur un signal transitoire, ce temps

d'intégration doit être court par rapport à la largeur du pic, afin de disposer d'un nombre suffisant de points au fur et à mesure de la migration du pic dans le cadre de mesures par CE. La méthode d'intégration point par point nécessite la définition d'une fenêtre d'intégration sur laquelle les rapports obtenus seront moyennés. Les résultats obtenus sont donc sensibles à la fenêtre d'intégration choisie. Les premières études mentionnant l'acquisition de rapports isotopiques sur des signaux transitoires ont été effectuées avec des cages de Faraday en tant que détecteurs[16,17]. Ces cages de Faraday sont reliées à des systèmes d'amplification de très haut gain, constitués d'un montage à rétroaction négative comportant un amplificateur opérationnel et un conducteur ohmique de résistance 10^{10}, 10^{11} ,10^{12} ou 10^{13} Ω[18,19]. Cependant, les systèmes d'amplification ont un temps de réponse qui n'est ni nul, ni identique entre les différents détecteurs. Lors de l'arrivée d'un ion sur une cage de Faraday, la réponse du montage amplificateur ne sera pas instantanée, mais décalée dans le temps[19]. La réponse du système d'amplification est caractérisée par la constante de temps du montage amplificateur. Cette constante de temps dépend de la valeur de la résistance qui est utilisée, et est d'environ 100 ms, 200 ms et 400 ms avec des résistances de 10^{11},10^{12} ou 10^{13} Ω respectivement, pour les amplificateurs du Neptune Plus utilisés dans cette thèse. La constante de temps d'un amplificateur équipé d'une résistance de 10^{13} Ω peut parfois être de l'ordre de la seconde. Les signaux transitoires obtenus peuvent donc être désynchronisés du fait de la différence de ces constantes de temps. Cette désynchronisation des signaux peut influencer les rapports isotopiques mesurés avec la méthode point par point. Une variation de ces rapports est ainsi observée au cours de la migration du pic si les amplificateurs n'ont pas la même constante de temps. Ce phénomène est appelé dérive isotopique[20,21], et est illustré en Figure 56.

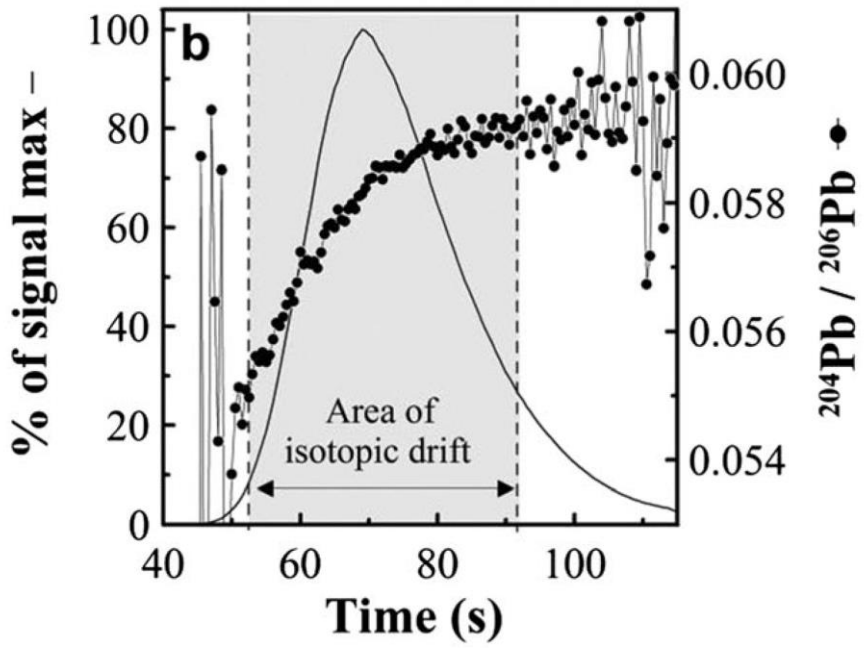

Figure 56 – Phénomène de dérive isotopique sur un rapport $^{204}Pb/^{206}Pb$ avec une mesure 10^{11}-10^{12} Ω

Figure issue de la littérature[21]

Gourgiotis *et al* ont proposé une méthode de synchronisation des signaux pour limiter l'influence de ce phénomène[20]. D'autres méthodes de correction ont été proposées dans la littérature[9]. En raison de cette différence de réponse, Thermo Fischer a apporté des modifications sur le logiciel du Neptune Plus et a inclus une fonction de resynchronisation des signaux utilisant les valeurs des constantes de temps des différents amplificateurs[22]. Cette fonction de resynchronisation a été utilisée pour toutes les expériences utilisées dans cette thèse, de manière équivalente à des études de la littérature[23,24]. La différence de temps de réponse entre les différents détecteurs a donc été corrigée dans les expériences de ce chapitre.

La deuxième méthode d'intégration qui peut être employée pour l'analyse des signaux transitoires est l'intégration de l'aire des pics (PAI- *Peak Area Integration*). Cette méthode a déjà été employée aux chapitres 2 et 3 afin de déterminer approximativement les rapports $^{239}Pu/^{175}Lu$ et $^{239}Pu/^{243}Am$ dans des échantillons simulants et de combustible MOX usé. Les pics des isotopes à mesurer sont intégrés sur une fenêtre correspondant usuellement à 90% de l'aire du pic. Une nouvelle fois, les résultats obtenus par cette méthode dépendent du choix de la fenêtre d'intégration[25]. Cette méthode n'est pas influencée par une éventuelle différence de constante de temps des amplificateurs. L'intégration de l'aire des pics est sensible à la valeur de la ligne de base, tout comme la méthode point-par-point. Une correction de ligne de base est donc appliquée, en mesurant celle-ci avant le pic de migration.

La troisième méthode de détermination des rapports isotopiques sur des signaux transitoires est la méthode de la pente de la régression linéaire (LRS- *Linear Regression Slope*)[25]. Elle a été introduite pour la première fois pour des mesures en couplage entre l'ablation laser et l'MC-ICP-MS[26]. Cette méthode provient du postulat que, pour un MC-ICP-MS, le signal pour chaque isotope peut être écrit sous la forme de l'Équation 24, en prenant l'exemple de la détermination du rapport ^{142}Nd/^{144}Nd. L'intensité mesurée à la masse 142 s'exprime selon l'Équation 24.

$$I_{^{142}Nd} = \alpha_{^{142}Nd} * I_{Nd} + I_{^{142}_{bl}Nd}$$

Équation 24

où $I_{^{142}Nd}$ est l'intensité mesurée à la masse 142, $\alpha_{^{142}Nd}$ l'abondance atomique de ^{142}Nd, I_{Nd} l'intensité correspondant à la somme des signaux des isotopes du néodyme, et $I_{^{142}_{bl}Nd}$ l'intensité de la ligne de base à la masse 142. Pour ^{144}Nd, l'Équation 24 devient l'Équation 25.

$$I_{^{144}Nd} = \alpha_{^{144}Nd} * I_{Nd} + I_{^{144}_{bl}Nd} \Leftrightarrow I_{Nd} = \frac{I_{^{144}Nd} - I_{^{144}_{bl}Nd}}{\alpha_{^{144}Nd}}$$

Équation 25

En remplaçant I_{Nd} dans l'Équation 24, l'Équation 26 est obtenue

$$I_{^{142}Nd} = \frac{\alpha_{^{142}Nd}}{\alpha_{^{144}Nd}} * I_{^{144}Nd} + I_{^{142}_{bl}Nd} - \frac{\alpha_{^{142}Nd}}{\alpha_{^{144}Nd}} * I_{^{144}_{bl}Nd}$$

Équation 26

Si les bruits de fond sont constants, l'Équation 26 est l'équation d'une droite de pente $\frac{\alpha_{^{142}Nd}}{\alpha_{^{144}Nd}}$, qui est le rapport isotopique ^{142}Nd/^{144}Nd[25]. La courbe ^{142}Nd=f(^{144}Nd) est donc tracée, et une régression linéaire effectuée pour déterminer le rapport isotopique ^{142}Nd/^{144}Nd. La méthode LRS a plusieurs avantages par rapport aux méthodes PAI et PbP. La méthode LRS permet de diminuer l'importance relative du signal de la ligne de base, une régression linéaire étant plus fortement influencée par les points de haute intensité. Il est ainsi possible d'intégrer la totalité du pic, en incluant également les zones adjacentes, sans influencer le rapport isotopique mesuré. L'incertitude due au choix de la fenêtre d'intégration est ainsi très fortement diminuée. La LRS permet de plus la visualisation directe de la désynchronisation des détecteurs, car une droite n'est pas obtenue en traçant le signal ^{142}Nd=f(^{144}Nd) si les temps de réponse des détecteurs sont différents. Pour illustrer ce phénomène, la Figure 57 décrit la courbe obtenue si le signal obtenu pour l'un des isotopes a été décalé de 400 ms.

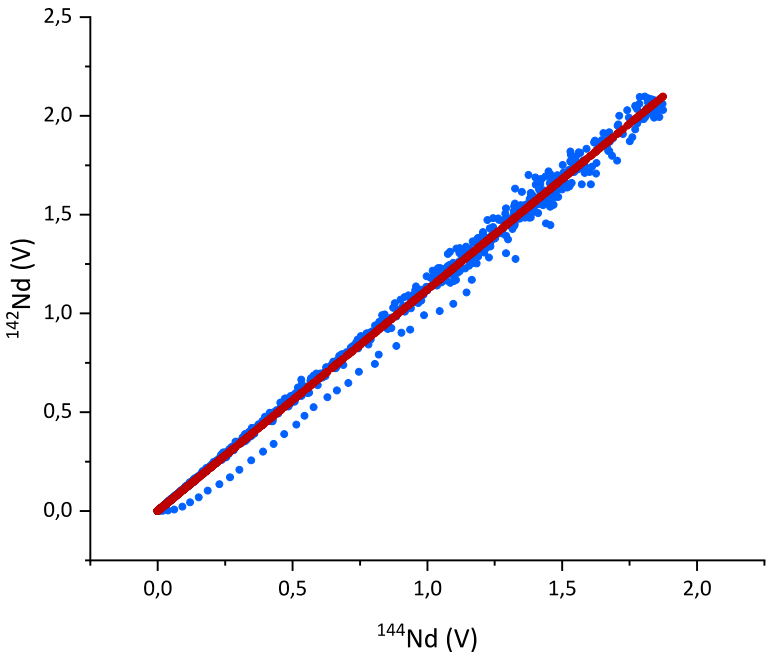

Figure 57 - Régressions linéaires obtenues pour le rapport $^{142}Nd/^{144}Nd$ avec des signaux synchronisés (rouge) et manuellement décalés de 400 ms (bleu)

Une comparaison effectuée lors de travaux réalisés dans le laboratoire ou en collaboration[1,27,28] a prouvé que la LRS montrait des performances supérieures aux méthodes PbP et PAI. C'est pourquoi la LRS a été utilisée afin de déterminer les rapports isotopiques bruts de l'échantillon de combustible MOX usé analysé dans ce chapitre.

A.2. Optimisation de la configuration des détecteurs

Lors des expériences réalisées aux chapitres 2 et 3, la vitesse de balayage du Q-ICP-MS utilisé a permis l'analyse de l'ensemble de la gamme de masse en environ 1 seconde. Cela a rendu possible la détermination des temps de migration de l'ensemble des analytes après leur séparation par électrophorèse capillaire. La vitesse de balayage de l'ICP-MS quadripolaire a été exploitée pour suivre le signal de 78 isotopes, avec un temps de balayage d'environ 900 millisecondes. L'électrophérogramme obtenu pour cette séparation est présenté en Figure 58.

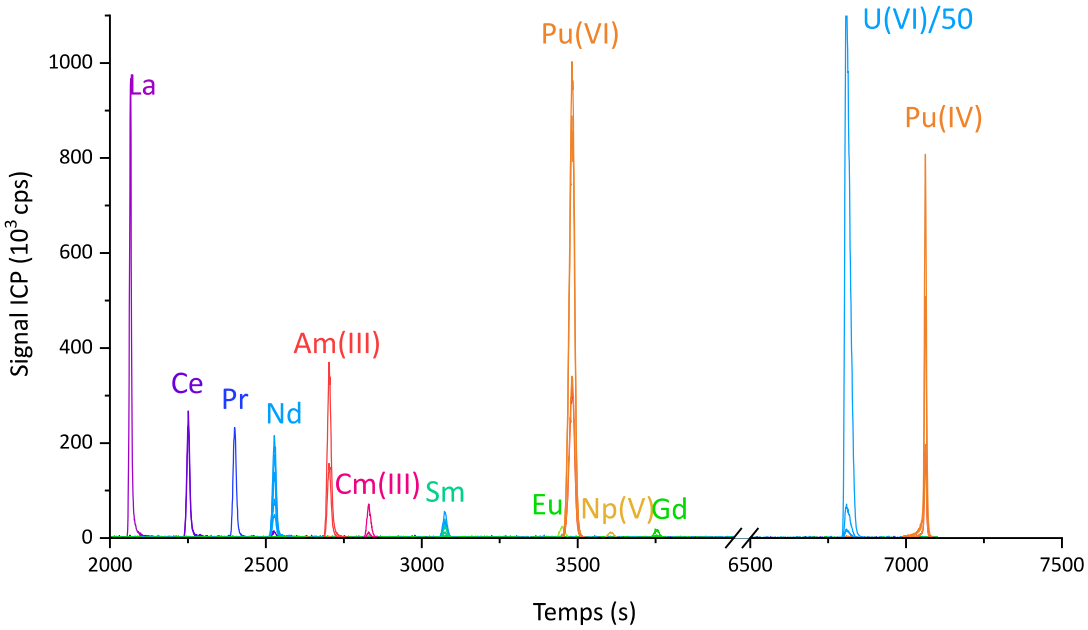

Figure 58 - Electrophérogramme d'un échantillon de combustible MOX usé obtenu par CE-Q-ICP-MS avec un électrolyte d'HIBA à 170 mmol.L^{-1} et à pH 3

Afin de réaliser des mesures isotopiques de haute précision, un MC-ICP-MS est le plus souvent utilisé en multicollection statique, c'est-à-dire qu'aucun balayage en masse n'est effectué. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, le bloc multicollecteur du Neptune Plus installé au laboratoire comprend neuf cages de Faraday ; il est donc uniquement possible de suivre le signal de neuf m/z distincts de manière simultanée.

Pour rappel, l'objectif de cette étude est de déterminer les rapports isotopiques des éléments Nd, Sm, Eu, Gd, U, Pu, Am et Cm présents dans un échantillon de combustible nucléaire usé. Cela représente un total de 32 m/z distincts pour les produits de fission, les actinides et actinides mineurs. Ces isotopes sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 - Isotopes mesurés dans ce chapitre pour l'analyse d'un échantillon de combustible MOX usé par CE-MC-ICP-MS

Produits de fission	^{142}Ce-Nd, ^{143}Nd, ^{144}Nd, ^{145}Nd, ^{146}Nd, ^{147}Sm, ^{148}Nd-Sm, ^{149}Sm, ^{150}Nd-Sm, ^{151}Sm-Eu, ^{152}Sm-Eu, ^{153}Eu, ^{154}Eu-Gd, ^{155}Eu-Gd, ^{156}Gd,^{157}Gd, ^{158}Gd, ^{160}Gd
Actinides, Actinides mineurs	^{235}U, ^{236}U, ^{237}Np, ^{238}U-Pu, ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{241}Pu-Am, ^{242}Pu-Am-Cm, ^{243}Am-Cm, ^{244}Cm, ^{245}Cm, ^{246}Cm, ^{247}Cm

Lors du développement de la séparation aux chapitres 2 et 3, il a été immédiatement constaté qu'il serait inenvisageable de réaliser la mesure de l'ensemble des rapports isotopiques d'intérêt en couplage CE-MC-ICP-MS avec une unique séparation. Premièrement, la géométrie du bloc multicollecteur du Neptune ne permet pas l'analyse simultanée des produits de fission et des actinides sans changer la configuration des détecteurs. Or, bien que ne présentant aucune interférence isobarique, l'Eu et le Pu co-migrent pour la séparation optimisée, ce qui empêcherait la détermination des rapports isotopiques d'un des deux analytes si une unique séparation était réalisée. Il a donc été décidé, dès les premières expériences avec des électrolytes d'α-HCA, de réaliser deux séparations, une pour les produits de fission (Nd, Sm, Eu, Gd) et une pour les actinides (U, Pu) et les actinides mineurs (Am, Cm), dans des conditions identiques, afin de déterminer la composition isotopique de l'échantillon de combustible MOX usé par CE-MC-ICP-MS. Ces deux injections sont réalisées avec un électrolyte identique, l'HMBA à 120 $mmol.L^{-1}$ et à pH 3, conformément à ce qui a été défini au chapitre 3. L'utilisation d'un unique électrolyte simplifiera par la suite le développement d'un microsystème séparatif, en facilitant la gestion des fluides dans celui-ci. Dans le cas où deux séparations sont réalisées, 19 m/z distincts doivent être mesurés pour la séparation relative aux produits de fission et 13 m/z distincts pour la séparation relative aux actinides et aux actinides mineurs. Ainsi, même en réalisant deux séparations distinctes, le nombre de détecteurs présent dans le bloc multicollecteur du NeptunePlus est insuffisant pour mesurer l'ensemble des analytes d'une même gamme de masse avec une seule configuration de détecteurs.

Des changements de configurations des détecteurs peuvent cependant être réalisés pendant le déroulement de la séparation. Ce changement s'accompagne d'un changement de la valeur du champ magnétique et donc s’accompagne d’un réalignement des détecteurs. Sur le NeptunePlus, deux méthodes peuvent être utilisées pour cela. La première consiste à déplacer mécaniquement les détecteurs pour les aligner sur les faisceaux d'ions. Pour ce faire, les cages de Faraday motorisées sont déplacées, toujours dans le plan focal image du secteur magnétique. Le déplacement des cages de Faraday est un processus qui nécessite pour le Neptune Plus un temps de l’ordre de la minute au minimum et est donc uniquement applicable entre deux pics suffisamment séparés. La deuxième méthode consiste à réaligner les faisceaux d'ions sur les détecteurs au moyen de l’optique ionique à focalisation variable (OFV) en sortie de secteur magnétique. Cette optique ionique change la dispersion de masse, c'est-à-dire la distance entre deux faisceaux d'ions séparés d'un m/z. Cette méthode est utilisable seulement pour des changements de champ magnétique faibles, autrement dit pour un passage d'une masse à une masse voisine sur le détecteur central. Malgré cette limitation, le passage d'une configuration de détecteurs à une autre est bien plus rapide dans ce cas, et se fait dans un temps de l'ordre de quelques secondes. Ces deux techniques seront utilisées lors des séparations relatives aux

produits de fission d'une part, et aux actinides et aux actinides mineurs d'autre part. Pour toutes les mesures isotopiques réalisées dans ce chapitre, le temps d'intégration a été fixé à 0,131 s.

A.2.1. Configurations de détecteurs utilisées pour la séparation relative aux produits de fission

Pour les produits de fission, 19 masses distinctes doivent être mesurées, nécessitant donc au minimum trois configurations de détecteurs. La première configuration a été optimisée pour l'analyse du cérium et du néodyme, la seconde pour celle du samarium, et la troisième pour celle de l'europium et du gadolinium. Ces configurations de détecteurs sont présentées dans le Tableau 6.

Tableau 6 - Configuration des détecteurs utilisée pour la mesure isotopique des produits de fission ; Amplificateurs de 10^{11} Ω sauf pour L_4 (10^{13} Ω), C (10^{12} Ω) et H_4 (10^{12} Ω)

	L_4	**L_3**	**L_2**	**L_1**	**C**	**H_1**	**H_2**	**H_3**	**H_4**
Ce-Nd	140	142	143	144	145	146	147	148	150
Sm	147	148	149	150	151	152	153	154	156
Eu-Gd	151	152	153	154	155	156	157	158	160

Pour toutes les configurations de détecteurs ci-dessus, des résistances de 10^{11} Ω ont été utilisées sur la majorité des amplificateurs, sauf sur L_4 pour la mesure de ^{151}Eu, C pour la mesure de ^{155}Gd et H4 pour la mesure de ^{160}Gd. Pour réaliser les changements de configuration de détecteurs, il a été nécessaire de déplacer les cages de Faraday motorisées pour passer de la configuration CeNd à la configuration Sm, du fait d'un changement de position du détecteur L_4, placé à deux masses du détecteur L_3 dans la configuration CeNd contre seulement une dans la configuration Sm. Au contraire, seul un changement des tensions de l'OFV est nécessaire pour passer de la configuration Sm à la configuration EuGd. Ces configurations de détecteurs ne sont pas optimales ; il serait éventuellement possible d'éviter le déplacement des cages motorisées en mesurant les isotopes de Ce sur une quatrième configuration de détecteurs. Cette étude étant seulement une étude de faisabilité, des améliorations pour ces configurations de détecteurs pourront être apportées par la suite.

A.2.2. Configurations de détecteurs utilisées pour la séparation relative aux actinides et aux actinides mineurs

Pour les actinides et actinides mineurs, 13 masses distinctes doivent être mesurées nécessitant au minimum deux configurations de détecteurs distinctes pour mesurer le signal des analytes. Cependant, seul un changement des tensions de l'OFV étant nécessaire pour passer d'une configuration à une autre dans le cas des actinides et actinides mineurs, trois configurations de détecteurs distinctes ont été utilisées. Les configurations de détecteurs utilisées pour la séparation relative aux actinides et aux actinides mineurs sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7 - Configuration des détecteurs utilisée pour la mesure isotopique des actinides et actinides mineurs ; Amplificateurs de 10^{11} Ω sauf pour L_2 (10^{13} Ω)

	L_4	**L_3**	**L_2**	**L_1**	**C**	**H_1**	**H_2**	**H_3**	**H4**
AmCm		241	242	243	244	245	246	247	
Pu		236	237	238	239	240	241	242	
U		235	236	237	238	239	240	241	

Les amplificateurs sont équipés de résistances de 10^{11} Ω à toutes les positions à l'exception de L_2 qui est équipé d'une résistance de 10^{13} Ω pour la mesure des signaux de faible intensités relatifs à ^{236}U, ^{237}Np et ^{242}Am. Pour l'ensemble des configurations, la différence de masse entre deux détecteurs est égale à 1. Le passage d'une configuration de détecteurs à une autre s'effectue par simple changement des tensions de l'OFV, ce qui permet une transition rapide entre deux configurations. Le dernier critère à prendre en compte pour réaliser une mesure isotopique juste et fidèle est la mesure et la correction du biais de masse. La méthode appliquée pour déterminer le facteur de biais de masse dans ce chapitre est présentée dans la sous-partie suivante.

A.3. Méthode de détermination du facteur de biais de masse sur des signaux transitoires

Le facteur de biais de masse est un paramètre essentiel à considérer pour la réalisation d'une mesure isotopique juste et fidèle, comme nous l'avons vu au chapitre 1. Pour des mesures isotopiques d'échantillons naturels par MC-ICP-MS, le biais de masse peut souvent être corrigé avec un rapport isotopique interne, invariant et d'abondance naturelle. Cette approche n'est pas réalisable pour des échantillons nucléaires, aucun rapport isotopique de l'échantillon n'ayant d'abondance naturelle. Pour déterminer le facteur de biais de masse dans ce cas, des standards

sont injectés au plus près de l'échantillon, selon la méthode SSB (*Sample Standard Bracketing*)[29]. Cette approche a été adaptée au laboratoire pour être applicable lors d'expériences de couplage entre une technique séparative et l'MC-ICP-MS, et permettre l'injection de standards au sein même de la séparation. La méthode développée au laboratoire a été nommée IISSB (*Intra Injection Sample Standard Bracketing*) pour refléter cette spécificité[27]. Pour l'électrophorèse capillaire, l'injection de l'échantillon est réalisée et la tension de séparation appliquée, puis le standard est injecté pendant la séparation en utilisant un montage utilisant une chambre à double entrée, qui sera décrit en section B.1.1.

Pour les corrections du biais de masse lors de la séparation relative aux actinides et aux actinides mineurs, le matériau de référence certifié en isotopie (ICRM - *Isotope Certified Reference Material*) choisi est l'IRMM 183 (JRC Geel, Belgique), dont la composition isotopique est certifiée pour le rapport $^{235}U/^{238}U$ à 0.0032157(16) [U, *k*=2]. Le facteur de biais de masse calculé avec le rapport $^{235}U/^{238}U$ de l'IRMM 183 a été appliqué à la correction des rapports isotopiques de l'uranium, mais également du plutonium, de l'américium et du curium. Ce choix se justifie par le fait que des études précédentes ont démontré la validité de cette approche pour la correction des rapports isotopiques du plutonium[1], et de l'américium[30]. La précision de l'ordre du pour-mille requise permet également de justifier l'approximation de facteurs de biais de masse équivalents entre les éléments.

Pour la mesure du biais de masse lors de la séparation relative aux produits de fission, une solution SPEX de néodyme d'abondance naturelle dont les rapports ont été caractérisés par TIMS a été utilisée pour le calcul du facteur de biais de masse. Cet échantillon n'est pas un ICRM. La composition isotopique de cet échantillon de néodyme SPEX a été mesurée au laboratoire par spectrométrie de masse à thermo-ionisation, en utilisant la méthode de la consommation totale. Le facteur de biais de masse a été calculé avec le rapport $^{145}Nd/^{144}Nd$, égal à 0,34874 ± 0,00002(1σ)[31]. Le facteur de biais de masse calculé pour le néodyme a été appliqué au samarium, à l'europium et au gadolinium. Il a de plus été montré au laboratoire dans le cadre d'une étude HPLC-MC-ICP-MS que les facteurs de biais de masse obtenus sur le NeptunePlus sont similaires pour le néodyme, l'europium, le samarium et le gadolinium[5].

B. Etude de faisabilité de la mesure des rapports isotopiques des produits de fission, des actinides et actinides mineurs d'un échantillon de combustible MOX usé par couplage CE-MC-ICP-MS.

Dans cette partie, les matériels et méthodes employés pour la réalisation du montage expérimental de couplage entre la CE et le Neptune Plus seront détaillés, avant de présenter les résultats obtenus pour les mesures isotopiques des actinides (U, Pu), des actinides mineurs (Am, Cm) et des produits de fission (Nd, Sm, Eu, Gd) de l'échantillon de combustible MOX usé. Les expériences réalisées dans ce chapitre permettront de démontrer la faisabilité de mesures

isotopiques de haute précision d'échantillons de combustible nucléaire usé par couplage CE-MC-ICP-MS.

B.1. Matériels et méthodes

B.1.1. Montage expérimental

Le module d'électrophorèse capillaire utilisé dans ce chapitre est identique à celui utilisé au chapitre 3. Pour rappel, le module de CE est constitué d'une enceinte étanche, traversée à la fois par un tube de faible diamètre interne pour permettre l'application d'une pression, par un câble haute tension avec un embout constitué d'une électrode en or et par le capillaire. Un tube contenant l'électrolyte de séparation est placé dans le module d'électrophorèse. Les rinçages du capillaire sont effectués via un portoir séparé, qui est également utilisé pour la réalisation des injections hydrodynamiques en appliquant la loi de Hagen-Poiseuille. Le capillaire utilisé dans ce chapitre a une longueur d'un mètre et un diamètre interne de 50 µm. Des tensions de 20 à 25 kV ont été utilisées, et des pressions de 20 à 30 mbar ont été appliquées sur le vial d'entrée, ces valeurs étant similaires à celles utilisées au chapitre 3.

L'injection de matériaux de référence certifiés en isotopie (ICRM) - afin de corriger le biais de masse - a été réalisée en utilisant un deuxième nébuliseur et une chambre de nébulisation cyclonique à double entrée, avec un angle de 45° entre les deux nébuliseurs. Une photographie du montage de CE-MC-ICP-MS est présentée en Figure 59. Le nébuliseur à flux parallèle MiraMist CE a été employé pour l'électrophorèse capillaire tandis qu'un nébuliseur Micromist d'un débit nominal de 50 $\mu L.min^{-1}$ a été utilisé pour l'injection de standards. L'injection du standard est réalisée par un système de robinets. Une photographie de ce système est présentée en Figure 60. Pendant la séparation, de l'acide nitrique à 2% est nébulisé de manière continue par le nébuliseur Micromist. La pression appliquée sur le vial d'acide nitrique est de 300 mbar, et le robinet associé à l'acide nitrique reste ouvert pendant l'ensemble du protocole. La pression appliquée sur le vial de standard est de 3 bars, tandis que le robinet associé au standard reste fermé durant l'ensemble de la séparation. Pour réaliser une injection de standard, le robinet est ouvert trois secondes, puis refermé. Le débit continu d'acide nitrique entraîne le volume de standard injecté jusqu'à l'ICP-MS, entraînant la formation d'un pic gaussien sur lequel seront mesurés les rapports isotopiques du standard afin de calculer ensuite le facteur de biais de masse.

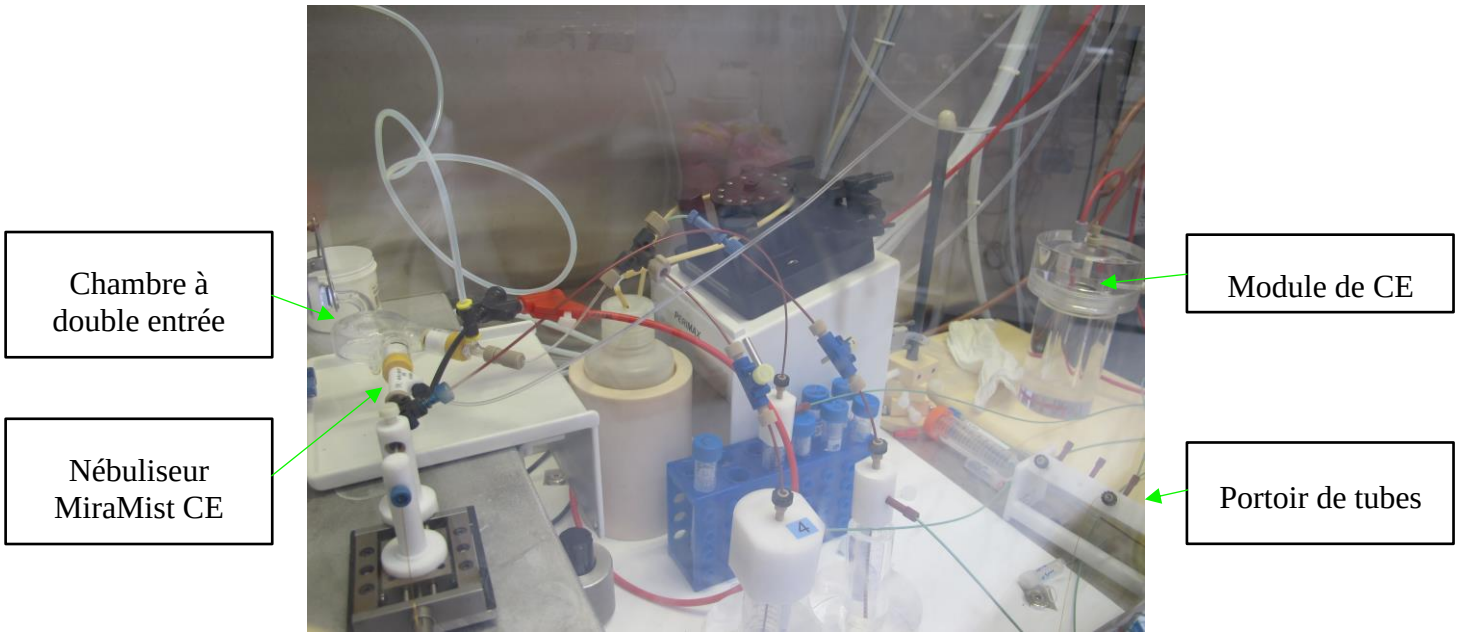

Figure 59 - Photographie du montage à double entrée utilisé pour le couplage CE-MC-ICP-MS

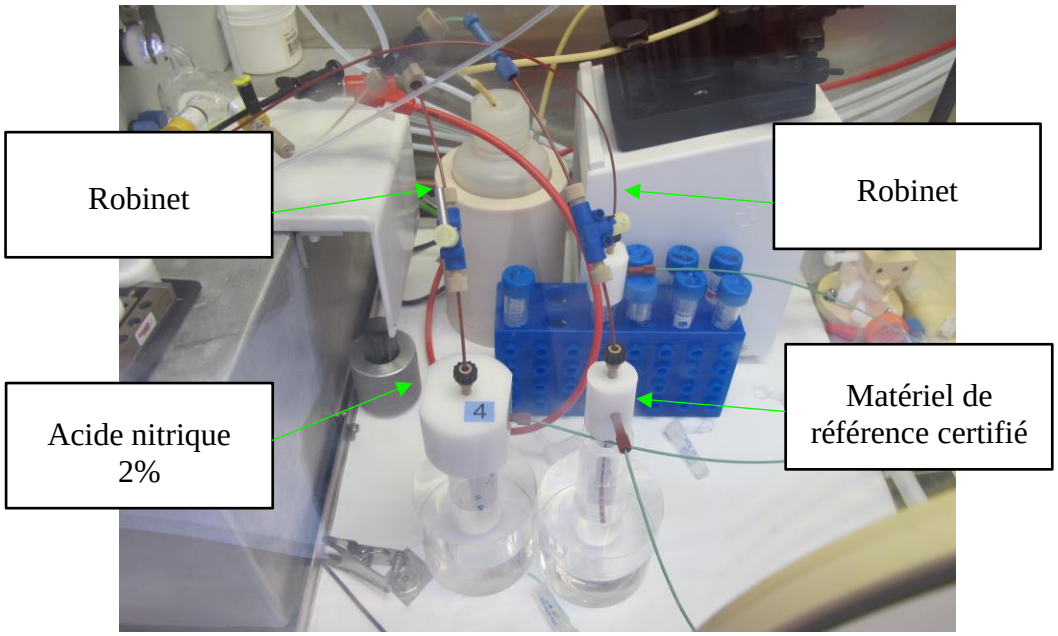

Figure 60- Photographie du système de robinets utilisé pour l'injection de standards

B.1.2. Echantillons et électrolyte

L'électrolyte de séparation utilisé dans ce chapitre est l'HMBA à 120 mmol.L^{-1}, ajusté à pH 3 par ajout d'ammoniaque ultra pure (20-22%, Merck). Pour rappel, l'HMBA a été choisi préférentiellement à l'HIBA en raison de la meilleure sélectivité obtenue entre l'américium et le curium et entre le plutonium(III) et l'américium.

Dans ce chapitre, deux aliquots de combustible MOX usé issus du même échantillon ont été utilisés. Ces deux aliquots ont subi un cycle d'oxydation à l'acide perchlorique 12 mol.L^{-1} et à reflux pendant environ 17 heures, avant ouverture du savillex pour mise à sec. Les échantillons ont ensuite été repris dans l'acide perchlorique à pH 3, pour obtenir une concentration d'environ 325 µg.g^{-1} en uranium pour la séparation relative aux actinides et d'environ 1625 µg.g^{-1} pour la séparation relative aux produits de fission. Le Tableau 8 et le Tableau 9 résument les concentrations et les quantités d'échantillons injectées pour chaque élément.

Tableau 8 - Concentrations et quantités injectées des actinides du combustible MOX usé

	Uranium	**Neptunium**	**Plutonium**	**Américium**	**Curium**
Concentration (µg.g^{-1})	325	0,07	24,2	2,56	0,436
Quantité injectée	9,56 ng	2,06 pg	712 pg	75,5 pg	12,8 pg

Tableau 9 - Concentrations et quantités injectées des produits de fission du combustible MOX usé. La concentration de l'uranium est 1625 µg.g^{-1} dans ce cas

	Cérium	**Néodyme**	**Samarium**	**Europium**	**Gadolinium**
Concentration (µg.g^{-1})	6,18	10,9	2,87	0,579	0,557
Quantité injectée	182 pg	320 pg	84,6 pg	17,1 pg	16,4 pg

Le combustible étudié dans cette thèse a été caractérisé précédemment au laboratoire, en appliquant le protocole hors-ligne présenté au Chapitre 1, section D.2, consistant en une séparation en deux étapes de chromatographie suivies d'une mesure hors-ligne des rapports isotopiques par TIMS ou MC-ICP-MS. Les rapports isotopiques mesurés en 2015 pour Nd, Sm, Eu, Gd, U, Pu, Am, Cm sont présentés dans les tableaux en annexe 3. Les incertitudes relatives

obtenues pour les rapports isotopiques mesurés avec le protocole hors-ligne étaient compris entre 2‰ et 21% pour les isotopes les moins abondants.

Certains rapports isotopiques, par exemple les rapports $^{241}Pu/^{239}Pu$ ou $^{245}Cm/^{244}Cm$, ont une valeur qui a significativement évoluée depuis les mesures effectuées en 2015 du fait de la décroissance radioactive. Cette décroissance a été prise en compte en considérant les dates de mesure des différents rapports, et les demi-vies des isotopes impliqués. Les valeurs des demi-vies utilisées sont issues du *Decay Data Evaluation Project* du Bureau International des Poids et Mesures (BIPM)[32]. Les valeurs des rapports isotopiques corrigés de la décroissance sont également présentées dans les tableaux en annexe 3. Pour calculer les valeurs des rapports isotopiques corrigés de la décroissance, les valeurs initiales considérées ont été celles du rapport d'analyse. Les teneurs (rapport $^{XXX}Elt/^{238}U$) des différents éléments et les rapports isotopiques étant donnés dans le rapport d'analyse, la concentration molaire de chaque isotope au moment des mesures réalisées en 2015 a été calculée. La concentration molaire de chaque isotope a ensuite été calculée pour la date du 03 juillet 2019, date de réalisation des mesures isotopiques des actinides et actinides mineurs par couplage CE-MC-ICP-MS, en appliquant l'équation de la décroissance radioactive pour chaque isotope radioactif. Les rapports isotopiques corrigés de la décroissance ont été obtenus à partir de ces concentrations molaires. Afin de limiter la complexité du calcul, l'approximation d'une décroissance simple des isotopes a été appliquée. L'incertitude sur le rapport isotopique corrigé de la décroissance a été calculée en utilisant l'incertitude relative du rapport initial, et en la multipliant avec la valeur du rapport corrigé. L'incertitude sur la constante de décroissance des isotopes radioactifs n'a pas été propagée pour éviter un élargissement de l'incertitude qui ne reflèterait pas l'incertitude qui serait obtenue pour une mesure réalisée en juillet 2019. Les calculs de correction de décroissance ont été réalisés en collaboration avec Audrey ARROYO-NAVA, dans le cadre de son stage de Master 2. Les résultats obtenus pour la détermination de la composition isotopique des éléments dans les échantillons de combustible MOX usé sont présentés dans la partie suivante.

B.2. Etude de la faisabilité de la mesure de rapports isotopiques des actinides (U, Pu) et actinides mineurs (Am, Cm) contenus dans un échantillon de combustible MOX usé

Les données acquises dans cette partie l'ont été en une session analytique, pour laquelle quatre séparations pour les actinides et six séparations pour les produits de fission ont été réalisées. Cela a permis de réaliser l'étude de la faisabilité de mesures isotopiques de haute précision pour les actinides et les produits de fission.

Pour réaliser des mesures isotopiques justes et fidèles pour les actinides contenus dans le combustible MOX usé, le biais de masse a été mesuré en réalisant trois injections d'IRMM 183 avant et après chaque séparation par électrophorèse capillaire en application de la méthode IISSB. Trois injections ont été réalisées dans le but d'évaluer la reproductibilité du facteur de biais de masse. Un exemple d'injection d'IRMM 183 réalisé durant une séparation par électrophorèse capillaire est présenté en Figure 61. Les rapports $^{235}U/^{238}U$ obtenus pour ces injections ont été traités avec la méthode LRS. Le tracé des fonctions $^{235}U=f(^{238}U)$ ainsi que la régression linéaire associée est présentée en Figure 61.

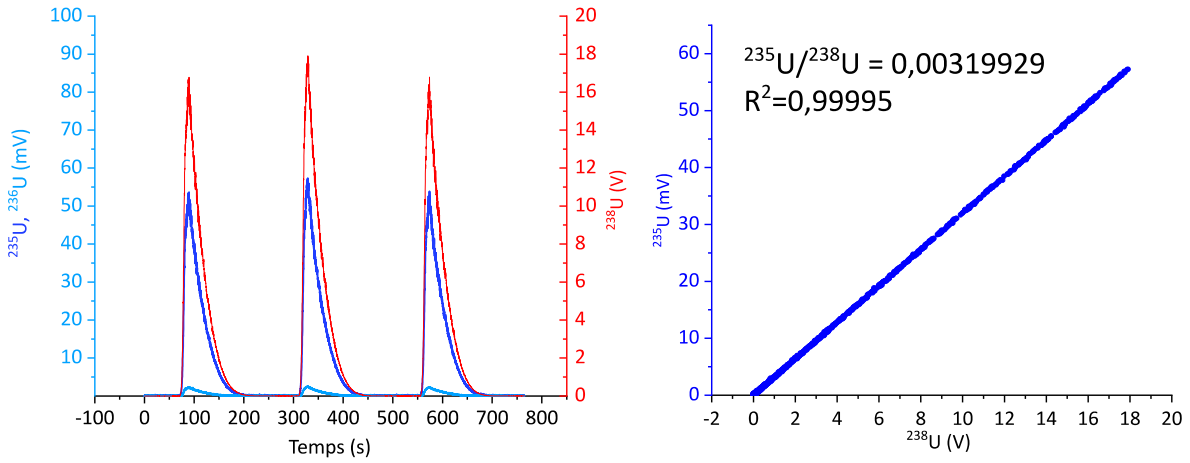

Figure 61 - Gauche - Signaux obtenus par MC-ICP-MS pour trois injections consécutives d'IRMM 183 ; Droite - Régressions linéaires obtenues pour le deuxième pic d'IRMM 183

Un signal d'une vingtaine de volts a été obtenu pour ^{238}U. Le coefficient de corrélation pour la régression linéaire associée à $^{235}U/^{238}U$ est de 0,99995. La répétabilité évaluée pour le rapport brut $^{235}U/^{238}U$ pour ces trois injections est 0,031%, permettant une correction fidèle du biais de masse. L'IRMM 183 a été injecté avant et après chaque séparation d'actinides, en application de la méthode IISSB[28]. Après les injections d'IRMM 183, la configuration des détecteurs est changée vers la configuration Am-Cm. L'électrophérogramme de l'échantillon de combustible MOX usé à une concentration en uranium de 325 $\mu g.g^{-1}$, injecté directement après sa reprise dans l'acide perchlorique à pH 3, et dans un électrolyte d'HMBA à 120 $mmol.L^{-1}$ et à pH 3 (conformément à ce qui a été défini au chapitre 3) est présenté en Figure 62.

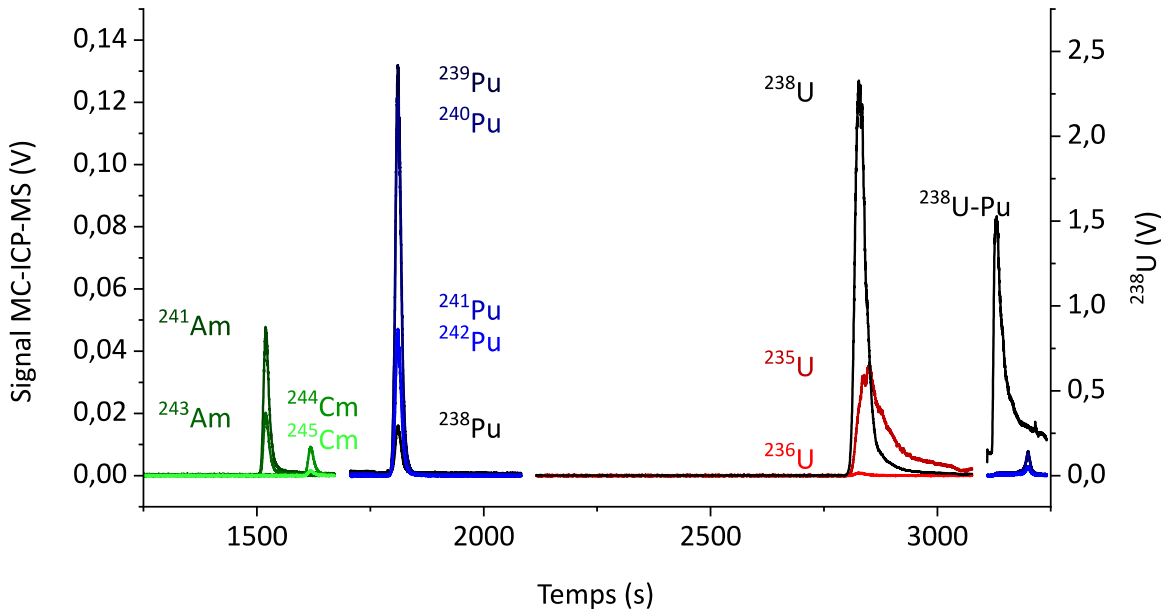

Figure 62 - Electrophérogramme de la séparation relative aux actinides d'un échantillon de combustible MOX usé par couplage CE-MC-ICP-MS

Electrolyte - HMBA 120 mmol.L^{-1} à pH 3

U=20 kV, ΔP=30 mbar, Injection 1,5 % V_{cap}

La première partie de l'électrophérogramme de la Figure 62 est acquise avec la configuration "Am/Cm". Les pics d'Am(III) et de Cm(III) sont séparés avec une résolution de 3,6. Aucun pic de Pu(III) n'est détecté. Après la migration de Cm(III), la configuration des détecteurs est changée en utilisant l'OFV, pour se placer dans la configuration permettant la mesure des isotopes du Pu. Un pic de plutonium est présent à 1845 secondes, à un temps de migration proche de celui du Np(V), à t=1900 secondes. Le pic est donc attribué au Pu(V). L'uranium migre à un temps de 2792 secondes. Alors que les pics de ^{238}U et de ^{236}U ont une forme similaire, il a été constaté que le pic de ^{235}U était déformé, et présentait à la fois un retard de temps de migration et une traînée de pic. La présence de cette traînée de pic, et de rapports isotopiques ^{235}U/^{238}U plus élevés que ceux attendus est imputée à des effets de mémoire du nébuliseur liés à la mesure d'un échantillon enrichi en ^{235}U (présentée au Chapitre 5). Tout au long de la session analytique, la présence de ^{235}U supposément présent du fait d'un effet de mémoire empêchera la mesure des rapports isotopiques de l'U. Aucun effet de mémoire n'était présent pour les autres analytes, ce qui a permis de mesurer les rapports isotopiques du plutonium, de l'américium et du curium pour quatre séparations. Des courbes ^{2XX}An=f(^{2YY}An) et les régressions linéaires associées sont présentées en Figure 63. Une courbe pour le plutonium et l'américium ont été présentées à titre d'exemple.

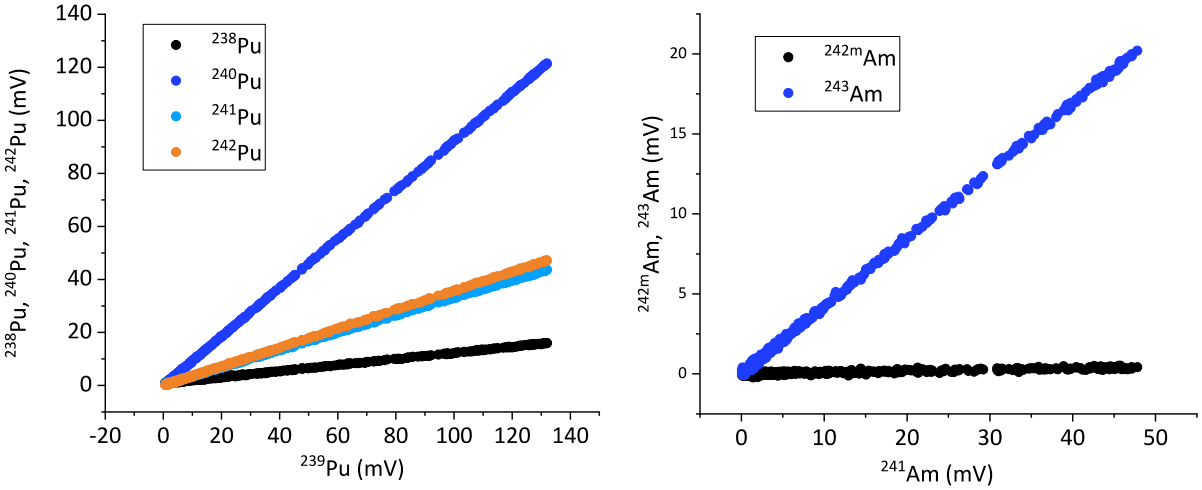

Figure 63 - Courbes $^{2XX}Nd=f(^{239}Pu)$ et $^{2YY}Sm=f(^{241}Am)$ obtenus avec les pics de l'électrophérogramme de la Figure 62, traités par la LRS

Les coefficients de corrélation obtenus sont supérieurs à 0,98 pour l'ensemble des isotopes mesurés. Les résultats des mesures isotopiques obtenues pour l'ensemble des séparations relatives aux actinides et aux actinides mineurs par couplage CE-MC-ICP-MS sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10 – Résultats de l'étude de faisabilité de mesures isotopiques des actinides et actinides mineurs par couplage CE-MC-ICP-MS (n=4, sauf pour $^{242}Am/^{241}Am$ où n=2, Mesure entre le 02/07/2019 et 04/07/2019)

	$^{238}Pu/^{239}Pu$	**$^{240}Pu/^{239}Pu$**	**$^{241}Pu/^{239}Pu$**	**$^{242}Pu/^{239}Pu$**	**$^{242m}Am/^{241}Am$**	**$^{243}Am/^{241}Am$**	**$^{245}Cm/^{244}Cm$**
Valeur hors-ligne	**0,1146 ± 0,0004**	**0,9152 ± 0,0018**	**0,3267 ± 0,0006**	**0,3543 ± 0,0007**	**0,00845 ± 0,00004**	**0,4269 ± 0,0015**	**0,1643 ± 0,0010**
Incertitude relative (%) (*k*=2)	0,34	0,20	0,20	0,20	0,43	0,34	0,57
Mesure n°1	0,1146	0,9189	0,3267	0,3552	0,00837	0,4258	0,1653
Mesure n°2	0,1149	0,9196	0,3272	0,3558	0,00838	0,4222	0,1654
Mesure n°3	0,1156	0,9196	0,3281	0,3559	/	0,4217	0,1650
Mesure n°4	0,1150	0,9188	0,3270	0,3552	/	0,4219	0,1665
Couplage CE-ICP-MS	**0,1150**	**0,9192**	**0,3272**	**0,3555**	**0,00837**	**0,4229**	**0,1656**
Ecart-type (*k*=2)	0,0009	0,0009	0,0012	0,0008	/	0,0039	0,0014
Ecart-type relatif (%) (*k*=2)	0,78	0,098	0,37	0,23	/	0,92	0,8
Signal à l'apex	^{238}Pu – 16 mV ^{239}Pu – 132 mV	121 mV	44 mV	47 mV	^{241}Am – 48 mV ^{242m}Am- 0,5 mV	20,2 mV	^{244}Cm – 9,27 mV ^{245}Cm – 1,77 mV
Ecart relatif avec la valeur hors-ligne (%)	0,35	0,44	0,18	0,37	-1,18	-0,96	0,79

Dans le cas des mesures isotopiques du Pu, les intensités mesurées à l'apex des pics sont supérieures à 40 mV pour les isotopes 239, 240, 241 et 242 et d'environ 16 mV pour l'isotope 238. Les écart-types exprimés à *k*=2 sont inférieurs à 4‰ pour les rapports $^{240}Pu/^{239}Pu$, $^{241}Pu/^{239}Pu$ et $^{242}Pu/^{239}Pu$ et de l'ordre de 8‰ pour le rapport $^{238}Pu/^{239}Pu$. Ces écart-types sont supérieurs à ceux obtenus dans l'étude précédente en couplage CE-MC-ICP-MS [1] en raison d'une intensité inférieure sur les signaux mesurés. Les résultats obtenus sont en accord à l'incertitude près aux rapports de références indiqués en première ligne du tableau excepté pour le rapport $^{239}Pu/^{240}Pu$ où un écart de 4‰ est observé. L'origine de cette erreur systématique n'est pas connue et sera recherchée dans de futurs travaux. Dans le cas des mesures isotopiques de l'américium, la présence de $^{242}Pu(III)$ n'a pas permis la détermination du rapport isotopique $^{242m}Am/^{241}Am$ pour les deux dernières analyses. L'écart-type n'a donc pas été évalué. L'écart-type obtenu pour le rapport $^{243}Am/^{241}Am$ est de l'ordre du pourcent et la valeur est en accord aux incertitudes près à la valeur de référence. Pour le curium, seul le rapport $^{245}Cm/^{244}Cm$ a été mesuré dans cette étude de faisabilité, les intensités obtenues sur les isotopes ^{242}Cm, ^{243}Cm, ^{246}Cm et ^{247}Cm étant trop faibles pour permettre une mesure isotopique juste et fidèle. L'écart-type pour le rapport $^{245}Cm/^{244}Cm$ est de 8‰ et la valeur est en accord aux incertitudes près à la valeur de référence.

Les écarts relatifs entre la valeur mesurée dans ce chapitre et la valeur mesurée en 2015 avec un protocole hors-ligne sont inférieurs à 5‰ pour le Pu, et inférieurs à 1% pour les rapports isotopiques de l'américium et du curium. Pour réaliser une mesure de ces rapports isotopiques, une augmentation de la concentration en uranium (définie à l'étape de reprise de l'échantillon après le cycle d'oxydation) permettrait d'augmenter les signaux sur les isotopes d'intérêts. L'application de techniques de préconcentration, décrites au Chapitre 5, pourraient également permettre d'augmenter les signaux mesurés.

Les expériences réalisées dans cette partie ont permis l'obtention de rapports isotopiques du Pu, de l'Am et du Cm avec des fidélités et des justesses de l'ordre de quelques pour-mille, démontrant la faisabilité de la mesure isotopique des actinides par couplage CE-MC-ICP-MS. La mesure du rapport $^{235}U/^{238}U$ n'a pas pu se faire en raison de la présence d'effets de mémoire. Les quantités d'échantillons mises en jeu pour ces expériences sont de 9 ng/injection pour l'U, de 660 pg/injection pour le Pu, de 70 pg/injection pour l'Am et de 12 pg/injection pour le Cm.

Ces quantités sont significativement réduites par rapport à celles mises en jeu pour un protocole hors-ligne (présenté au chapitre 1, section D.2), qui sont de l'ordre du µg pour l'uranium et du ng pour les autres analytes. Dans la sous-partie suivante, l'étude de faisabilité de la mesure des rapports isotopiques des produits de fission de l'échantillon de combustible MOX usé par couplage CE-MC-ICP-MS sera présentée, dans le but d'obtenir des justesses et fidélités de l'ordre du pour mille en conservant des quantités d'analytes inférieures au ng/injection.

B.3. Etude de la faisabilité de la mesure de rapports isotopiques des produits de fission (Ce, Nd, Sm, Eu, Gd) contenus dans un échantillon de combustible MOX usé

Dans cette sous-partie, le montage et les méthodes utilisés pour étudier la faisabilité de la mesure des rapports isotopiques des actinides seront également appliquées à étudier la faisabilité de la mesure des rapports isotopiques des produits de fission de l'échantillon de combustible MOX usé.

Pour réaliser une mesure isotopique juste et fidèle des rapports isotopiques des produits de fission (Nd, Sm, Eu, Gd), trois injections de néodyme SPEX ont été réalisées avant et après la migration des analytes pour calculer le facteur de biais de masse. Les résultats obtenus pour trois injections de standard de néodyme, ainsi que des exemples de courbe ^{1XX}Nd=f(^{1YY}Nd) et leurs régressions linéaires associées sont présentés en Figure 64.

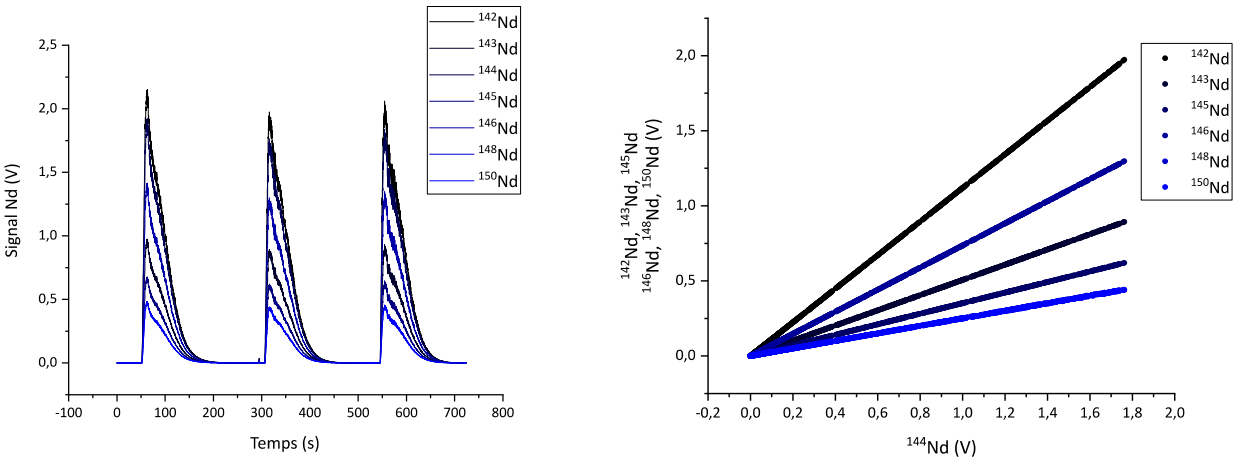

Figure 64 - Gauche - Signaux obtenus par MC-ICP-MS pour trois injections consécutives de néodyme SPEX ; Droite - Régressions linéaires obtenues pour le deuxième pic de néodyme SPEX

Un signal supérieur à 1,5 V a été obtenu pour ^{144}Nd, et à 0,5 V pour ^{145}Nd. Les résultats obtenus permettent la détermination des rapports isotopiques du néodyme, et donc la détermination du facteur de biais de masse. Le coefficient de corrélation de la régression pour le rapport ^{145}Nd/^{144}Nd est de 0,9999992. La répétabilité obtenue pour le rapport ^{145}Nd/^{144}Nd pour les trois injections présentées en Figure 64 est de 0,07%, ce qui permet un calcul fidèle du facteur de biais de masse. Le néodyme SPEX a été injecté avant et après chaque séparation relative aux produits de fission, en application de la méthode IISSB[27]. L'électrophérogramme relatif à la séparation des produits de fission d'un échantillon de combustible MOX usé par

couplage CE-MC-ICP-MS avec un électrolyte d'HMBA à 120 mmol.L^{-1} et à pH 3 (conformément à ce qui a été défini au chapitre 3) est présenté en Figure 65.

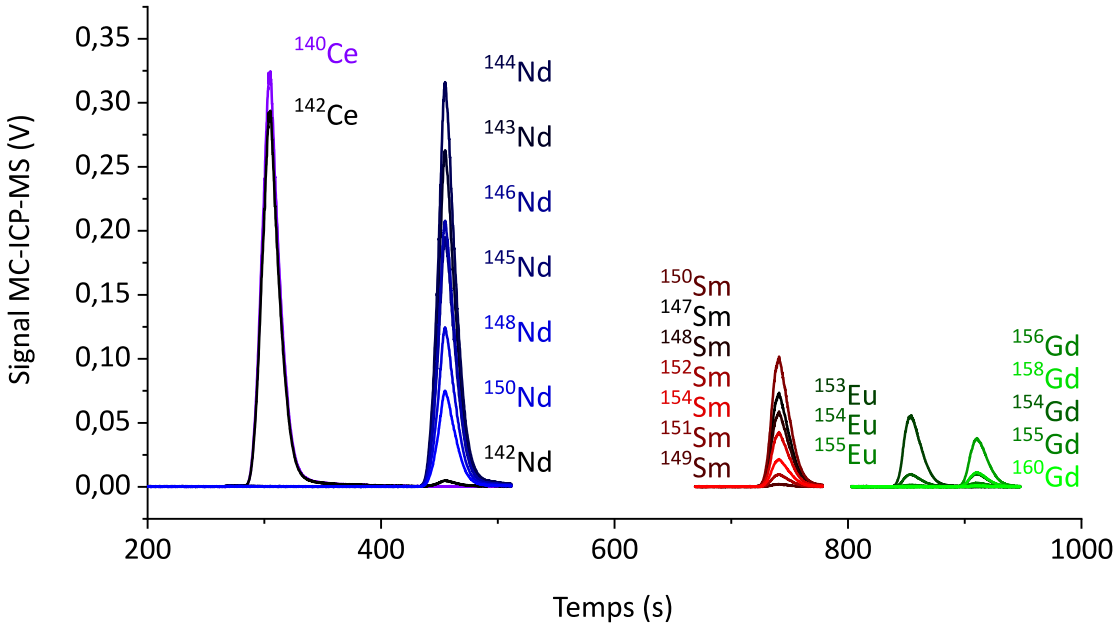

Figure 65 - Electrophérogramme de la séparation relative aux produits de fission d'un échantillon de combustible MOX usé par couplage CE-MC-ICP-MS ; Les quantités injectées pour cet électrophérogramme sont de 300 pg de néodyme, 78 pg de samarium, 16 pg d'europium et 16 pg de gadolinium

Electrolyte - HBMA 120 mmol.L^{-1} à pH 3

U=25 kV, ΔP=20 mbar, Injection 1,5 % V_{cap}

Le premier pic migrant sur l'électrophérogramme de la Figure 65 est relatif au Ce. Les rapports isotopiques du Nd sont mesurés avec la même configuration des détecteurs, pour le pic de Nd(III) migrant à t=450 secondes. Après la migration du Nd(III), les cages motorisées sont déplacées pour permettre la mesure des rapports isotopiques du Sm. Ce déplacement nécessite environ 160 secondes. La différence de temps de migration entre Nd et Sm est suffisante pour permettre le changement de configuration des détecteurs. Après la migration du pic de Sm(III), le changement de configuration des détecteurs est réalisé avec l'OFV, et entraîne une interruption d'acquisition de seulement 25 secondes. Les rapports isotopiques de l'Eu et du Gd sont ensuite mesurés avec une unique configuration de détecteurs. Le tracé de courbes ^{1xx}Ln=f(^{1YY}Ln) ainsi que les régressions linéaires associées sont présentés en Figure 66.

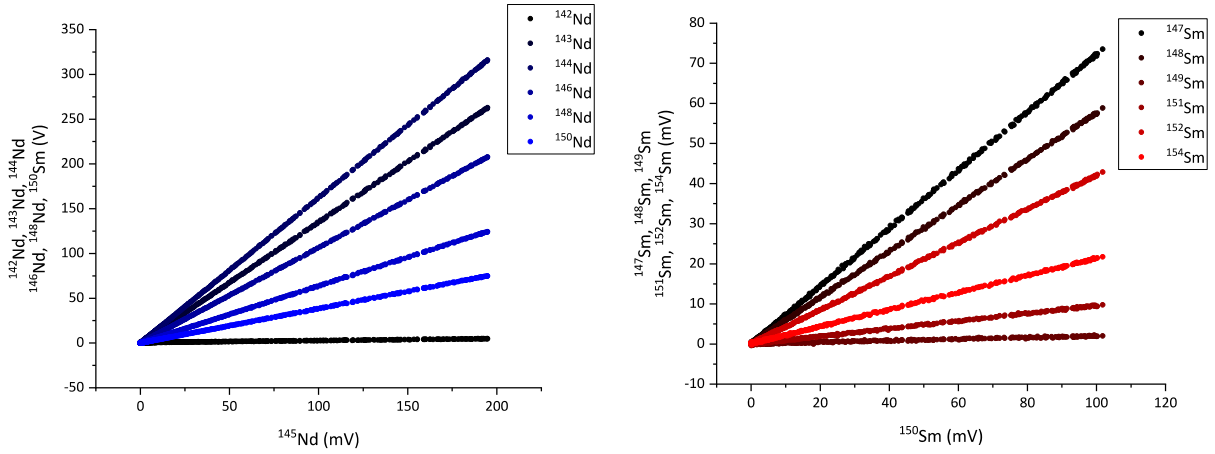

Figure 66 – Courbes $^{1XX}Nd=f(^{145}Nd)$ et $^{1YY}Sm=f(^{150}Sm)$ obtenus avec les pics de l'électrophérogramme de la Figure 65, traités par la LRS

Les rapports isotopiques des produits de fission et les écarts type associés sont présentés dans les tableaux 11 à 14 pour l'ensemble des séparations relatives aux produits de fission (Nd, Sm, Eu et Gd). Les rapports isotopiques des produits de fission mesurés en 2015 et corrigés de la décroissance radioactive, ainsi que leurs incertitudes associées sont indiqués dans les tableaux suivants.

Tableau 11 - Résultats de l'étude de faisabilité de mesures isotopiques du néodyme par couplage CE-MC-ICP-MS (n=6, Mesure entre le 09/07/2019 et le 10/07/2019)

	$^{143}Nd/^{145}Nd$	$^{144}Nd/^{145}Nd$	$^{146}Nd/^{145}Nd$	$^{148}Nd/^{145}Nd$	$^{150}Nd/^{145}Nd$
Valeur hors-ligne	**1,3766 ± 0,0041**	**1,6215 ± 0,0049 ***	**1,0549 ± 0,0032**	**0,6199 ± 0,0019**	**0,3663 ± 0,0013**
Incertitude relative (%) (*k*=2)	0,30	0,31	0,31	0,31	0,36
Mesure n°1	1,3726	1,6366	1,0575	0,6225	0,3689
Mesure n°2	1,3719	1,6354	1,0567	0,6226	0,3688
Mesure n°3	1,3731	1,6357	1,0563	0,6220	0,3682
Mesure n°4	1,3731	1,6360	1,0561	0,6217	0,3680
Mesure n°5	1,3731	1,6357	1,0559	0,6217	0,3681
Mesure n°6	1,3722	1 ,6352	1,0561	0,6221	0,3684
Couplage CE-ICP-MS	**1,3727**	**1,6358**	**1,0564**	**0,6210**	**0,3684**
Ecart-type (*k*=2)	0,0011	0,0010	0,0012	0,0008	0,0008
Ecart-type relatif (%) (*k*=2)	0,08	0,06	0,11	0,13	0,22
Signal à l'apex du pic	^{145}Nd -195 mV ^{143}Nd – 263 mV	317 mV	208 mV	125 mV	75 mV
Ecart relatif avec la valeur hors-ligne (%)	-0,29	/	0,15	0,35	0,57

** Rapport non corrigé de la décroissance de ^{144}Ce*

Tableau 12 - Résultats de l'étude de faisabilité de mesures isotopiques du samarium par couplage CE-MC-ICP-MS (n=6, Mesure entre le 09/07/2019 et le 10/07/2019)

	$^{147}Sm/^{150}Sm$	**$^{148}Sm/^{150}Sm$**	**$^{149}Sm/^{150}Sm$**	**$^{151}Sm/^{150}Sm$**	**$^{152}Sm/^{150}Sm$**	**$^{154}Sm/^{150}Sm$**
Valeur hors-ligne	*Teneur en ^{147}Pm nécessaire*	**0,5846 ± 0,0023**	**0,0191 ± 0,0002**	**0,0951 ± 0,0005**	**0,4123 ± 0,0016**	**0,2056 ± 0,0008**
Incertitude relative (%) (*k*=2)	/	0,40	1,1	0,52	0,39	0,39
Mesure n°1	0,7421	0 ,5851	0,0195	0,0946	0,4126	0,2055
Mesure n°2	0,7414	0,5844	0,0194	0,0944	0,4127	0,2056
Mesure n°3	0,7418	0,5846	0,0194	0,0948	0,4128	0,2055
Mesure n°4	0,7421	0,5847	0,0193	0,0949	0,4128	0,2056
Mesure n°5	0,7417	0,5849	0,0194	0,0949	0,4125	0,2054
Mesure n°6	0,7414	0,5844	0,0192	0,0951	0,4130	0,2058
Couplage CE-ICP-MS	**0,7417**	**0,5847**	**0,0194**	**0,0948**	**0,4127**	**0,2055**
Ecart-type (*k*=2)	**0,0007**	**0,0006**	**0,0003**	**0,0005**	**0,0004**	**0,0003**
Ecart-type relatif (%) (*k*=2)	0,09	0,1	1,6	0,53	0,11	0,15
Signal à l'apex du pic	^{150}Sm-102 mV ^{147}Sm – 75 mV	59 mV	2,3 mV	9,6 mV	42,9 mV	21,8 mV
Ecart relatif avec la valeur hors-ligne (%)	/	0 ,011	1,6	-0,41	0,12	-0,05

Tableau 13 - Résultats de l'étude de faisabilité de mesures isotopiques de l'europium par couplage CE-MC-ICP-MS (n=6, Mesure entre le 09/07/2019 et le 10/07/2019)

	$^{151}Eu/^{153}Eu$	$^{152}Eu/^{153}Eu$	$^{154}Eu/^{153}Eu$	$^{155}Eu/^{153}Eu$
Valeur hors-ligne	**0,00122 ± 0,0004**	**0,00055 ± 0,00011**	**0,1712 ± 0,0007**	**0,0248 ± 0,0003**
Incertitude relative (%) (*k*=2)	3,3	21	0,42	1,2
Mesure n°1	0,00120	/	0,1709	0,0244
Mesure n°2	0,00118	/	0,1710	0,0248
Mesure n°3	0,00120	/	0,1709	0,0248
Mesure n°4	0,00121	/	0,1708	0,0247
Mesure n°5	0,00120	/	0,1704	0,0247
Mesure n°6	0,00121	/	0,1709	0,0246
Couplage CE-ICP-MS	**0,00120**	**/**	**0,1708**	**0,0247**
Ecart-type (*k*=2)	**0,00021**	**/**	**0,0005**	**0,0004**
Ecart-type relatif (%) (*k*=2)	1,8	/	0,29	1,7
Signal à l'apex du pic	^{153}Eu- 56 mV ^{151}Eu- 1 mV	<0,5 mV	9,8 mV	1,5 mV
Ecart relatif avec la valeur hors-ligne (%)	-1,7	/	-0,29	-0,81

Tableau 14 - Résultats de l'étude de faisabilité de mesures isotopiques du gadolinium par couplage CE-MC-ICP-MS (n=6, Mesure entre le 09/07/2019 et le 10/07/2019)

	$^{154}Gd/^{158}Gd$	$^{155}Gd/^{158}Gd$	$^{156}Gd/^{158}Gd$	$^{157}Gd/^{158}Gd$	$^{160}Gd/^{158}Gd$
Valeur hors-ligne	**0,8703 ± 0,0026**	**0,2550 ± 0,0012**	**3.421 ± 0,007**	**0,0107 ± 0,0011**	**0,0800 ± 0,0008**
Incertitude relative (%) (*k*=2)	0,31	0,50	0,21	11	1
Mesure n°1	0,9162	0,2709	3,422	/	0,0818
Mesure n°2	0,9151	0,2701	3,416	/	0,0810
Mesure n°3	0,9137	0,2714	3,414	/	0,0815
Mesure n°4	0,9158	0,2708	3,422	/	0,0808
Mesure n°5	0,9189	0,2712	3,413	/	0,0805
Mesure n°6	0,9162	0,2713	3,415	/	0,0812
Couplage CE-ICP-MS	**0,9160**	**0,2710**	**3,417**	**/**	**0,0811**
Ecart-type (*k*=2)	**0,0035**	**0,0010**	**0,008**	**/**	**0,0009**
Ecart-type relatif (%) (*k*=2)	0,38	0,37	0,24	/	1,2
Signal à l'apex du pic	^{158}Gd- 11 mV ^{154}Gd- 10 mV	3,1 mV	38 mV	<0,5 mV	1,1 mV
Ecart relatif avec la valeur hors-ligne (%)	5,25	6,3	0,15	/	1,5

Dans le cas des mesures isotopiques du Nd, les intensités mesurées à l'apex des pics sont supérieures à 75 mV pour tous les isotopes. Les écart-types exprimé à *k*=2 sont inférieurs à 2,5 ‰ pour tous les rapports isotopiques. Les résultats obtenus sont en accord à l'incertitude près aux rapports de références indiqués en première ligne du tableau excepté pour le rapport ^{144}Nd/^{145}Nd. Pour ce rapport, les résultats n'ont pas pu être comparés car la teneur en ^{144}Ce, qui se désintègre en ^{144}Nd, n'a pas été mesurée en 2015.

Dans le cas des mesures isotopiques du Sm, les intensités mesurées à l'apex des pics sont supérieures à 40 mV pour tous les isotopes, excepté pour les isotopes 149 et 151 où les intensités à l'apex des pics sont de 2,3 mV et 9,6 mV, respectivement. Les écart-types exprimé à *k*=2 sont inférieurs à 1,5 ‰ pour tous les rapports isotopiques majeurs et de 1,6% et 5‰ pour les rapports ^{149}Sm/^{150}Sm et ^{151}Sm/^{149}Sm, respectivement. Tous les résultats obtenus sont en accord à l'incertitude près aux rapports de référence indiqués en première ligne du tableau.

Dans le cas des mesures isotopiques de l'Eu, en raison de la faible teneur de cet élément dans l'échantillon de combustible nucléaire usé, les intensités mesurées sur les isotopes 151, 152, 154 et 155 sont toutes inférieures à 10 mV, ce qui explique les écart-types observés, compris entre 0,3 et 1,8 %. Tous les résultats obtenus sont en accord à l'incertitude près aux rapports de référence indiqués en première ligne du tableau.

Dans le cas des mesures isotopiques du Gd, également présent à une faible teneur dans l'échantillon de combustible nucléaire usé, les intensités mesurées sur les isotopes 154, 155, 158 et 160 sont toutes inférieures à 11 mV ce qui explique les écart-types observés, compris entre 0,25 et 1,2 %. Les rapports ^{156}Gd/^{158}Gd et ^{160}Gd/^{158}Gd sont en accord à l'incertitude près au rapport de référence indiqués en première ligne du tableau. Ce n'est pas le cas pour les rapports ^{154}Gd/^{158}Gd et ^{155}Gd/^{158}Gd pour lesquels un biais significatif est observé avec les valeurs de référence. L'origine de ces biais est inconnue et sera étudiée dans de futurs travaux.

Les quantités d'échantillon mises en jeu pour les produits de fission sont de 300 pg/injection pour le néodyme, de 78 pg/injection pour le samarium et de 16 pg/injection pour l'europium et le gadolinium. Ces quantités sont à comparer aux quantités de l'ordre du ng nécessaires pour la réalisation du protocole hors-ligne. Le protocole de CE-MC-ICP-MS utilisé dans ce chapitre a ainsi démontré la faisabilité de la mesure isotopique des produits de fission avec des justesses et fidélités de l'ordre du pour mille pour le néodyme et le samarium, et du pourcent pour les isotopes mineurs de l'Eu et du Gd. L'application de techniques de préconcentration, décrites au chapitre 5, pourra permettre d'augmenter le signal des isotopes mineurs afin de réaliser une mesure isotopique juste et précise dans de futurs travaux.

Conclusion

Dans ce chapitre, la faisabilité de la mesure par couplage entre l'électrophorèse capillaire et un MC-ICP-MS de la composition isotopique d'un échantillon de combustible MOX usé a été démontrée. Les méthodes de mesure isotopique ont été développées en considérant plusieurs phénomènes influant sur la justesse et la fidélité des rapports isotopiques mesurés. Des corrections de biais de masse ont été appliquées, après mesure des facteurs de biais de masse par injection d'un ICRM pour l'uranium, et d'une solution SPEX d'isotopie naturelle pour le néodyme. Ces solutions ont été injectées à l'aide d'un montage à deux nébuliseurs, développé dans de précédents travaux. L'utilisation de ce montage expérimental de CE-MC-ICP-MS, combiné à une oxydation de longue durée des échantillons de combustible MOX usé, a permis la séparation des actinides, actinides mineurs et produits de fission de manière concomitante, dans les conditions de séparation définies aux chapitres 2 et 3. Du fait des contraintes sur la gamme de masse mesurée par le Neptune Plus, deux séparations réalisées dans les mêmes conditions ont été mises en œuvre, une pour les actinides et actinides mineurs, et une deuxième pour les produits de fission. Une méthode de mesure avec des changements de configuration de détecteurs au cours de la séparation a été développée dans ce chapitre. Les justesses et fidélités obtenues sont de l'ordre du pour-mille pour les rapports majeurs et du pour-cent pour les rapports mineurs, et ce avec des quantités d'échantillon de l'ordre du ng pour l'uranium et du pg pour les autres analytes. Une nouvelle session analytique sera réalisée pour réaliser des mesures isotopiques pour l'uranium et pour poursuivre les développements de ce chapitre, notamment en ce qui concerne la mesure de signaux peu intenses, avec des résistances de 10^{12} ou 10^{13} Ω pour certains isotopes. L'application de techniques de préconcentration pourrait également permettre d'augmenter le signal des isotopes mineurs pour obtenir des justesses et des fidélités de l'ordre du pour-mille.

Références

[1] Martelat B. *et al.*, Precise U and Pu Isotope Ratio Measurements in Nuclear Samples by Hyphenating Capillary Electrophoresis and MC-ICPMS, *Analytical Chemistry*, **90**(14), 8622–8628 (2018).

[2] Epov V. N. *et al.*, Simultaneous Determination of Species-Specific Isotopic Composition of Hg by Gas Chromatography Coupled to Multicollector ICPMS, *Analytical Chemistry*, **80**(10), 3530–3538 (2008).

[3] Krupp E. M., Donard O. F. X., Isotope ratios on transient signals with GC–MC–ICP-MS, *International Journal of Mass Spectrometry*, **242**(2–3), 233–242 (2005).

[4] Günther-Leopold I. *et al.*, Measurement of plutonium isotope ratios in nuclear fuel samples by HPLC-MC-ICP-MS, *International Journal of Mass Spectrometry*, **242**(2–3), 197–202 (2005).

[5] Guéguen F. *et al.*, Multi-elemental Gd, Eu, Sm, Nd isotope ratio measurements by liquid chromatography coupled to MC-ICPMS with variable Faraday cup configurations during elution, *Talanta*, **162**, 278–284 (2017).

[6] Rodríguez-González P. *et al.*, Species-specific stable isotope analysis by the hyphenation of chromatographic techniques with MC-ICPMS: species-specific stable isotope analysis, *Mass Spectrometry Reviews*, **31**(4), 504–521 (2012).

[7] Martelat B. *et al.*, Neodymium isotope ratio measurements by CE-MC-ICPMS: investigation of isotopic fractionation and evaluation of analytical performances, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **32**(11), 2271–2280 (2017).

[8] Vio L. *et al.*, Coupling between chip based isotachophoresis and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry for separation and measurement of lanthanides, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **27**(5), 850 (2012).

[9] Pettke T. *et al.*, Quantification of transient signals in multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry: accurate lead isotope ratio determination by laser ablation of individual fluid inclusions, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **26**(3), 475–492 (2011).

[10] Thirlwall M. F., Walder A. J., In situ hafnium isotope ratio analysis of zircon by inductively coupled plasma multiple collector mass spectrometry, *Chemical Geology*, **122**(1–4), 241–247 (1995).

[11] Walder A. J. *et al.*, Lead isotope ratio measurement of NIST 610 glass by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **48**(3), 397–402 (1993).

[12] Freydier R. *et al.*, Evaluation of infrared femtosecond laser ablation for the analysis of geomaterials by ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **23**(5), 702 (2008).

[13] Laborda F. *et al.*, Data acquisition of transient signals in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, **407**(1–2), 301–309 (2000).

[14] Kappel S. *et al.*, Evaluation strategies for isotope ratio measurements of single particles by LA-MC-ICPMS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **405**(9), 2943–2955 (2013).

[15] Tanner M., Günther D., Short transient signals, a challenge for inductively coupled plasma mass spectrometry, a review, *Analytica Chimica Acta*, **633**(1), 19–28 (2009).

[16] Krupp E. M. *et al.*, Precise isotope-ratio measurements of lead species by capillary gas chromatography hyphenated to hexapole Multicollector ICP-MS, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **370**(5), 573–580 (2001).

[17] Wehmeier S. *et al.*, Isotope ratio determination of antimony from the transient signal of trimethylstibine by GC-MC-ICP-MS and GC-ICP-TOF-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **18**(9), 1001 (2003).

[18] Wieser M. E., Schwieters J. B., The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements, *International Journal of Mass Spectrometry*, **242**(2–3), 97–115 (2005).

[19] Gourgiotis A. *et al.*, Transient signal isotope analysis using multicollection of ion beams with Faraday cups equipped with 10 12 Ω and 10 11 Ω feedback resistors, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **30**(7), 1582–1589 (2015).

[20] Gourgiotis A. *et al.*, Deconvolution of the isotopic drift in LC-MC-ICPMS coupling: a new tool for studying isotope fractionation induced by sample introduction techniques, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **32**(7), 1428–1434 (2017).

[21] Gourgiotis A. *et al.*, Transient signal isotope analysis: validation of the method for isotope signal synchronization with the determination of amplifier first-order time constants: Determination of amplifier first-order time constants, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **29**(18), 1617–1622 (2015).

[22] Craig G. *et al.*, Dynamic time correction for high precision isotope ratio measurements, *ThermoFisher Technical Note 30396*, (2019).

[23] Hirata T. *et al.*, Improvements in precision of isotopic ratio measurements using laser ablation-multiple collector-ICP-mass spectrometry: reduction of changes in measured isotopic ratios, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **18**(10), 1283 (2003).

[24] Claverie F. *et al.*, 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*, **88**(8), 4375–4382 (2016).

[25] Epov V. N. *et al.*, Approach to Measure Isotopic Ratios in Species Using Multicollector-ICPMS Coupled with Chromatography, *Analytical Chemistry*, **82**(13), 5652–5662 (2010).

[26] Fietzke J. *et al.*, 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, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **23**(7), 955 (2008).

[27] Guéguen F. *et al.*, Neodymium isotope ratio measurements by LC-MC-ICPMS for nuclear applications: investigation of isotopic fractionation and mass bias correction, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **30**(2), 443–452 (2015).

[28] Gourgiotis A. *et al.*, Method for isotope ratio drift correction by internal amplifier signal synchronization in MC-ICPMS transient signals, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **29**(9), 1607–1617 (2014).

[29] Albarède F. *et al.*, Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(12), 2725–2744 (2004).

[30] Gaffney A. M. *et al.*, A case study in plutonium radiochronometry using multiple isotope systems, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **318**(1), 287–295 (2018).

[31] Dubois J. C. *et al.*, Isotopic analysis of rare earth elements by total vaporization of samples in thermal ionization mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **120**(3), 163–177 (1992).

[32] *Table of radionuclides. Vol. 3: A=3 to 244*, (BIPM, 2006).

Chapitre 5
Développement d'une méthode de datation d'un matériau nucléaire avec le chronomètre ^{234}U-^{230}Th

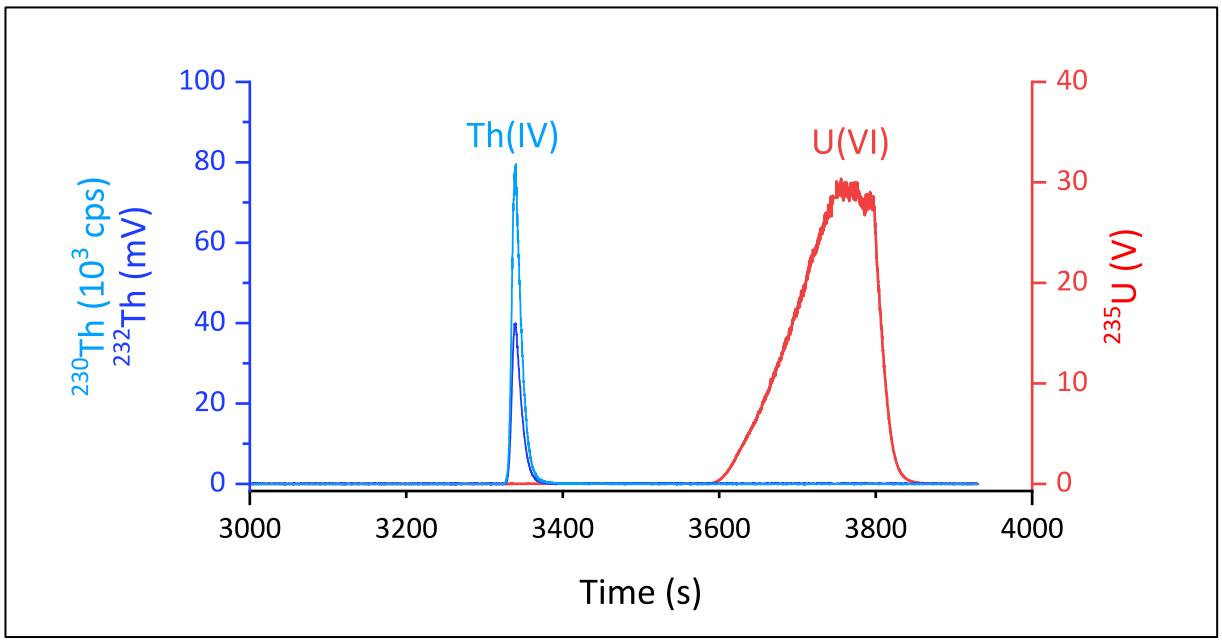

Table des matières

A. Contexte 188

B. Rappels bibliographiques 190

B.1. Techniques de préconcentration 191

C. Matériel et méthodes 194

D. Résultats 194

D.1. Préconcentration par FASS 194

D.2. Préconcentration de l'uranium et du thorium par complexation 197

E. Utilisation des électrolytes d'HMBA pour la datation d'un échantillon nucléaire 202

F. Conclusion 230

Dans les chapitres précédents, le couplage entre l'électrophorèse capillaire et l'ICP-MS a été uniquement appliqué à des échantillons de combustible nucléaire usé ou à des échantillons le simulant. Les méthodes développées dans ces chapitres sont néanmoins applicables à de nombreux autres échantillons, notamment à des échantillons nucléaires d'origines diverses. Les applications possibles sont l'analyse d'échantillons issus de procédés de retraitement ou encore d'expériences de transmutation pour lesquelles les compositions isotopiques sont variées. Les programmes de non-prolifération de l'Agence Internationale pour l'Energie Atomique (AIEA) font également partie des domaines d'application possibles. Ces programmes ont des composantes dans les garanties nucléaires (nuclear safeguards) et dans la criminalistique nucléaire (nuclear forensics). Le but des programmes de garanties nucléaires est de s'assurer que les activités d'une organisation ou d'un Etat sont conformes aux activités déclarées. Les programmes de criminalistique nucléaire ont comme objectif d'élucider l'histoire, l'origine ou encore l'application envisagée de matériaux nucléaires saisis ou trouvés en dehors de tout cadre réglementaire. Dans ce chapitre, une méthode de détermination de l'âge-modèle d'un échantillon d'uranium hautement enrichi (à plus de 97% en ^{235}U a été développée).

A. Contexte

Dans le cadre défini par l'AIEA, les laboratoires participant aux études de criminalistique nucléaire doivent être en mesure de fournir le plus d'informations à des échéances de 24 heures, deux semaines et enfin deux mois[1]. Les caractéristiques à déterminer sont nombreuses, et s'étendent des caractéristiques physiques des matériaux (forme, poids), des techniques de criminalistique classique (présence d'empreintes digitales sur le matériau ou son contenant par exemple)[2] jusqu'à des techniques de criminalistique nucléaire, spécifiques aux échantillons radioactifs[3]. Parmi ces dernières, la radiochronométrie consiste à déterminer l'âge d'un matériau à l'aide de la décroissance d'un isotope (appelé isotope père) en un produit de désintégration (appelé isotope fils)[4]. Les concentrations respectives en isotopes père et fils dépendent de la concentration initiale en isotope père et fils, de la demi-vie de l'isotope père et de l'éventuelle demi-vie de l'isotope fils et enfin du temps.

Lors de leur production, les échantillons nucléaires sont généralement chimiquement purifiés, afin que le matériau produit soit conforme aux spécifications. Dans ce cas, il est possible de formuler l'hypothèse (appelée ici hypothèse A) que cette purification est totale, c'est-à-dire que la concentration en isotope fils est nulle à la date de purification chimique du matériau, qui peut être définie comme t=0 dans l'équation. Une seconde hypothèse (appelée ici hypothèse B) consiste à considérer l'échantillon comme un système fermé, c'est-à-dire à considérer qu'il n'y a eu aucun ajout ou aucune perte en isotope père et fils dans le matériau depuis sa purification[5]. La formulation de ces hypothèses permet de déterminer le temps écoulé depuis la dernière purification chimique de l'échantillon, à partir des équations de Bateman et de la mesure des concentrations en isotope père et fils. Ce temps est appelé l'âge-modèle de

l'échantillon, car il repose sur les deux hypothèses énoncées ci-dessus. L'hypothèse B est généralement vérifiée pour les échantillons d'origine anthropique, les phénomènes de fractionnement isotopique étant cinétiquement lents. L'hypothèse A peut ne pas être vérifiée si des traces d'isotope fils subsistent après les étapes de purification du matériau[6]. Dans ce cas, l'âge-modèle donne une date de purification antérieure à la date effective de purification du matériau. L'âge-modèle est ainsi l'âge le plus ancien pour lequel l'échantillon a pu être purifié.

Le couple isotope père-isotope fils permettant la détermination de l'âge-modèle du matériau est appelé radiochronomètre. Le radiochronomètre le plus utilisé pour déterminer l'âge d'échantillons d'uranium est ^{234}U-^{230}Th. ^{234}U décroît en ^{230}Th par émission d'une particule α avec une demi-vie de $2{,}455 \pm 0{,}006 \cdot 10^5$ a[7]. Le ^{230}Th se désintègre à son tour en ^{226}Ra avec une demi-vie de $75{,}38 \pm 0{,}30 \cdot 10^3$ a[7]. La mesure des concentrations en ^{234}U et en ^{230}Th permet, en formulant les hypothèses A et B, de dater la dernière purification chimique du matériau[5]. La quantité de thorium dans les échantillons est très faible relativement à la quantité d'uranium dans ces matériaux, les premiers programmes nucléaires ayant démarré dans les années 1930, ne laissant que peu de temps à ^{234}U pour décroître en ^{230}Th. Ainsi, pour l'échantillon analysé dans ce chapitre, le rapport ^{235}U/^{230}Th est de l'ordre de 4×10^5.

Les techniques de spectrométrie de masse à multicollection sont adaptées à la mesure de la composition isotopique d'échantillons nucléaires du fait de leur précision (quelques pour mille) et de leur sensibilité (quelques fg d'analyte sont détectables avec un multiplicateur d'électrons secondaires)[8]. L'utilisation de la dilution isotopique permet la mesure des concentrations en uranium et en thorium, avec des précisions et sensibilités semblables[8]. La mesure de l'uranium peut être réalisée par TIMS ou par MC-ICP-MS avec des précisions comparables et ce sans séparation chimique préalable. Pour le thorium en revanche, la présence d'un fort signal d'uranium entraîne des effets de matrice si aucune séparation n'est effectuée[9]. Une étape de séparation chimique est donc réalisée afin d'isoler la fraction de thorium de celle d'uranium et de l'éventuelle matrice. Les techniques chromatographiques sont couramment utilisées pour réaliser cette séparation. La mesure de la concentration en thorium est ensuite réalisée par spectrométrie de masse. L'utilisation du TIMS pour réaliser la mesure de la concentration en ^{230}Th est compliquée par le fort potentiel d'ionisation de Th et donc par la faible sensibilité de cette technique pour le Th[10]. De plus, le TIMS ne peut pas être directement couplé à une technique séparative comme la chromatographie ou l'électrophorèse capillaire. Au contraire, l'utilisation de l'ICP-MS à multicollection permet le développement de protocoles de séparation et de mesure en ligne, que ce soit avec des techniques chromatographiques ou électrocinétiques de séparation. Le développement de microsystèmes séparatifs utilisables en couplage avec un MC-ICP-MS permettrait ainsi de faciliter l'intégration des techniques séparatives en boîte à gants, tout en diminuant les volumes d'acides utilisés et le nombre de manipulations à effectuer par l'opérateur, en comparant avec un

protocole classique de séparation hors-ligne. Dans ce contexte, l'utilisation de techniques électrocinétiques de séparation est avantageuse, ces dernières étant adaptées à l'utilisation de microvolumes (de l'ordre du µL pour l'ensemble du capillaire, et de la dizaine de nL pour les volumes d'échantillon injectés), et ne nécessitant pas d'étape d'intégration de phase stationnaire à l'intérieur des canaux du microsystème. La première étape avant la réalisation d'un microsystème dédié à la séparation de l'uranium et du thorium est le développement d'une méthode électrocinétique de séparation de ces éléments. L'électrophorèse capillaire a été choisie pour réaliser cette séparation pour deux raisons. La première est le retour d'expériences acquis au laboratoire avec ces techniques, avec des données de migration disponibles pour l'U et le Th dans de nombreux électrolytes[11]. La seconde est l'impossibilité d'utiliser l'isotachophorèse, du fait des quantités de Th impliquées qui sont trop faibles pour permettre la formation d'une zone d'ITP.

Dans ce chapitre, une technique de détermination de la concentration en ^{230}Th d'un échantillon d'uranium hautement enrichi par couplage entre l'électrophorèse capillaire et un ICP-MS multicollecteur a été développée. La technique de la dilution isotopique a été employée pour mesurer la concentration en ^{230}Th, en ajoutant un traceur de ^{232}Th à l'échantillon, avant séparation et analyse par CE-MC-ICP-MS. La suite de ce chapitre est divisée en deux parties. La première partie porte sur les critères de choix du système d'électrolyte employé pour réaliser la séparation de l'uranium et du thorium par électrophorèse capillaire, et sur les essais préliminaires pour le développement d'une méthode de préconcentration du thorium, nécessaire du fait de la quantité en thorium injectée qui sera de l'ordre de la centaine de femtogrammes. La deuxième partie est constituée d'un article publié dans la revue Talanta, détaillant les conditions optimisées pour la préconcentration du thorium ainsi que les résultats des mesures effectuées par couplage CE-MC-ICP-MS.

B. Rappels bibliographiques

Il est tout d'abord nécessaire de fixer des critères de sélection afin de choisir l'électrolyte utilisé pour réaliser la séparation de l'uranium et du thorium contenus dans l'échantillon. Le thorium doit migrer avant l'uranium, ce dernier étant présent en quantités beaucoup plus importantes que le thorium. La traînée du pic d'uranium risquerait ainsi d'influer sur la mesure de ^{230}Th. Il est également nécessaire que le thorium ait une mobilité électrophorétique positive, encore une fois pour qu'aucun ajout de pression ne soit nécessaire à sa migration. Enfin, il est nécessaire que le pH de l'électrolyte soit suffisamment acide pour éviter l'hydrolyse du Th(IV). Il a été montré dans des études précédemment menées au laboratoire que l'acide acétique à un pH de 3 répondait à tous ces critères[11,12]. Dans la présente thèse, la séparation de l'uranium et du thorium dans un échantillon synthétique avec un électrolyte d'acide acétique a été reproduite avec un couplage entre la CE et un ICP-MS quadripolaire. L'électrophérogramme obtenu pour

la séparation de l'uranium et du thorium contenu dans un échantillon simulant avec un électrolyte d'acide acétique est présenté en Figure 67.

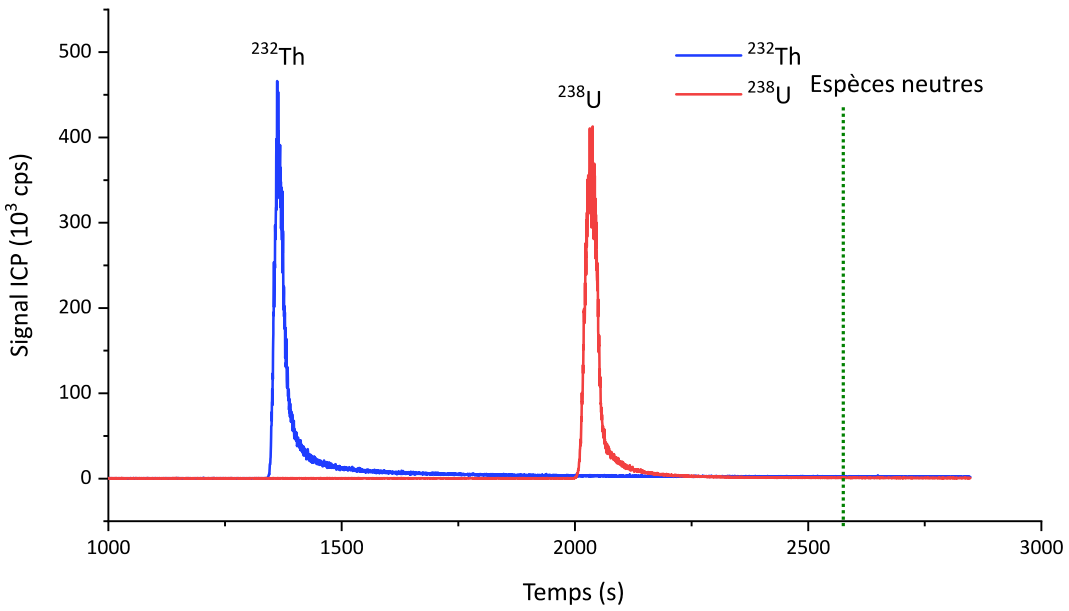

Figure 67 – Electrophérogramme de la séparation d'un échantillon simulant contenant de l'uranium et du thorium avec un électrolyte d'acide acétique à 0,4 mol.L^{-1} et à pH 3
U=20 kV, ΔP=20 mbar, Injection 1% V_{cap}

Le thorium migre avant l'uranium, avec une mobilité électrophorétique positive - μ_{ep}(Th)= 17,3 × 10^{-5} cm^2.V^{-1}.s^{-1}- et sous la forme d'un pic gaussien. Il est ainsi supposé que le pic de Th(IV) n'est pas influencé par l'hydrolyse à un pH de 3. Ceci explique le choix préliminaire de l'acide acétique à un pH de 3 pour réaliser la séparation de l'uranium et du thorium.

B.1. Techniques de préconcentration

Comme cela a été explicité dans l'introduction, la valeur du rapport ^{230}Th/^{234}U dans l'échantillon d'uranium hautement enrichi est inférieure à 10^{-4}. Afin de disposer de suffisamment de signal pour réaliser une mesure précise avec un multiplication d'électrons secondaires (SEM – *Secondary Electron Multiplier*), il est nécessaire de disposer d'une méthode augmentant le signal relatif au thorium. L'application de techniques de préconcentration en électrophorèse permet cette augmentation de signal, en influant sur la mobilité des analytes en cours de séparation. Ce changement de mobilité est effectué car il permet la concentration des analytes sur une zone étroite, augmentant le signal à l'apex du pic. De plus, l'application de techniques de préconcentration permet d'injecter un volume d'échantillon plus important tout en conservant une forme de pic fine, contribuant également à l'augmentation du signal mesuré à l'apex du pic. De nombreuses méthodes de préconcentration

existent, sont décrites et passées en revue régulièrement[13,14]. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à deux techniques en particulier. La première est la préconcentration par amplification du champ électrique, ou FASS[15].

B.1.1. Préconcentration par amplification du champ électrique

La FASS est basée sur le fait que le champ électrique local dans une zone du capillaire est inversement proportionnel à la conductivité du milieu, selon l'Équation 27.

$$E_i = \frac{J}{\sigma_i}$$

Équation 27

Avec J la densité de courant électrique (en $A.m^{-2}$), σ_i la conductivité du milieu (en $siemens.cm^{-1}$), et E_i le champ électrique local (en $V.m^{-1}$). Or, la vitesse de migration électrophorétique est proportionnelle au champ électrique. Lorsqu'un analyte pénètre dans une zone de conductivité supérieure, sa vitesse de migration diminue et il se concentre.

Les phénomènes de régulation peuvent également conduire à l'augmentation de la concentration des analytes dans le capillaire[16]. La régulation des concentrations a pour origine l'électroneutralité et la constance de la densité de courant le long du capillaire. L'électroneutralité est une condition qui doit être respectée en tout point du capillaire et qui influence la migration des ions dans le capillaire. Si des analytes présents à une concentration C_s, de mobilité électrophorétique μ_s, migrent en dehors d'une portion du capillaire, pour que la densité de courant soit conservée, la concentration en ions de mobilité μ_e entrant dans la portion, C_e, doit être égale à $\frac{\mu_e}{\mu_s} \cdot C_s$. Friedrich Kohlrausch a défini en 1898 une fonction de régulation en tout point d'un capillaire rempli d'un électrolyte fort (complètement dissocié, comme $NaNO_3$ par exemple)[17]. Cette fonction est définie selon l'Équation 28.

$$KRF(x) = \sum_i \frac{|z_i| \cdot \mu_i}{C_i(x,t)}$$

Équation 28

Avec z_i la charge de l'ion i, μ_i sa mobilité électrophorétique, et $C_i(x,t)$ sa concentration. La valeur prise par la fonction KRF est indépendante du temps et dépend seulement de la position dans le capillaire. Cette fonction est valable seulement pour des systèmes où la concentration d'H^+ et d'OH^- est négligeable, donc à un pH proche de 7. Dans le cas où la concentration d'H^+ n'est plus négligeable, la fonction KRF n'est plus valide et une autre fonction est utilisée, la fonction $W_{10}(x)$[16].

$$W_{10}(x) = \sum_i \left(\frac{1}{\mu_i} - \frac{z_i}{\mu_H}\right) \cdot C_i\,(x,t)$$

Équation 29

Avec z_i la charge de l'ion i, μ_i sa mobilité électrophorétique, $C_i(x,t)$ sa concentration et μ_H la mobilité électrophorétique de l'ion H^+ .

L'ajustement des concentrations des analytes du fait des phénomènes de régulation peut conduire à leur préconcentration, comme cela est le cas pour la FASS. En pratique, la FASS est réalisée en ajoutant une forte concentration de sel dans l'électrolyte en amont de la zone échantillon, afin que la conductivité dans le capillaire soit élevée et que la valeur prise par la fonction de régulation soit haute. Avant de préciser les matériels et méthodes employés dans ce chapitre, une description d'une autre méthode de préconcentration, par complexation, est détaillée dans la partie suivante.

B.1.2. La préconcentration par complexation

La préconcentration par complexation consiste à diminuer la mobilité d'un analyte par complexation avec un ligand, au cours de la séparation par électrophorèse [13]. Ce ligand est préalablement introduit dans le capillaire en amont de la zone échantillon par injection hydrodynamique. Lors de l'application de la tension au début de la séparation, le ligand – généralement anionique - migre en sens inverse des espèces métalliques à préconcentrer – généralement cationiques. La mobilité électrophorétique des cations diminue par complexation avec le ligand, entraînant la préconcentration des analytes. La préconcentration par complexation a été appliquée pour la séparation et l'analyse de métaux à plusieurs reprises mais n'a jamais été appliquée, à notre connaissance, à des échantillons nucléaires[18–21]. Il est nécessaire que la cinétique de complexation par le ligand soit rapide à l'échelle de la séparation pour que cette technique de préconcentration soit applicable. Le logiciel de simulation Simul5 a été utilisé pour réaliser l'étude de ce mode de complexation[22]. Il a été décidé de ne pas utiliser de complexants forts, tels que l'EDTA, pour réaliser la préconcentration. En effet, la complexation des actinides avec l'EDTA étant très forte, les complexes formés seraient majoritairement anioniques et stables à l'échelle de la séparation. Dans ce cas, la séparation du thorium et de l'uranium serait radicalement affectée, sans certitude sur l'ordre de migration de l'U et du Th. Dans la présente thèse, il a été décidé de réaliser la préconcentration par complexation en conservant l'agent complexant utilisé dans l'électrolyte, à savoir l'acide acétique. La partie suivante précise les matériels et méthodes employés pour étudier les deux méthodes de préconcentration, par FASS et par complexation.

C. Matériel et méthodes

Dans ce chapitre, les techniques de séparation de l'U et du Th et de préconcentration du Th ont été étudiées en réalisant un couplage CE-Q-ICP-MS. L'instrument de CE utilisé est un instrument commercial Agilent 7100 CE, utilisé en couplage avec un ICP-MS quadripolaire Agilent 7700 series. Le nébuliseur MiraMist CE est utilisé pour réaliser ce couplage, de la même manière que dans les chapitres précédents.

Trois compositions d'échantillons différentes ont été étudiées dans ce chapitre. Un échantillon simulant contenant du thorium et de l'uranium à une concentration de 1 ppm a été préparé par mise à sec de solutions SPEX et reprise subséquente dans l'électrolyte, dont la nature sera précisée au cas par cas. Un échantillon simulant contenant du thorium et de l'uranium à des concentrations respectives de 1 et 2000 ppm a été préparé de la même manière. Enfin, l'échantillon analysé dans la partie C est un échantillon d'uranium enrichi à 97% en ^{235}U et purifié en mars 1965 dont la préparation est décrite dans l'article publié dans *Talanta*[23].

Les électrolytes ont été préparés par pesée d'acide acétique, d'HIBA ou d'HMBA avant ajout d'eau ultrapure pour obtenir la concentration en agent complexant désirée. Les électrolytes ont été ajustés à pH 3 ou 4 par ajout d'ammoniaque ultrapure. Le liquide de compensation utilisé dans le nébuliseur MiraMist CE est composé d'électrolyte auquel sont ajoutés 10% en masse d'éthanol. La nature du liquide de compensation sera également précisée au cas par cas.

D. Résultats

Dans cette partie, les résultats obtenus pour les différentes méthodes de préconcentration décrites en partie B sont présentés. L'étude a débuté par la réalisation d'expériences utilisant la FASS, dont les résultats sont décrits ci-après. L'électrolyte utilisé dans la section D.1 était HIBA à 170 $mmol.L^{-1}$ et à pH 3, ces expériences ayant été menées conjointement aux expériences d'optimisation réalisées au chapitre 2.

D.1. Préconcentration par FASS

Pour cette étude, la FASS a été choisie pour réaliser la préconcentration du thorium contenu dans l'échantillon d'uranium hautement enrichi. La préconcentration a été réalisée en ajoutant 0,1 $mol.L^{-1}$ de nitrate d'ammonium dans l'électrolyte situé en amont de la zone échantillon. La composition du liquide de compensation était celle de l'électrolyte sans sel, auquel était ajouté 10% en masse d'éthanol. L'électrophérogramme obtenu pour la séparation et la préconcentration du thorium et de l'uranium avec un électrolyte d'HIBA à 170 $mmol.L^{-1}$ et l'application de la FASS est présenté en Figure 68.

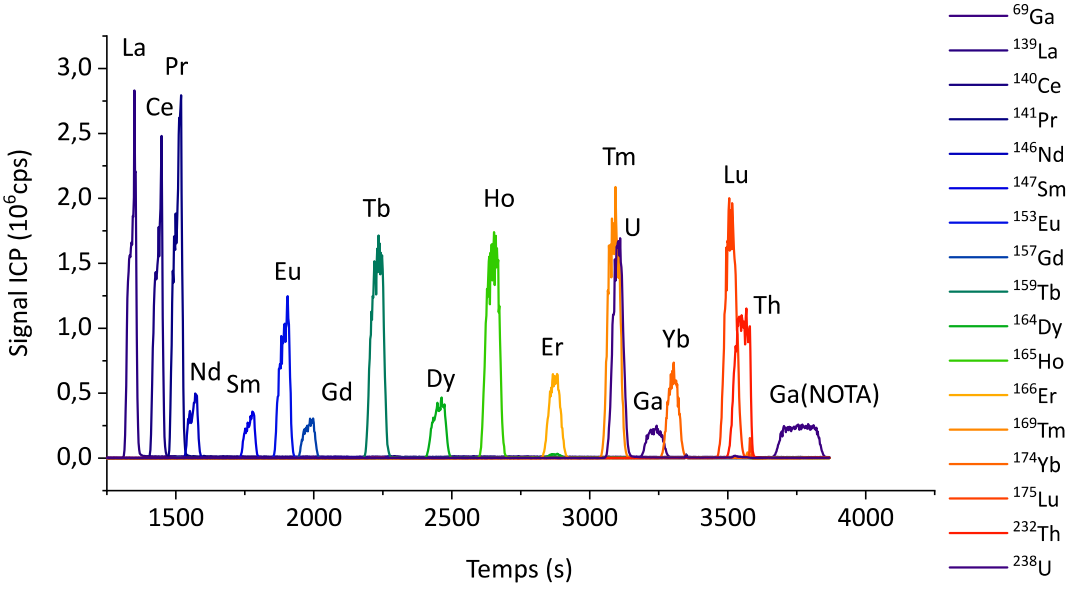

Figure 68 – Electrophérogramme d'un échantillon contenant 14 lanthanides, de l'uranium et du thorium à une concentration de 1 ppm avec un électrolyte d'HIBA à 170 mmol.L^{-1} et de nitrate d'ammonium à 0,1 mol.L^{-1}

Liquide de compensation – HIBA 170 mmol.L^{-1}/EtOH 10% w/w

U=25 kV, ΔP=0 mbar, Injection 5% V_{cap}

La Figure 68 montre que, bien que séparés, l'uranium et le thorium ne sont pas préconcentrés, les pics d'U et de Th n'étant pas fins. Pour comprendre l'origine de ce phénomène, des simulations ont été réalisées avec un logiciel dédié à l'étude des systèmes électrophorétiques. La séparation de la Figure 68 a été reproduite par la simulation. Celle-ci montre que deux phénomènes se produisent durant la séparation. Premièrement, l'uranium et le thorium sont préconcentrés, mais un autre ion, H^+, l'est également. L'ion H^+ a une mobilité très importante, de $362{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm².V^{-1}.s^{-1}, et se préconcentre donc plus rapidement que les analytes ou autres ions de l'électrolyte, ayant tous des mobilités inférieures à $80 \cdot 10^{-5}$ cm².V^{-1}.s^{-1}. Le deuxième phénomène se produisant est un phénomène inverse en fin de capillaire, à l'interface en contact avec le liquide de compensation. Les deux phénomènes entraînent la formation d'interfaces dans le capillaire, se déplaçant en sens opposés. Lorsqu'elles se rencontrent, le pH a une valeur de 2,75, proche de la valeur de départ. Ceci explique que l'uranium et le thorium soient séparés malgré la diminution du pH due à la préconcentration des ions H^+.

Pour vérifier les résultats de la simulation, une séparation où le liquide de compensation contient également du nitrate d'ammonium à une concentration de 0,1 mol.L^{-1} a été réalisée. Dans ce cas, la simulation prévoit que le pH du capillaire deviendrait acide, à un pH de 1,4

environ. L'électrophérogramme obtenu pour la séparation et la préconcentration d'un échantillon synthétique avec un électrolyte d'HIBA à 170 mmol.L^{-1} à pH 3, avec 0,1 mol.L^{-1} de nitrate d'ammonium, et un liquide de compensation contenant également du sel est présenté en Figure 69.

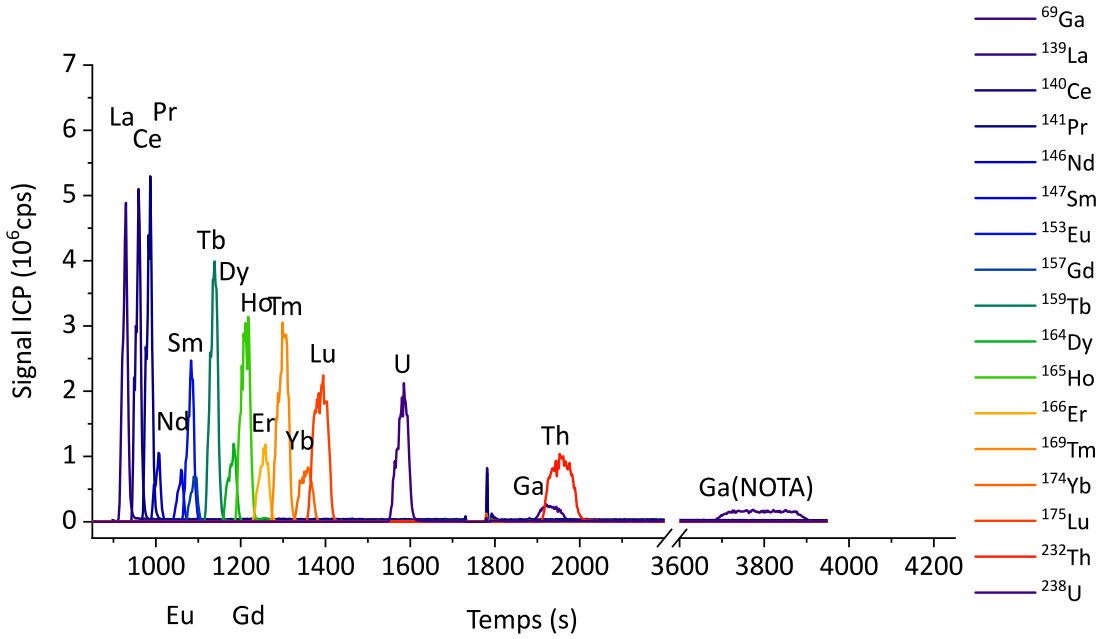

Figure 69 - Electrophérogramme d'un échantillon contenant 14 lanthanides, de l'uranium et du thorium à une concentration de 1 ppm avec un électrolyte d'HIBA à 170 mmol.L^{-1} et de nitrate d'ammonium à 0,1 mol.L^{-1}

Liquide de compensation – HIBA 170 mmol.L^{-1}+NH_4NO_3 0,1M / EtOH 10% w/w

U=25 kV, ΔP=10 mbar, Injection 4% V_{cap}

Les analytes sont effectivement préconcentrés lorsque le sel est également présent dans le liquide de compensation. En revanche, le temps de migration de la totalité des analytes diminue fortement. La diminution du temps de migration des analytes est cohérente avec une diminution du pH provoquée par la préconcentration des ions H^+. Les analytes ne sont en effet plus complexés par les ions HIB^-, ceux-ci étant protonés du fait de la diminution de pH. Dans ce cas, le thorium migre après l'uranium, avec un pic non gaussien.

Pour résumer, la méthode de FASS n'est pas adaptée à la préconcentration du thorium de l'échantillon, du fait de la diminution du pH, et de la migration de l'uranium avant le thorium dans ce cas. Une méthode utilisant un autre mode de préconcentration a donc été développée, et fait l'objet de la partie suivante.

D.2. Préconcentration de l'uranium et du thorium par complexation

Dans cette partie, une méthode de préconcentration du thorium par complexation a été développée. Le critère de réussite pour la préconcentration du thorium est une nouvelle fois l'obtention d'un pic fin et intense, tout en conservant une séparation du thorium et de l'uranium.

Pour réaliser la préconcentration, l'électrolyte situé en amont de la zone échantillon comporte une concentration en acide acétique plus forte que celle de la zone échantillon. Le comportement de ce système a été optimisé par l'utilisation du logiciel Simul5. L'approche réalisée dans cette partie est inversée – la préconcentration a tout d'abord été simulée *via* Simul5, puis vérifiée expérimentalement. Un système comportant deux concentrations d'acide acétique a tout d'abord été étudié. Dans le système imaginé pour réaliser la préconcentration, la composition des électrolytes dans le capillaire est décrite en Figure 70.

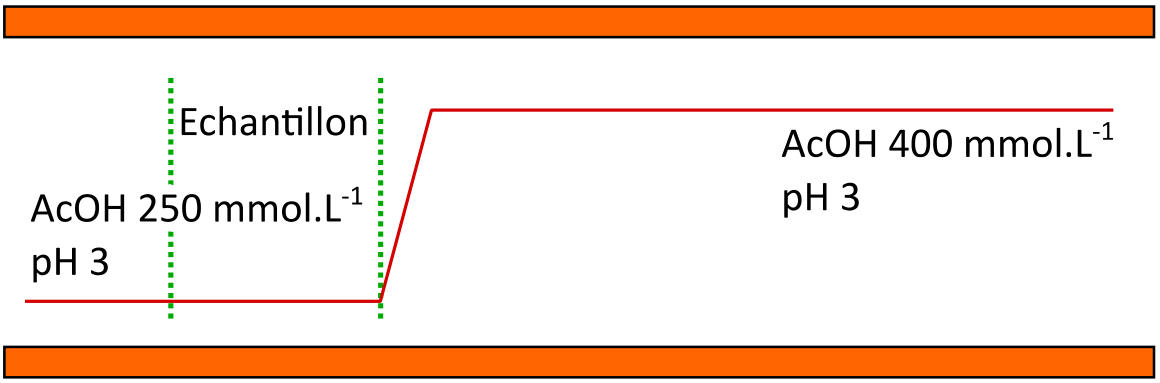

Figure 70 – Schéma du premier système d'électrolyte envisagé pour la préconcentration

La simulation réalisée porte seulement sur le comportement des ions constitutifs de l'électrolyte - acide acétique/acétate, H^+, NH_4^+ -, l'ion ammonium provenant de l'ajustement à pH 3 par l'ammoniaque. Pour supposer le comportement du thorium et de l'uranium, les données de mobilité pour l'U et le Th dans des électrolytes d'acide acétique ont été utilisées. Lors de la réalisation de la simulation, il a été constaté que le créneau de concentration en acide acétique était stationnaire dans le capillaire. Ce caractère stationnaire est dû à la régulation de la concentration en acétate, en ammonium et en H^+. Les acétates migrent de la fin du capillaire vers l'entrée, tandis que les ions ammonium et H^+ de l'entrée vers la sortie. A l'entrée du capillaire, la concentration en ammonium et en H^+ est fixée par le vial d'entrée et sont donc constantes. A droite de la frontière, H^+ est préconcentré du fait de la différence de conductivité entre les deux zones. La concentration en ammonium et en acétates s'ajuste donc pour que la fonction de régulation soit respectée. Le système évolue jusqu'à atteindre l'état transitoire présenté sur la Figure 71.

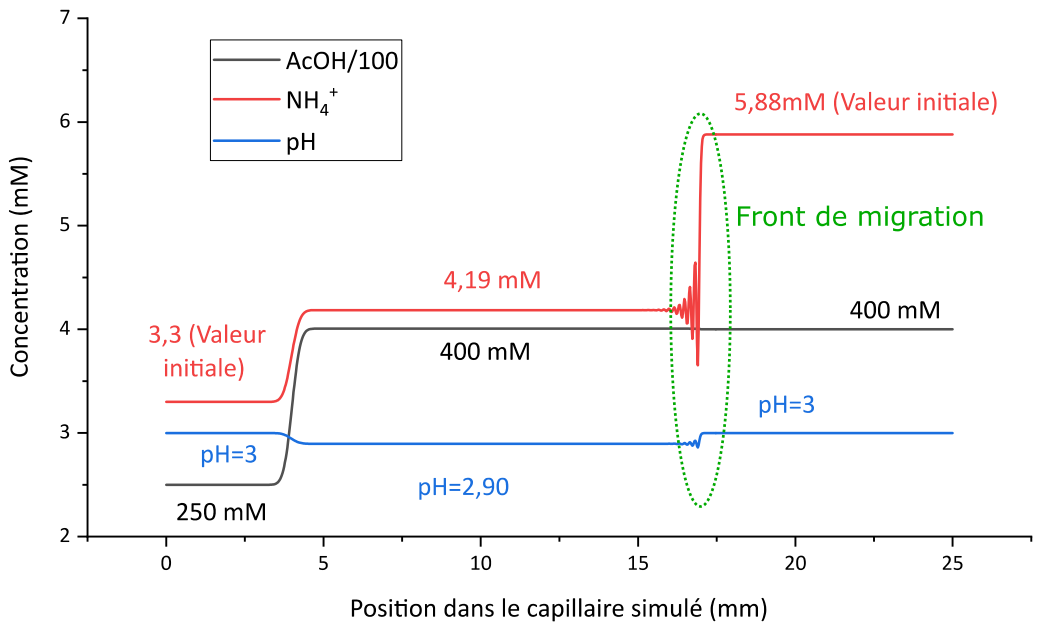

Figure 71 – Evolution des concentrations en NH_4^+, H^+ et AcOH-AcO^- dans un capillaire simulé avec un système d'électrolytes AcOH 250 mmol.L^{-1} / AcOH 400 mmol.L^{-1} ajusté à pH 3 par NH_4OH

Le système étudié a peu d'intérêt ici du fait des propriétés de complexation de l'acide acétique. Au vu des mobilités du thorium et de l'uranium dans les deux zones (acide acétique à 250 et 400 mmol.L^{-1}), l'uranium devrait se préconcentrer à la frontière tandis que thorium serait légèrement préconcentré et migrerait dans la zone de droite (avec une mobilité légèrement positive).

Ce système théorique a cependant permis de comprendre qu'il était possible de réaliser des créneaux stationnaires de concentration pour n'importe quel électrolyte composé d'un seul monoacide carboxylique, par injection hydrodynamique successive de cet électrolyte à différentes concentrations. Lors de l'application de la tension, la régulation des concentrations imposera que ces créneaux soient stationnaires. Un système de préconcentration théoriquement idéal serait un système de focalisation, c'est-à-dire où la mobilité du thorium serait négative dans la zone de droite, mais positive dans la zone de gauche. L'uranium devrait dans ce cas avoir une mobilité négative dans la zone de droite et la zone de gauche pour que les critères de séparation soit respectés.

Un premier système d'électrolytes a été envisagé pour s'approcher de ce comportement, composé d'HIBA à 170 mmol.L^{-1} et à pH 3, suivi d'acide acétique à 400 mmol.L^{-1}. Le comportement de ce système d'électrolytes a été étudié à l'aide du logiciel Simul5. La frontière de concentration n'est pas stationnaire dans ce cas. Néanmoins, la migration de l'HIBA dans la

zone d'acide acétique est lente, formant une courbe décrite en Figure 72. Dans ce cas, le thorium devrait se focaliser en un point de cette courbe où la mobilité de Th s'annule. L'effet de focalisation intervient car la mobilité du Th est positive dans la zone d'acétique et négative dans la zone d'HIBA à 170 mmol.L^{-1} et à pH 3 (voir Chapitre 2).

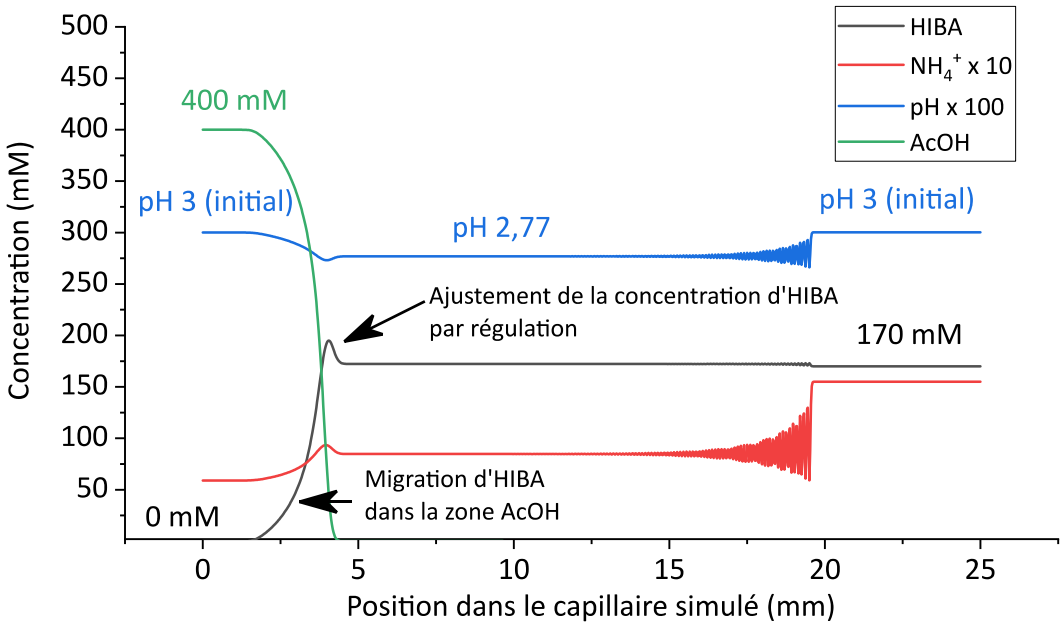

Figure 72 - Evolution des concentrations en NH_4^+, H^+, HIBA-HMB$^-$ et AcOH-AcO$^-$ dans un capillaire simulé avec un système d'électrolytes AcOH 400 mmol.L^{-1} / HIBA 170 mmol.L^{-1} ajusté à pH 3 par NH_4OH

Une expérience a été réalisée pour vérifier expérimentalement le comportement des lanthanides, de l'uranium et du thorium avec le système d'électrolytes décrit à la Figure 72. Le pH de l'HIBA a directement été ajusté à 2,8 pour éviter la propagation de la perturbation causée par NH_4^+. Les résultats obtenus pour la séparation des lanthanides, de l'uranium et du thorium avec ce système d'électrolytes sont présentés en Figure 73.

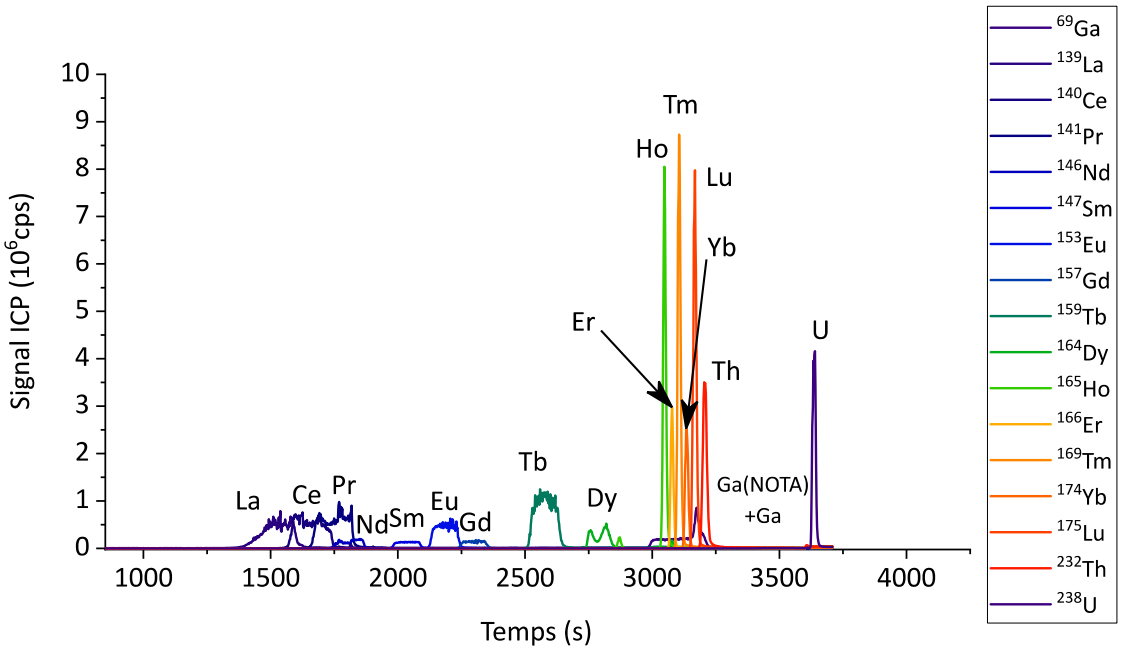

Figure 73 - Electrophérogramme d'un échantillon contenant 14 lanthanides, de l'uranium et du thorium à une concentration de 1 ppm avec un électrolyte d'HIBA à 170 mmol.L^{-1} et à pH 2,8 suivi par un électrolyte d'acide acétique à 400 mmol.L^{-1}et à pH 3
Liquide de compensation – HIBA 170 mmol.L^{-1} pH 2,8/ EtOH 10% w/w
U=25 kV, ΔP=0 mbar, Injection 4% V_{cap}

Le thorium et l'uranium migrent après les molécules neutres sur l'électrophérogramme de la Figure 73. Le thorium migre à un temps de migration très proche des molécules neutres, ce qui tend à confirmer qu'il est focalisé sur la frontière HIBA/acide acétique. Il est possible de visualiser que le thorium est préconcentré par comparaison avec le pic des molécules neutres, correspondant à un plateau, d'une largeur considérée comme étant le volume d'injection. La présence d'un épaulement à la fin du pic de Ga(NOTA) est explicable par la présence de Ga non complexé, qui aurait une mobilité positive dans la zone acide acétique et négative dans la zone HIBA. Enfin, l'uranium migre plus de cinq minutes après le thorium dans la zone qui correspondrait à l'acide acétique. Les lanthanides ayant une mobilité négative dans HIBA 170 mM et à pH 2,8 sont également focalisés. Les résultats de la simulation sont donc confirmés par l'expérience, le système d'électrolytes et les analytes se comportant exactement comme attendu par la simulation. Le premier système d'électrolyte remplit donc les critères énoncés pour la préconcentration du thorium, avec un échantillon pour lequel l'uranium et le thorium sont présents en concentration 1:1. Ce système d'électrolytes a donc été testé sur l'échantillon réel, en couplage avec un MC-ICP-MS, dans le but de réaliser des mesures isotopiques.

L'électrophérogramme obtenu pour la séparation d'un échantillon réel, de concentration en uranium à 2,7 g.L^{-1}, est présenté en Figure 74.

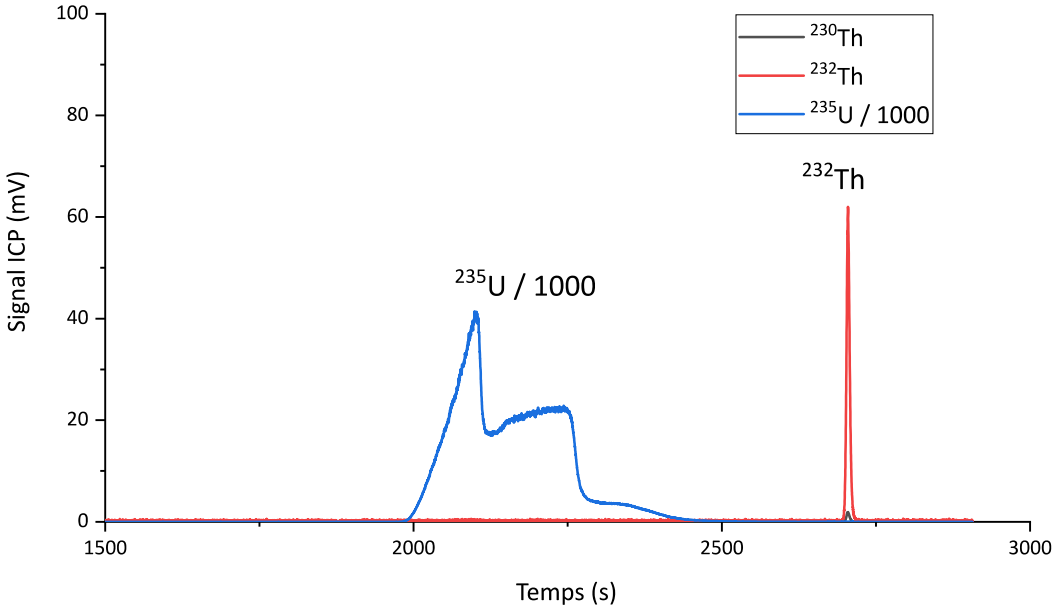

Figure 74 - Electrophérogramme d'un échantillon de l'uranium à une concentration de 2,7 g.L^{-1} et du thorium à une concentration de 200 ppb avec un électrolyte d'HIBA à 170 mmol.L^{-1} et à pH 3 suivi par un électrolyte d'acide acétique à 400 mmol.L^{-1}et à pH 3
Liquide de compensation – HIBA 170 mmol.L^{-1} pH 3/ EtOH 10% w/w
U=25 kV, ΔP=0 mbar, Injection 5% V_{cap}

L'augmentation de la concentration en uranium change le comportement de celui-ci dans le système d'électrolyte. En effet, l'ordre de migration pour U et Th est inversé entre la Figure 73 et la Figure 74. Le thorium migre dans les deux cas sous la forme d'un pic fin, préconcentré. En revanche, la forme du pic d'uranium est altérée, et celui-ci migre dorénavant avant le thorium. Il est supposé que la cause de ce changement soit l'augmentation de la concentration en uranium, qui est de 2,7 g.L^{-1}, soit 11 mmol.L^{-1}. Cette concentration est trop élevée pour que l'uranium soit effectivement complexé par l'acide acétique à une concentration de 400 mmol.L^{-1}, les ions acétates étant présents à une concentration de 9,80 mmol.L^{-1} à pH 3, le reste étant protoné à pH 3. Sachant qu'au moins trois ions acétate sont nécessaires pour complexer un ion uranyle, il est clair que la concentration d'uranium est trop élevée pour permettre une complexation de celui-ci. Trois solutions évidentes existent pour remédier à cet état – augmenter la concentration en acide acétique, diminuer la concentration de uranium, ou augmenter le pH. Augmenter la concentration en acide acétique est inenvisageable, puisque cela modifierait le comportement du thorium, et empêcherait sa préconcentration en diminuant sa mobilité dans la zone acide acétique. Diminuer la concentration en uranium est tout aussi

inenvisageable, car cela conduirait à une diminution du signal de thorium, d'ores-et-déjà présent en faibles quantités. Augmenter le pH permettrait de déprotoner davantage l'acide acétique, mais cela diminuerait également la mobilité de Th(IV) dans la zone acide acétique, tout en augmentant le risque d'hydrolyse du Th(IV).

Il a donc été décidé d'utiliser un autre électrolyte pour réaliser cette séparation. L'électrolyte idéal doit présenter une zone où Th(IV) a une mobilité positive et où U(VI) a une mobilité négative, à pH 3. De plus, le pKa de l'agent complexant utilisé dans cet électrolyte devrait être plus bas que celui de l'acide acétique, afin de disposer d'une proportion en agent complexant déprotoné plus importante à pH 3. Toutes ces conditions sont remplies pour l'HMBA à pH 3, comme nous l'avons vu au chapitre 2. La partie suivante est donc axée sur le développement d'une méthode de séparation de l'uranium et du thorium, et d'une méthode de préconcentration du thorium, avec des électrolytes d'HMBA.

E. Utilisation des électrolytes d'HMBA pour la datation d'un échantillon nucléaire

Cette partie est présentée sous la forme d'un article, à paraître dans la revue *Talanta* en novembre 2020, et dont le texte est présenté ici[23].

Hyphenation of capillary electrophoresis with MC-ICP-MS – A novel tool for uranium age dating

Erwan Dupuis [a], Hélène Isnard [a], Charles Evette [a], Frédéric Chartier [b]

[a] DEN – Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

[b] DEN – Département de Physico-Chimie (DPC), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

Corresponding author – Erwan Dupuis ; erwan.dupuis@cea.fr

E-mail addresses of the authors – erwan.dupuis@cea.fr, helene.isnard@cea.fr, charles.evette@cea.fr, frederic.chartier@cea.fr

Keywords

Capillary electrophoresis ; Multi-collector ICP-MS ; Stacking ; Nuclear forensics ; Isotope dilution ; Uranium Thorium

Abstract

Capillary electrophoresis (CE) was hyphenated to multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) to determine the model age of a highly enriched uranium (HEU) sample using the $^{234}U/^{230}Th$ radiochronometer. The use of hydroxymethylbutyric acid (HMBA) as the CE electrolyte was investigated, and a complexation stacking method was developed to increase the thorium signal obtained. The age of the material was determined by measuring the ^{230}Th content of the HEU sample using isotope dilution in conjunction with the CE-MC-ICP-MS protocol. The CE-MC-ICP-MS protocol and a standard offline protocol using gravitational chromatography both gave results in accordance within uncertainties with the production date of the HEU sample (March 1965). Liquid waste production was only of a few microliters with the use of CE. The hyphenation of CE with MC-ICP-MS render the measurement of the age of the HEU material in less than one day possible. Obtaining results in a timely fashion is of particular importance for nuclear forensics studies.

Introduction

Uranium is found in natural ores and is thus one of the most common nuclear materials. It is used in nuclear powerplants as fuel. As such, it is not surprising that nuclear forensics studies focus on the analysis of uranium samples [1–4]. The provenance of the material is established by determining the elemental and isotopic composition for major but also trace or ultra-trace elements of the sample [5–8]. Uranium enrichment needs to be measured to determine the intended use of the material, i.e., for military or civilian purposes [9].

The age of the material is of great importance to identify its origin. With uranium samples, it is possible to date the last chemical purification of the material using the $^{234}U/^{230}Th$ radiochronometer [10,11]. ^{234}U has a half-life of $2.455 \pm 0.006\times10^5$ a (U, k=1) [12]. It decays into ^{230}Th, which in turn decays into ^{226}Ra. With the assumption that there is no ^{230}Th initially present in the sample, and that the material has behaved as a closed system since its last chemical purification, the age of the material is determined by measuring the respective concentrations of ^{234}U and ^{230}Th [11]. Trace amounts of ^{230}Th are generally still present in the material after chemical purification, yielding results ages older than the true one. As such, ages obtained using the $^{234}U/^{230}Th$ radiochronometer are called model ages [13].

As one of the most precise and accurate ways to quantify the elemental concentration of a sample, isotope dilution mass spectrometry (IDMS) is particularly suited for measuring ^{230}Th

and ^{234}U concentrations [14]. Thermal ionization mass spectrometry (TIMS) or multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) instruments are used in IDMS studies, owing to the low level of measurement uncertainty they provide [13]. The determination of the ^{230}Th concentration is however impaired by matrix effects due to the high uranium content [15].

Prior to mass spectrometry (MS) measurements, off-line chemical separations are usually used to isolate thorium from its uranium matrix. Those separations are generally carried out using extractant or ion-exchange resins. Such off-line protocols are highly effective and, in combination with mass spectrometry, render possible the determination of the thorium concentration with relative uncertainties between 0.5 and 1.5% [16,17,18]. These methods lead to the production of solid waste, made up of the resins themselves, and of a few tens of milliliters of liquid waste [15]. These protocols often involve several steps of conditioning, washing, fraction collection and MS analysis [19].

The online hyphenation of the separation technique with the mass spectrometer makes it possible to reduce the analysis time by to performing all these steps in an automated way. Additionally, the use of automated separation systems limits cross-contamination of the system and lowers system blanks. [20] Although not for uranium age dating, flow-injection analysis and high-performance liquid chromatography (HPLC) have been used in conjunction with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the separation and online analysis of uranium and thorium in nuclear materials [21–23].

An alternative to the use of chromatography is capillary electrophoresis (CE), which has already been used for uranium-thorium separations, with an UV detection [24]. Capillary electrophoresis limits the production of liquid waste to several microliters owing to the capillary dimensions. The analysis time is also limited thanks to the possibility of hyphenation with ICP-MS. Even though CE-ICP-MS hyphenations were already performed for speciation studies with actinides [25,26], this kind of hyphenation has, to the best of our knowledge, never been applied for uranium age dating in nuclear forensics studies. Capillary electrophoresis was chosen over chromatography for this application with the idea of producing easy-to-use, hyphenated microsystems for rapid age dating in future works. Indeed, eletrokinetic separation techniques do not involve a stationary phase. They offer advantages for microsystems development, as the integration of a stationary phase in a microfluidic channel is often tedious.

Capillary electrophoresis is a powerful technique for the separation of metal species thanks to the use of complexing agents as separation electrolytes. In the nuclear field, alpha-hydroxyisobutyric acid (HIBA) has been used for separating lanthanides by CE-ICP-MS [27]. Hydroxymethylbutyric acid (HMBA), a molecule similar to HIBA displaying better resolution for light lanthanides, has been utilized in isotachophoresis (ITP) for the same application in an

ITP-ICP-MS study [28]. HMBA was chosen in the present study as its complexation with uranium allowed it to be separated from lanthanides, as evidenced by Vio *et al.* [28]. However, as far as we know, the ability of HMBA to separate uranium from thorium by capillary electrophoresis has yet to be proven.

Capillary electrophoresis also allows an enhancement of the analyte signal with the use of stacking. Stacking consists in inducing a difference in analyte mobility in order to narrow its migration peak and increase its signal [29]. A particular method of stacking is called complexation stacking, where metals are complexed during the CE separation as to decrease their mobility [29-30].

In this study, a procedure for determining of the age of a highly-enriched uranium (HEU) sample with a known production date [18] was developed and validated. The procedure consisted in measuring the ^{230}Th concentration after spiking with ^{232}Th and separating it from the uranium with an online CE-MC-ICP-MS hyphenation, with HMBA as the electrolyte. A stacking method was also designed to increase the signal obtained for ^{230}Th, relative to the low ^{230}Th amount in the sample.

The first part of this study deals with the development of the U/Th separation by CE and with the development of a thorium stacking method. The second part of the study is the elaboration of a protocol to determine thorium isotope ratios on transient signals by MC-ICP-MS. The ^{230}Th/^{232}Th isotope ratio was determined during the migration peak obtained by CE, with two different types of detectors – a secondary electron multiplier (SEM) for ^{230}Th and a Faraday cup for ^{232}Th. The age obtained with the CE-MC-ICP-MS protocol was compared to the age determined with a standard off-line protocol and with the known production date of the material to validate the analytical procedure.

Materials and methods

Development of uranium-thorium separation by CE-Q-ICP-MS

Standard fused silica capillaries (Polymicro Technologies, Phoenix, USA) were employed. For capillary preconditioning and rinsing, sodium hydroxide (Titripur, Merck), nitric acid (PlasmaPure, SCP Science) and ultrapure water (18.2 MΩ.cm, Merck Millipore) were used.

In the current study, electrolytes were prepared by dissolving solid HMBA (98%, Sigma-Aldrich) in ultrapure water. The pH of all electrolytes was adjusted to the desired value using a 20-22% ammonia solution (PlasmaPure, SCP Science).

The “synthetic” sample used during optimization of the separation conditions was a mixture of uranium and thorium prepared from 990 ± 5 (U, k=2) µg.g^{-1} SPEX solutions (SPEX

Certiprep), evaporated to dryness and diluted in the separation electrolyte to obtain a thorium and uranium concentration of 0.990 µg.g^{-1}.

To develop the separation, a commercial CE instrument (Agilent Technologies 7100 CE) was hyphenated to a quadrupole ICP-MS (Agilent Technologies 7700 Series) using a MiraMist CE interface. The details of the experimental setup are presented in Table 1. The length of the capillary could not be shorter than 1 meter, due to the geometry of the CE-ICP-MS setup. Voltage and pressure were chosen as to maximize the time difference between U and Th migration peaks.

Table 1 – Experimental setup used for optimizing the uranium-thorium separation with CE-Q-ICP-MS

CE instrument	Agilent Technologies 7100 CE
Capillary inner diameter	50 µm
Capillary length	1 m
Voltage	20 kV
Pressure	20 mbar
Contactless conductivity detector (C^4D)	TraceDec (Innovative Sensor Technologies GmbH) positioned 71 cm from the capillary inlet
Nebulizer	MiraMist CE (Bürgener Research)
Make-up electrolyte	10% Ethanol / 90% Electrolyte (w/w)
Spray chamber	Single inlet, 20 mL
ICP-MS	Quadrupole ICP-MS Agilent Technologies 7700 Series

An additional HMBA make-up electrolyte was used in the MiraMist CE nebulizer. The composition of the electrolyte was adapted to each CE experiment and had the same pH and HMBA concentration than the electrolyte located at the outlet of the capillary. Ethanol (HPLC grade, Sigma-Aldrich) was added to the HMBA make-up electrolyte with a 10% ratio (w/w). Ethanol was added to improve the nebulization process, as prescribed by the MiraMist CE manufacturer, and as reported in several CE-ICP-MS studies [31-32].

Before its first use, the capillary was conditioned by successively flushing it with 0.1M NaOH, 2% nitric acid and ultra-pure water for 20 minutes each. Between the analyses, the capillary was successively flushed with NaOH, water and the separation electrolyte for 6 minutes each.

Injections were performed hydrodynamically. The injection volume was 1% of the capillary volume. The injection volume was raised to 5% of the capillary volume during the development of the stacking protocol.

The migration time of neutral species was detected with a contactless conductivity detector (C^4D). Analyte electrophoretic mobilities (μ_{ep}) were calculated from the migration times of the analytes and of the neutral species with Equation 1 [33].

$$\mu_{ep} = \frac{L_{cap}^2}{U \times t_{m(analyte)}} - \frac{L_{cap} \times L_{C^4D}}{U \times t_{m(neutral\ species)}} \quad (1)$$

In Equation 1, L_{cap} is the length of the capillary, L_{C^4D} is the distance between the capillary inlet and the C^4D detector and U is the separation voltage. $t_{m(analyte)}$ is the migration time of the analyte measured with the ICP-MS, $t_{m(neutral\ species)}$ is the migration time of the neutral species measured with the C^4D. Simulations were performed as part of the development of the stacking protocol using the Simul5 software [34].

Development of the $^{230}Th/^{232}Th$ measurement protocol by CE-MC-ICP-MS

Samples and spikes

The HEU sample, the age of which was determined in this study, was the certified reference material U-970 (New Brunswick Laboratory, USA). The last chemical purification of this material was performed in March 1965 [18]. The material was an U_3O_8 powder, that was weighed before dissolution in HNO_3 4M (PlasmaPure, SCP Science) to obtain a diluted HEU solution. U-970 is certified in regards to its $^{235}U/^{total}U$ atom ratio, with a certified value of 0.97663 ± 0.00003 (U, *k*=2), and in regards to its $^{234}U/^{tot}U$ atom ratio, with a certified value of 0.016653 ± 0.000017 (U, *k*=2). ^{230}Th is present in trace amounts in the HEU sample, with a theoretical $[^{tot}U]/[^{230}Th]$ atom ratio of about 4×10^5. The concentration of ^{234}U in the diluted HEU solution was previously determined using isotope dilution associated with thermal ionization mass spectrometry with a ^{233}U spike, and was 22.96 ± 0.07 $\mu g.g^{-1}$ (*U*, *k*=2).

The concentration of ^{230}Th in the HEU sample was measured by isotope dilution with CE-MC-ICP-MS analysis. The ^{232}Th spike was obtained from 988 ± 5 $\mu g.g^{-1}$ (*U*, *k*=2) SPEX solutions. The absence of ^{230}Th in the spike solutions was evidenced by Q-ICP-MS, with a limit of detection in the order of $pg.g^{-1}$. Four different isotope-diluted samples were prepared, using

two different thorium SPEX solutions. The sample-spike mixtures were evaporated to dryness on a hot plate, and dissolved in an appropriate amount of separation electrolyte prior to injection in the CE system. The concentration of uranium in the sample-spike mixtures varied from 400 to 600 µg.g^{-1}, corresponding to a ^{230}Th concentration inferior to 2 ng.g^{-1}, and to injected ^{230}Th quantities inferior to 400 fg. The concentration of the ^{232}Th was below 60 ng.g^{-1} in the sample-spike mixture, yielding injected ^{232}Th quantities of less than 12 pg.

CE-MC-ICP-MS experimental setup

The Neptune Plus MC-ICP-MS (Thermo Scientific) ion source was located in a glovebox. A laboratory-built CE setup was employed in the glovebox, comprising notably a hermetic vessel for pressure and high-voltage application. The MiraMist CE interface was also utilized to hyphenate CE with MC-ICP-MS. The details of the experimental setup used here are presented in Table 2. They have been adapted from the ones used in previous investigations [35].

Table 2 - Experimental setup used for isotope ratio measurements of the HEU sample with CE-MC-ICP-MS

CE instrument	Laboratory-made CE (Hermetic vessel with high-voltage generator, and Mass flow controller (Fluigent) for pressure application)
Capillary inner diameter	50 µm
Capillary length	1 m
Voltage	20 – 25 kV
Pressure	20 - 40 mbar
CE Nebulizer	MiraMist CE (Bürgener Research)
Make-up electrolyte	10% Ethanol / 90% Electrolyte (w/w)
Spray chamber	Two inlets with 45° angle between them, 20 mL
Second nebulizer	MicroMist 50 µL.min^{-1}
Solution sprayed by second nebulizer	2% Nitric acid (continuously) IRMM–183 (for standard injection)
ICP-MS	Multicollector ICP-MS ThermoFisher Neptune Plus

A double inlet spray chamber allows the introduction of an isotope certified reference material with a dedicated MicroMist nebulizer before and after the migration of the analyte peak without disturbing the separation, using the Intra-Injection Sample Standard Bracketing (IISSB) protocol, previously developed in our laboratory [36]. The certified isotope reference material employed is IRMM–183 (European Commission, JRC Geel, Belgium), with certified atom ratios of 0.0032157 ± 0.0000016 (U, *k*=2) for $^{235}U/^{238}U$ and 0.000148358 ± 0.000000054 (U, *k*=2) for $^{236}U/^{238}U$.

Procedure for MC-ICP-MS isotope ratio measurements

After thorium separation from uranium by CE, the $^{230}Th/^{232}Th$ ratio in the HEU sample was measured with the MC-ICP-MS. Due to the low amount of ^{230}Th present in the HEU sample relative to the uranium content, a SEM was used to acquire the ^{230}Th signal, while a Faraday cup was used to acquire the ^{232}Th signal.

Several corrections factors were applied using the uranium certified isotope reference material IRMM–183. Mass bias was taken into account by measuring the $^{235}U/^{238}U$ ratio of IRMM–183. The use of uranium CRMs to correct thorium mass bias has proven to be valid with several studies [18,37,38]. Hydride formation was calculated by measuring the $^{238}U^{1}H/^{238}U$ ratio of IRMM–183. The interdetector gain was obtained by measuring the $^{236}U/^{238}U$ ratio, correcting it for hydride formation and mass bias, and finally correcting to the certified value to obtain the interdetector gain. This method was adapted from the Hoffmann *et al.* method [39]. The stability of the interdetector gain was subsequently verified over the day.

The Linear Regression Slope (LRS) method was used to determine the $^{230}Th/^{232}Th$ ratio, as well as the $^{238}UH/^{238}U$, the $^{235}U/^{238}U$ and the $^{236}U/^{238}U$ ratios of IRMM–183 with transient signals, setting the integration time to 0.131 s. This method allows the determination of isotope ratios on transient signals while minimizing the errors caused by different detector time constants [40,41].

A summary of the measurement protocol developed in this study is presented in Figure 1, along with an outline of the detector configurations used for those measurements, presented in Table 3. The SEM was used to measure low-intensity signals of $^{230}Th^{+}$, $^{236}U^{+}$ and $^{238}U^{1}H^{+}$. On the NeptunePlus MC-ICP-MS, the SEM is located at the central position of the multicollector array (position C). Faraday cups were used for $^{238}U^{+}$ and $^{235}U^{+}$ on the low mass side (position L1), and for $^{238}U^{+}$ and $^{232}Th^{+}$ on the high mass side (position H2). The time in-between two separations using the developed protocol was between two and three hours.

Table 3 –Summary of the detector configurations used on the MC-ICP-MS instrument

Detector	L1 (Low mass side)	C (Central)	H2 (High mass side)
Hydride rate	^{238}U (Faraday cup)	^{239}UH (SEM)	/
Mass bias and interdetector gain	^{235}U (Faraday cup)	^{236}U (SEM)	^{238}U (Faraday cup)
$^{230}Th/^{232}Th$ Measurement	/	^{230}Th (SEM)	^{232}Th (Faraday cup)

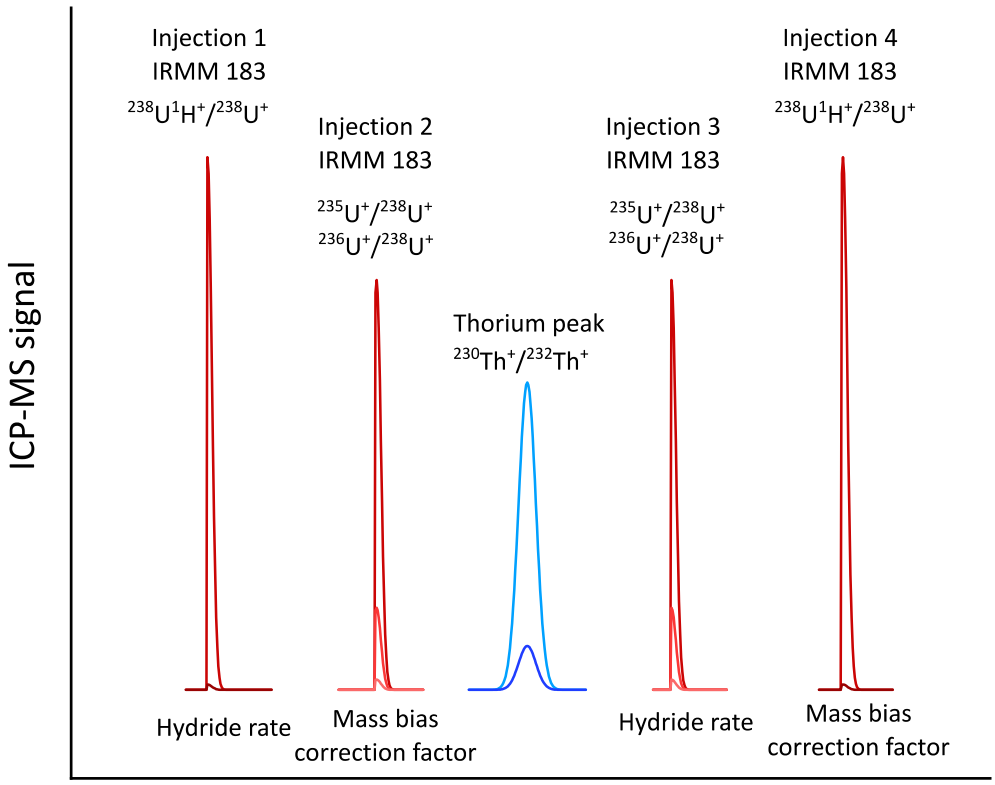

Figure 1 – Schematic presentation of the developed method for thorium isotope ratio measurements

Age determination of the HEU sample

The age of the HEU sample was determined by measuring the ^{230}Th concentration of the HEU sample by isotope dilution and CE-MC-ICP-MS analysis [14]. The thorium concentration in the HEU sample was calculated using Equation 2 [14].

$$[^{tot}Th]_S = [^{tot}Th]_{Sp} \times \frac{m_{Sp}}{m_S} \times \frac{M_S}{M_{Sp}} \times \frac{Sp_2}{S_1} \times \left(\frac{^{230}Th}{^{232}Th}\right)_M \quad (2)$$

In Equation 2, $[^{tot}Th]_S$ is the total thorium concentration in the sample, $[^{tot}Th]_{Sp}$ the total thorium concentration in the spike, m_{Sp} and m_S the respective amounts of spike and sample, M_S the average thorium molar mass in the sample, M_{Sp} the average thorium molar mass in the spike, Sp_2 the percentage of ^{232}Th in the spike, S_1 the percentage of ^{230}Th in the sample, and $\left(\frac{^{230}Th}{^{232}Th}\right)_M$ the isotope ratio of the sample-spike mixture measured with CE-MC-ICP-MS.

Finally, the age of the material was determined using Equation 3, derived from the Bateman equations of radioactive decay [42], where $\lambda_{^{234}U}$ (the ^{234}U decay constant), $\lambda_{^{230}Th}$ (the ^{230}Th decay constant), the number of ^{234}U atoms in the HEU sample are known and using the measured number of ^{230}Th atoms in the HEU sample. The ^{234}U half-life was $2.455 \pm 0.006 \times 10^5$ a (U, *k*=1), and the ^{230}Th half-life was $75.38 \pm 0.30 \times 10^3$ a (U, *k*=1), both values obtained from the Decay Data Evaluation Project [12].

$$t = \frac{1}{\lambda_{^{234}U} - \lambda_{^{230}Th}} \times ln\left(1 - \frac{\lambda_{^{230}Th} - \lambda_{^{234}U}}{\lambda_{^{234}U}} \times \frac{N_{^{230}Th}}{N_{^{234}U}}\right) \quad (3)$$

For the HEU sample, the model-age obtained with the CE-MC-ICP-MS protocol was compared to the model age determined with a standard offline protocol, using the same HEU diluted solution and a ^{232}Th spike. The standard offline protocol consisted in separating thorium from uranium with a UTEVA resin (Triskem International), after which the thorium fraction was collected. The ^{230}Th/^{232}Th ratio in the thorium fraction was determined by MC-ICP-MS, measuring both thorium isotopes with a SEM in peak-jumping mode.

Results and discussion

Development of uranium-thorium separation using capillary electrophoresis and complexation stacking

The separation between uranium and thorium was developed, first by selecting the background electrolyte. The ability of HMBA to separate uranium and thorium by CE was verified using CE-Q-ICP-MS, injecting the synthetic sample of uranium and thorium at a concentration of 1 µg.g^{-1} for both actinides. The electrophoretic mobilities of thorium and

uranium were studied over a wide HMBA concentration range (5 to 500 mmol.L^{-1}) at a pH of 3 to avoid thorium hydrolysis. Two different HMBA concentrations were further selected to observe the change of migration behavior between a low-complexing electrolyte (HMBA 150 mmol.L^{-1}) and a high-complexing one (HMBA 500 mmol.L^{-1}). The HMBA concentration and pH were constant along the capillary, as illustrated in the inset of Figure 2a. The results obtained for a uranium-thorium separation conducted using a low-complexing electrolyte – HMBA 150 mmol.L^{-1} adjusted to a pH of 3 – are presented in Figure 2a, whereas the results obtained using a high-complexing electrolyte are presented in Figure 2b.

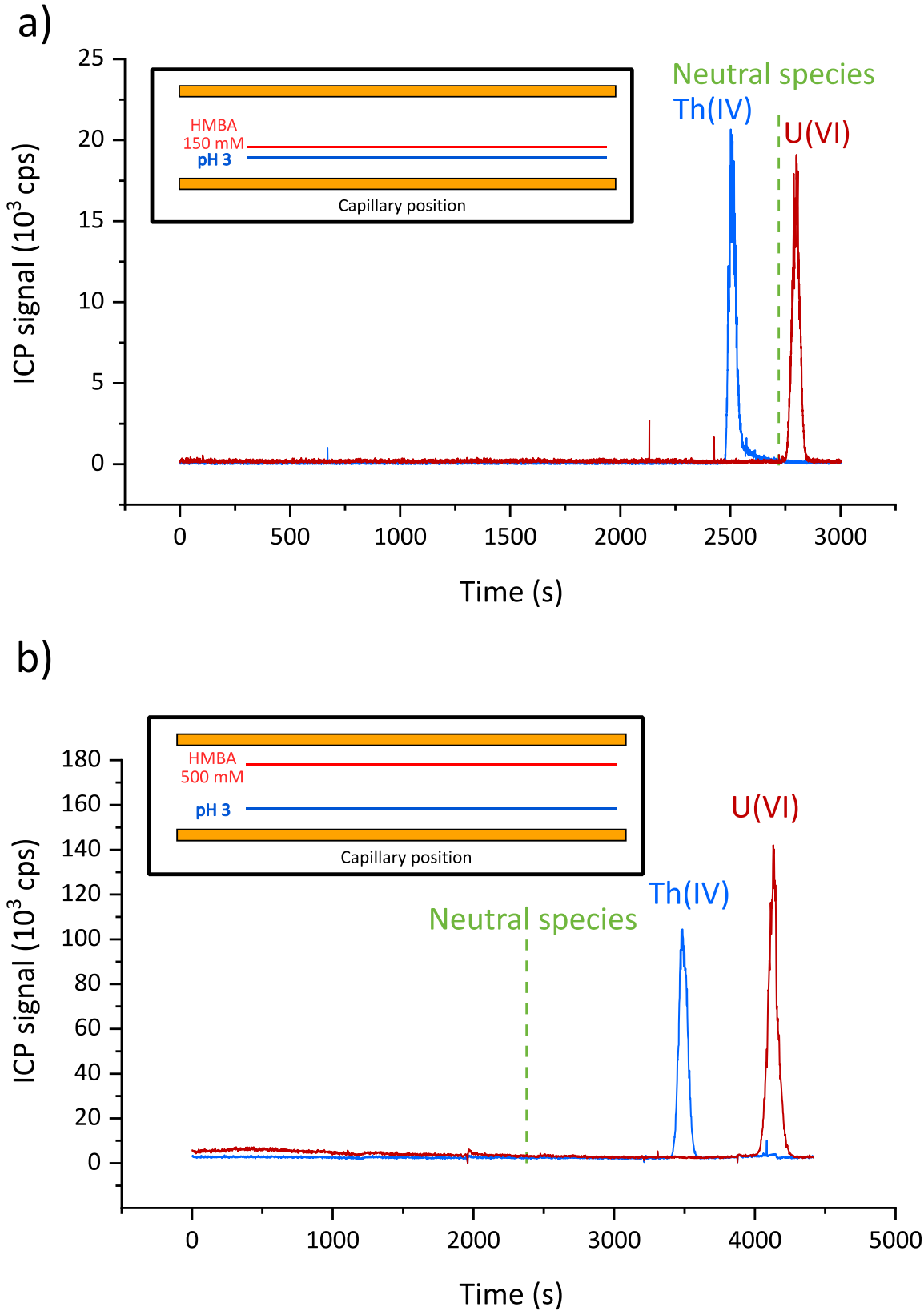
a)
ICP signal (10^3 cps)
Time (s)
HMBA
150 mM
pH 3
Capillary position
Neutral species
Th(IV)
U(VI)
b)
ICP signal (10^3 cps)
Time (s)
HMBA
500 mM
pH 3
Capillary position
U(VI)
Th(IV)
Neutral species

Figure 2 a) Electropherogram of Th and U with a low-complexing electrolyte
Electrolyte: HMBA 150 mM adjusted to a pH of 3
Sample: Synthetic mixture - U, Th 1 $\mu g.g^{-1}$ in HMBA 150 mM adjusted to a pH of 3
Injection – 1% of the capillary volume
U=20 kV, ΔP=20 mbar
b) Electropherogram of U and Th in a complexing electrolyte
Electrolyte: HMBA 500 mM adjusted at a pH of 3
Sample: Synthetic mixture - U, Th 1 $\mu g.g^{-1}$ in HMBA 500 mM adjusted to a pH of 3
Injection – 1% of the capillary volume
U=20 kV ; ΔP= 20 mbar

Uranium and thorium were baseline separated with both the low-complexing and high-complexing electrolytes, as visible in Figure 2a and Figure 2b. The duration of the CE runs in Figure 2a and Figure 2b were 50 and 70 minutes respectively, which is uncommon for CE separations. The capillary length (1 m) and the pressure applied to the inlet vial (20 mbar) were chosen as to maximize the time separating the migration of Th(IV) and U(VI), thereby increasing the CE run time. By comparison with the migration time of neutral species in Figure 2a, it can be seen that thorium exhibited a cationic behavior in HMBA 150 $mmol.L^{-1}$ at a pH of 3, while uranium was slightly anionic, with mobilities of respectively $\mu_{ep}(Th)= 1.68\times10^{-5}$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ and $\mu_{ep}(U)= -0.38\times10^{-5}$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. As visible in Figure 2b, thorium and uranium migrated long after the neutral species in HMBA 500 $mmol.L^{-1}$ at a pH of 3, signifying that they were negatively charged, with mobilities of respectively $\mu_{ep}(Th)= -6.14\times10^{-5}$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ and $\mu_{ep}(U)= -8.31\times10^{-5}$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. The reduction of the thorium and uranium mobilities was consistent with the increase in free ligand concentration caused by the rise in HMBA concentration.

In Figure 2, the concentration ratio between U and Th in the synthetic sample was 1/1. However, in the HEU sample, the $^{tot}U/^{230}Th$ was about 4×10^5 (see Materials and Methods section). To obtain sufficient intensity for ^{230}Th, the amount of sample introduced in the capillary was raised, by increasing the sample injection volume. To avoid the deterioration of the peak shape caused by the increase in sample volume, it was necessary to apply a stacking protocol [29].

A thorium stacking method employing complexation stacking with a stationary concentration boundary was therefore developed. The stationary concentration boundary induced a difference in thorium mobility across the boundary between the complexing and the non-complexing zones. Figure 3 presents a schematic description of the composition of electrolytes inside the capillary applying such a method. The capillary composition at the beginning of the separation, depicted in Figure 3, was experimentally obtained by successive

hydrodynamic injections of the electrolytes. The sample plug was located left of the stationary boundary, and its composition was identical to the one of the non-complexing zone – except for the presence of thorium and uranium.

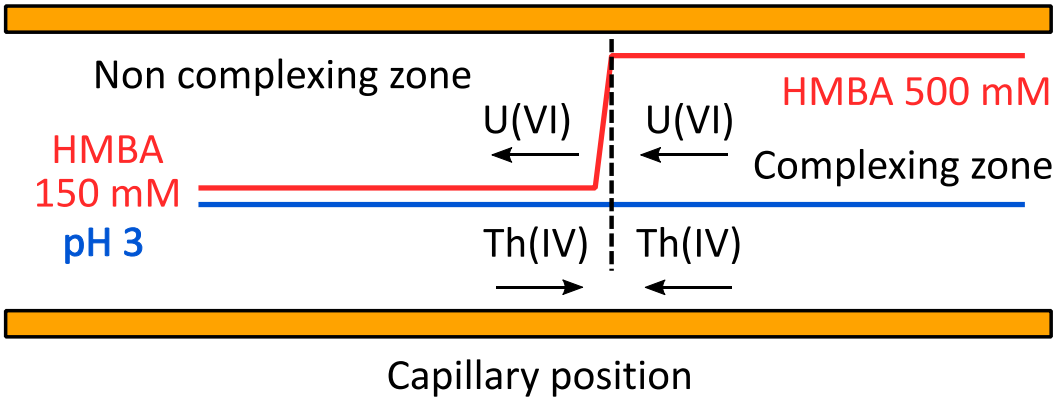

Figure 3 - Schematic description of the electrolyte setup used for complexation stacking, as obtained by successive hydrodynamic injections

When the mobility of thorium decreases to the right of the concentration boundary, stacking occurs. Since thorium and uranium have negative mobilities in HMBA 500 mmol.L^{-1} pH 3, this electrolyte was chosen for the zone to the right of the boundary, called the complexing zone. As a result of the thorium mobility being negative in the complexing zone, thorium is not only stacked but also focused at the concentration boundary.

Thorium must exhibit a positive mobility in the zone to the left of the concentration boundary, called the non-complexing zone, for focusing to occur. Also, uranium must have a negative mobility in the non-complexing zone, otherwise it would focus alongside thorium on the concentration boundary. Thorium exhibits a positive mobility while that for uranium is negative in HMBA 150 mmol.L^{-1} pH 3. This electrolyte was therefore chosen for the non-complexing zone.

Because of the low difference in mobility between thorium and uranium (μ_{ep}(Th)-μ_{ep}(U)= 2.06×10^{-5} cm².V^{-1}.s^{-1}) in HMBA 150 mmol.L^{-1} at a pH of 3, it would be difficult to perform the separation using the electrolyte setup presented in Figure 3. To improve the uranium-thorium separation, it was decided to raise the pH of the electrolyte in the sample zone as this would increase the proportion of free ligand in the electrolyte, and have the same effect on the electrophoretic mobilities as increasing the total HMBA concentration. Nevertheless, this effect was temporary, as hydrogen ions migrate very rapidly in the capillary,

and since their concentration adjusts due to regulation laws [43]. Simulations were performed to predict the behavior of the electrolyte setup presented in the inset of Figure 4, using the Simul 5 software [34]. A more detailed description of the calculations and of their interpretation can be found in the Electronic Supplemental Information (ESI), along with Figures S1, S2, and S3 depicting the evolution of ion concentrations in the capillary. Figure S1 shows the HMBA concentration and pH as a function of capillary position at the beginning of the separation. When the simulation started, the sample zone became more acidic due to the migration of hydrogen ions from the non-complexing zone. This resulted in the composition presented in Figure S2, where the sample zone is almost completely acidified. Finally, when the sample zone was completely acidified, hydrogen ions continued to migrate and the complexing zone became more acidic (see Figure S3). The concentration boundary is almost stationary, and only tends to broaden due to diffusion processes. At the end of the separation, the pH of the sample zone was close to 3, while the HMBA concentration was close to 150 $mmol.L^{-1}$. The thorium mobility in this medium is positive (μ_{ep}(Th)= 1.68×10-5 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$), leading to thorium focusing at the concentration boundary, after separation from uranium during the transient step where the pH is equal to 4 in the sample zone.

The results of the simulations were experimentally verified using the electrolyte setup presented in the inset of Figure 4. The injection volume was raised to 5 % of the capillary volume. The focusing of thorium greatly improved the thorium signal by concentrating the thorium contained in a large sample volume, here 5% of the capillary volume into a narrow peak. The results obtained for the separation of thorium and uranium with complexation stacking are presented in Figure 4.

As observed in Figure 4, thorium and uranium were separated with 90 seconds of baseline between the two peaks. Furthermore, thorium was focused at the concentration boundary as a narrow and symmetrical peak, confirming the simulations results.

The optimized conditions were HMBA 500 $mmol.L^{-1}$ pH 3, HMBA 150 $mmol.L^{-1}$ pH 4, and HMBA 150 $mmol.L^{-1}$ pH 3 as the complexing electrolyte, the sample zone electrolyte, and the non-complexing electrolyte respectively, as described in the inset of Figure 4. All the results presented in this section were obtained using a synthetic sample with a 1/1 Th/U ratio to develop and optimize the stacking method. The results presented in the following sections were obtained by injecting a HEU sample with a $^{tot}U/^{230}Th$ ratio of about 4×10^5.

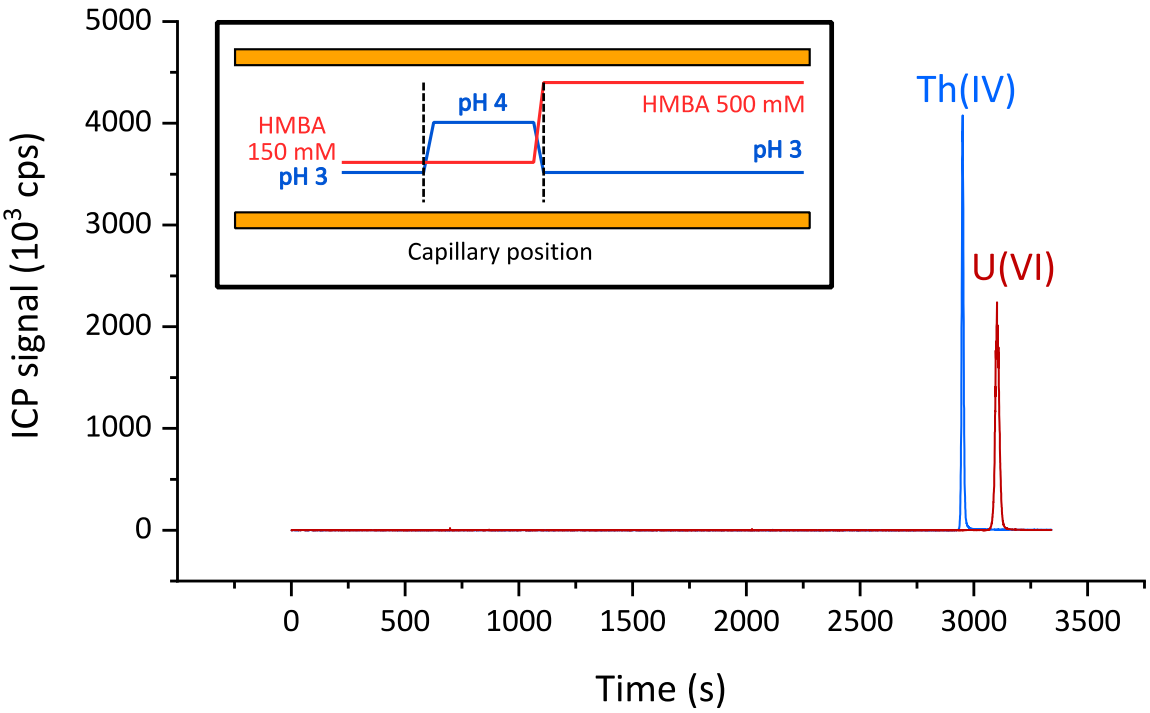

Figure 4 - Electropherogram of U and Th using complexation stacking

Electrolytes – Complexing zone : HMBA 500 mM adjusted at a pH of 3

Sample zone: HMBA 150 mM adjusted at a pH of 4

Non-complexing zone: HMBA 150 mM adjusted at a pH of 3

Sample: Synthetic mixture - U and Th,1 µg.g^{-1} in HMBA 150 mM adjusted at a pH 4

Injection – 5% of the capillary volume

U=20 kV, ΔP=20 mbar

Thorium isotope ratio measurements with CE-MC-ICP-MS and determination of the age of the HEU sample

The second part of this study was focused on the development of a method allowing the precise and accurate determination of the ^{230}Th/^{232}Th isotope ratio with CE hyphenated to MC-ICP-MS. IRMM–183 was injected before and after the CE separation to determine the mass bias and interdetector gain throughout the analytical session, following the analytical strategy described in Figure 1 (see Materials and Methods section). The repeatability of the mass bias correction was evaluated by measuring the ^{235}U/^{238}U ratio of the IRMM–183 standard injected

during a one day analytical session and corrected for mass bias with the bracketed values. Seven values were obtained and averaged. The results are presented in Table S1. The relative standard deviation of the mass-bias corrected $^{235}U/^{238}U$ ratio for the IRMM–183 obtained during a one-day analytical session was 3.1 ‰.

The interdetector gain was simultaneously determined by measuring the $^{236}U/^{238}U$ ratio of the IRMM–183, detecting ^{236}U with a SEM and ^{238}U with a Faraday cup. The repeatability of the interdetector gain correction was evaluated by measuring the $^{236}U/^{238}U$ ratio of the IRMM–183 standard injected during a one day analytical session, correcting for the interdetector gain using the bracketed values. Seven values were obtained and averaged. The results are presented in Table S2. The relative standard deviation of the interdetector gain and of the gain-corrected $^{236}U/^{238}U$ ratio were respectively 1.7 ‰ and 2.7 ‰. Trueness was evaluated with the relative difference between the gain-corrected and certified $^{236}U/^{238}U$ ratios, which was 0.2 ‰, validating the correction of the interdetector gain using the $^{236}U/^{238}U$ ratio of IRMM–183.

Overall, precisions and accuracies obtained with the isotope certified reference material were in the per-mil range rendering possible an accurate determination of correction factors for mass bias and interdetector gain needed for the correction of the $^{230}Th/^{232}Th$ ratio measured in the HEU sample-spike mixture.

For age determination with CE-MC-ICP-MS, isotope dilution was performed with four sample-spike mixtures (Mixtures 1, 2, 3 and 4), prepared from two different ^{232}Th spike solutions and the same HEU sample diluted solution qualified for its ^{234}U concentration at 22.96 ± 0.07 (U, k=2) $\mu g.g^{-1}$ (see *Samples and spikes*, Materials and Methods section). At least three injections were performed for each sample-spike mixture.

Due to the difference in experimental setups, the voltage, pressure and injection volume were adapted for the HEU sample analysis with CE-MC-ICP-MS. The injection volume was raised to 10% of the capillary volume. The optimized electrolyte setup developed previously was used to perform stacking, to increase the signal obtained on both thorium isotopes.

The electropherogram of a thorium-uranium separation performed by CE-MC-ICP-MS for a HEU sample-spike mixture is presented in Figure 5. The overall separation and focusing observed in Figure 4 is reproduced in Figure 5. Thorium and uranium migration times were however different between Figure 4 and Figure 5 due to the change in injection volume, voltage, pressure and CE instrumentation. Thorium and uranium migration peaks were separated by more than 3 minutes and the shape of the thorium peak indicated that thorium was focused at the concentration boundary. The signal obtained for ^{230}Th was more than 70 000 cps on the SEM, and more than 30 mV for ^{232}Th on the Faraday cup, allowing isotope ratio determination. The LRS method was used on the transient ^{230}Th and ^{232}Th signals to obtain the $^{230}Th/^{232}Th$ ratio in the sample-spike mixture.

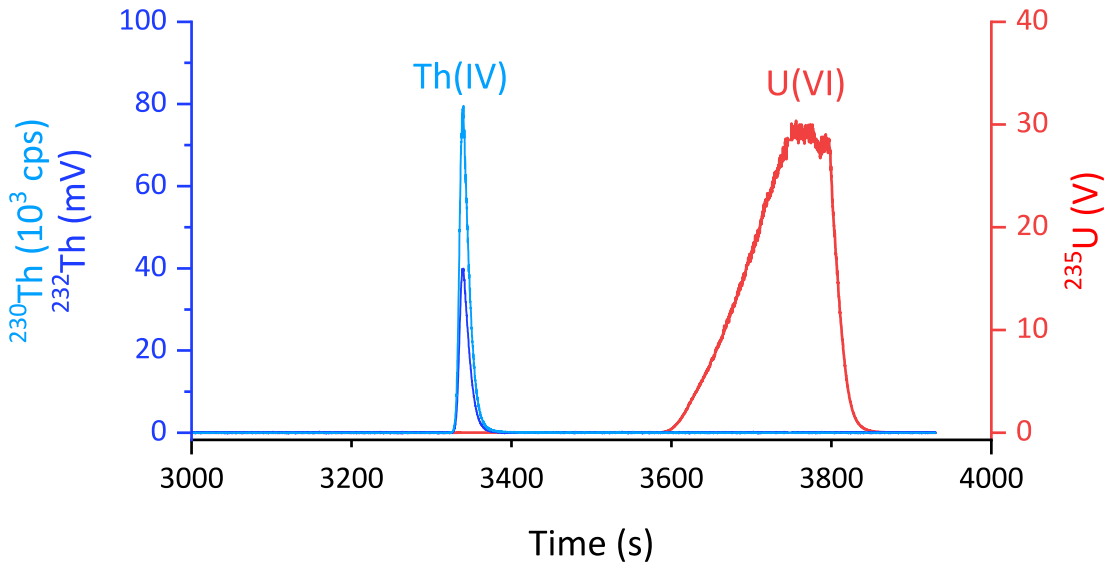

Figure 5 - Electropherogram of U and Th using complexation stacking
Electrolytes – Complexing zone : HMBA 500 mM adjusted at a pH of 3
Sample zone : HMBA 150 mM adjusted at a pH of 4
Non-complexing zone: HMBA 150 mM adjusted at a pH of 3
Sample : HEU sample-spike mixture (U 400 µg.g^{-1}, ^{232}Th 32 ng.g^{-1} ; ^{230}Th 1 ng.g^{-1}) in HMBA 150 mM adjusted to a pH of 4
Injection – 10 % of the capillary volume
U= 25 kV, ΔP= 40 mbar

For each injection, the mass bias and gain-corrected ^{230}Th/^{232}Th ratio was used to determine the ^{230}Th concentration in the HEU sample using equation (2). Measurement uncertainties were calculated using the Kragten method of uncertainty propagation [44], expressing the uncertainties as combined uncertainties at *k*=2. To perform the calculation, uncertainties on the mass bias and gain-corrected ^{230}Th/^{232}Th ratio were evaluated using the standard deviation of three consecutive measurements.

A summary of ^{230}Th concentrations obtained for the four sample-spike mixtures along with their combined uncertainty (expressed at *k*=2) is presented in Table 4. An agreement, within uncertainties, was obtained for all the values, regardless of the ^{232}Th spike solution used. The relative uncertainty was in the percent range, and originated mainly from the uncertainty for the ^{230}Th/^{232}Th ratio and from the uncertainty regarding the spike concentration. The combined uncertainties obtained for mixtures 1 and 3 were two times higher than for mixtures 2 and 4, and this higher uncertainty was caused by a more pronounced variability in the measured ^{230}Th/^{232}Th ratio for mixtures 1 and 3. This variability is not caused by a variation of mass bias

or interdetector gain correction factors, as it observed on the raw, uncorrected $^{230}Th/^{232}Th$ ratio. It is therefore hypothesized that this variation is purely statistical.

Table 4 – ^{230}Th concentrations obtained for the HEU sample
Uncertainties expressed at k=2

	^{230}Th concentration ($ng.g^{-1}$)
Mixture 1	3.4715 ± 0.064
	3.5320 ± 0.064
	3.4839 ± 0.064
Mixture 2	3.4622 ± 0.014
	3.4499 ± 0.014
	3.4612 ± 0.014
Mixture 3	3.4727 ± 0.061
	3.4276 ± 0.061
	3.4998 ± 0.061
	3.4793 ± 0.061
Mixture 4	3.4605 ± 0.022
	3.4582 ± 0.022
	3.4527 ± 0.022

The ^{230}Th concentration of the HEU sample-spike mixture and the associated uncertainty (expressed at *k*=2) was calculated for each injection using respectively the isotope dilution equation and the Kragten method for uncertainty propagation [44]. The model age of the HEU sample and the associated uncertainty (expressed at *k*=2) was subsequently calculated for each injection using the ^{230}Th concentration, Equation 2 (see Materials and Methods section) and the Kragten method for uncertainty propagation [44]. A summary of the model ages obtained for the different sample-spike mixtures is presented in Figure 6.

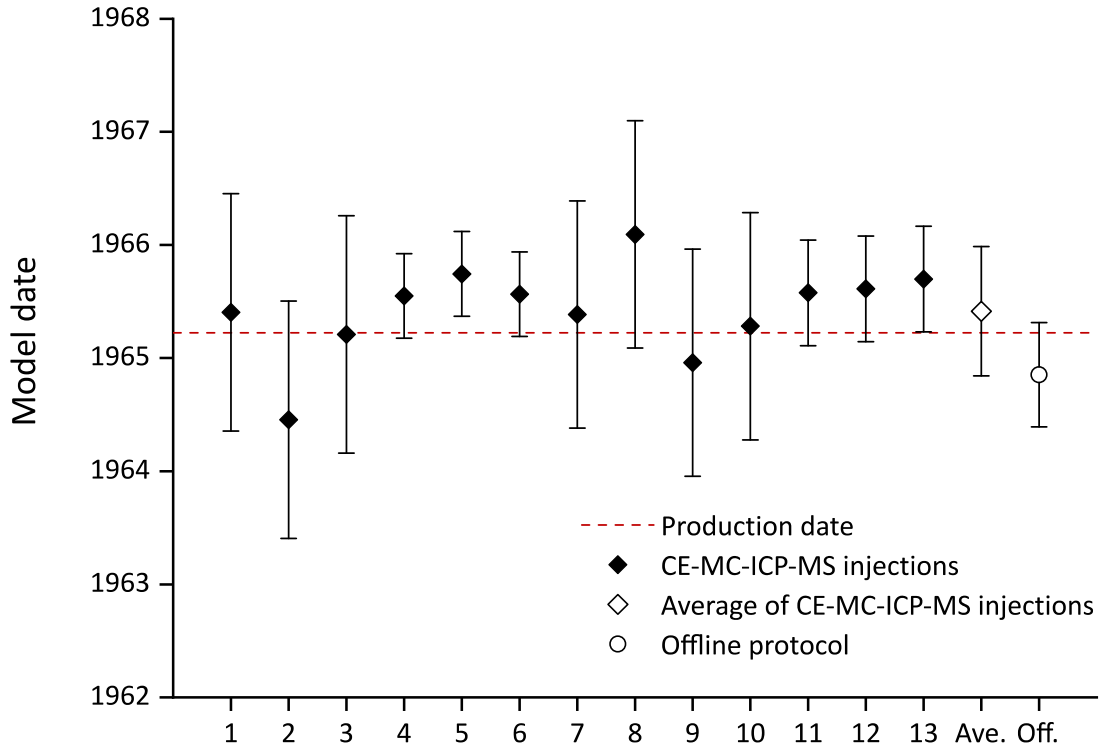

Figure 6 - Model production dates for the HEU sample and the associated uncertainties (expressed at k=2)

Closed diamonds– Individual CE-MC-ICP-MS injections

Open diamond – Average of CE-MC-ICP-MS injections

Open circle – Offline protocol

The injection number is given on the x-axis for individual CE-MC-ICP-MS injections

The values obtained for the model production date of the HEU sample for the 12 different measurements were in agreement, within uncertainties, with model production dates ranging from June 15th 1964 to February 3rd 1966. The mean model production date was May 31st 1965, with an expanded uncertainty (expressed at *k*=2) of 209 days, yielding a relative uncertainty of 1.1 % (expressed at *k*=2). An increase in the injected quantities for uranium and thorium is needed to reach a per-mil level of uncertainty. This increase could be obtained by further increasing the sample volume above 10% of the capillary volume, and/or by using a wider capillary with an internal diameter of 75 µm. The use of a thorium spike with a more precisely known concentration could also lead to a reduction of the measurement uncertainty. Nevertheless, the mean model production date agreed, within uncertainties, with the known production date of March 1965 (dashed line in Figure 6), therefore validating the CE-MC-ICP-MS protocol developed in this study. The mean model production date was also in agreement,

within uncertainties, with the date obtained with the offline protocol using extraction chromatography and offline measurement by MC-ICP-MS, which was November 8th 1964 with an expanded uncertainty (expressed at *k*=2) of 168 days (open circle in Figure 6).

Conclusion

The $^{234}U/^{230}Th$ radiochronometer was used to determine the age of a HEU sample with a novel CE-MC-ICP-MS protocol. Firstly, the CE separation of thorium and uranium in the HEU sample was optimized. The choice of HMBA as an effective electrolyte to carry out the separation was validated. A new complexation stacking protocol using complexation stacking was implemented to obtain a sufficient ^{230}Th signal with the MC-ICP-MS.

Secondly, the combination of CE with MC-ICP-MS rendered possible the determination of the ^{230}Th content of the HEU sample, using IDMS with a ^{232}Th spike. The CE-MC-ICP-MS protocol gave a model production date of May 31st 1965 with an expanded uncertainty of 209 days, in accordance with a standard offline protocol and with the known production date of the HEU sample.

CE-MC-ICP-MS is an alternative to existing protocols for $^{234}U/^{230}Th$ dating, relying on IDMS or LA-ICP-MS [45]. The required time to obtain a model age, a key factor in nuclear forensics, was only a day with the use of CE-MC-ICP-MS and the technique also limited waste production. CE-MC-ICP-MS protocols could be applied to other samples such as plutonium, with the $^{238}Pu/^{234}U$, $^{239}Pu/^{235}U$, $^{240}Pu/^{236}U$ and $^{241}Pu/^{241}Am$ radiochronometers. The development of CE microsystems that can be directly hyphenated to MC-ICP-MS is also an area of interest, to further simplify the protocols for the age determination of nuclear materials.

Acknowledgements

The authors would like to thank Sébastien Mialle and Anthony Nonell for discussions on uncertainty calculations and Benoît Martelat and Laurent Vio for discussions on electrophoretic separations. The authors would also like to thank the anonymous reviewers for their comments, remarks and insight.

Références de l'article

[1] G. Capannesi, C. Vicini, A. Rosada, P. Avino, Characterization of a suspect nuclear fuel rod in a case of illegal international traffic of fissile material, Forensic Sci. Int. 199 (2010) e15–e21. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2010.02.008.

[2] L. Pajo, K. Mayer, L. Koch, Investigation of the oxygen isotopic composition in oxidic uranium compounds as a new property in nuclear forensic science, Fresenius J. Anal. Chem. 371 (2001) 348–352. https://doi.org/10.1007/s002160100983.

[3] S.-H. Han, Z. Varga, J. Krajkó, M. Wallenius, K. Song, K. Mayer, Measurement of the sulphur isotope ratio ($^{34}S/^{32}S$) in uranium ore concentrates (yellow cakes) for origin assessment, J. Anal. At. Spectrom. 28 (2013) 1919-1925. https://doi.org/10.1039/c3ja50231g.

[4] R. Kips, P.K. Weber, M.J. Kristo, B. Jacobsen, E.C. Ramon, Microscale Isotopic Variation in Uranium Fuel Pellets with Implications for Nuclear Forensics, Anal. Chem. 91 (2019) 11598–11605. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b01737.

[5] J. Krajkó, Z. Varga, E. Yalcintas, M. Wallenius, K. Mayer, Application of neodymium isotope ratio measurements for the origin assessment of uranium ore concentrates, Talanta. 129 (2014) 499–504. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.06.022.

[6] S. Asai, A. Limbeck, LA-ICP-MS of rare earth elements concentrated in cation-exchange resin particles for origin attribution of uranium ore concentrate, Talanta. 135 (2015) 41–49. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.12.009.

[7] A. Donard, A.-C. Pottin, F. Pointurier, C. Pécheyran, Determination of relative rare earth element distributions in very small quantities of uranium ore concentrates using femtosecond UV laser ablation – SF-ICP-MS coupling, J. Anal. At. Spectrom. 30 (2015) 2420–2428. https://doi.org/10.1039/C5JA00309A.

[8] M.J. Kristo, E. Keegan, M. Colella, R. Williams, R. Lindvall, G. Eppich, S. Roberts, L. Borg, A. Gaffney, J. Plaue, K. Knight, E. Loi, M. Hotchkis, K. Moody, M. Singleton, M. Robel, I. Hutcheon, Nuclear forensic analysis of uranium oxide powders interdicted in Victoria, Australia, Radiochim. Acta. 103 (2015) 487-500. https://doi.org/10.1515/ract-2014-2363.

[9] D.K. Smith, M.J. Kristo, S. Niemeyer, G.B. Dudder, Documentation of a model action plan to deter illicit nuclear trafficking, J. Radioanal. Nucl. Chem. 276 (2008) 415–419. https://doi.org/10.1007/s10967-008-0520-2.

[10] F.E. Stanley, A beginner's guide to uranium chronometry in nuclear forensics and safeguards, J. Anal. At. Spectrom. 27 (2012) 1821-1830. https://doi.org/10.1039/c2ja30182b.

[11] Z. Varga, A. Nicholl, M. Wallenius, K. Mayer, Development and validation of a methodology for uranium radiochronometry reference material preparation, Anal. Chim. Acta. 718 (2012) 25–31. https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.12.048.

[12] M.-M. Bé, Bureau International des Poids et Mesures, eds., Table of radionuclides. Vol. 3: A=3 to 244, BIPM, Sèvres, 2006.

[13] M.J. Kristo, R. Williams, A.M. Gaffney, T.M. Kayzar-Boggs, K.C. Schorzman, P. Lagerkvist, A. Vesterlund, H. Ramebäck, A.N. Nelwamondo, D. Kotze, K. Song, S.H. Lim, S.-H. Han, C.-G. Lee, A. Okubo, D. Maloubier, D. Cardona, P. Samuleev, I. Dimayuga, Z. Varga, M. Wallenius, K. Mayer, E. Loi, E. Keegan, J. Harrison, S. Thiruvoth, F.E. Stanley, K.J. Spencer, L. Tandon, The application of radiochronometry during the 4th collaborative materials exercise of the nuclear forensics international technical working group (ITWG), J. Radioanal. Nucl. Chem. 315 (2018) 425–434. https://doi.org/10.1007/s10967-017-5680-5.

[14] K.G. Heumann, Isotope dilution mass spectrometry (IDMS) of the elements, Mass Spectrom. Rev. 11 (1992) 41–67. https://doi.org/10.1002/mas.1280110104.

[15] Z. Varga, G. Surányi, Production date determination of uranium-oxide materials by inductively coupled plasma mass spectrometry, Anal. Chim. Acta. 599 (2007) 16–23. https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.069.

[16] A.M. Gaffney, A. Hubert, W.S. Kinman, M. Magara, A. Okubo, F. Pointurier, K.C. Schorzman, R.E. Steiner, R.W. Williams, Round-robin ^{230}Th–^{234}U age dating of bulk uranium for nuclear forensics, J. Radioanal. Nucl. Chem. 307 (2016) 2055–2060. https://doi.org/10.1007/s10967-015-4334-8.

[17] B. Seth, M.F. Thirlwall, S.L. Houghton, C.-A. Craig, Accurate measurements of Th–U isotope ratios for carbonate geochronology using MC-ICP-MS, J Anal Spectrom. 18 (2003) 1323–1330. https://doi.org/10.1039/B308908H.

[18] R.W. Williams, A.M. Gaffney, 230Th-234U model ages of some uranium standard reference materials, Proc. Radiochem. 1 (2011) 31–35.

[19] M. Wallenius, A. Morgenstern, C. Apostolidis, K. Mayer, Determination of the age of highly enriched uranium, Anal. Bioanal. Chem. 374 (2002) 379–384. https://doi.org/10.1007/s00216-002-1555-9.

[20] S.C. Metzger, B.W. Ticknor, K.T. Rogers, D.A. Bostick, E.H. McBay, C.R. Hexel, Automated Separation of Uranium and Plutonium from Environmental Swipe Samples for Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Anal. Chem. 90 (2018) 9441–9448. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b02095.

[21] P. Kumar, S. Paul, P.G. Jaison, V.M. Telmore, D. Alamelu, S.K. Aggarwal, HPLC Method for Determination of Th, U and Pu in Irradiated (Th,Pu)O_2 using Mandelic Acid as an Eluent, Radiochim. Acta. 102 (2014) 973-982. https://doi.org/10.1515/ract-2013-2242.

[22] S. Hann, T. Prohaska, G. Köllensperger, C. Latkoczy, G. Stingeder, Separation of spectral and non-spectral interferences by on-line high performance ion chromatography

inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (HPIC-ICP-SFMS) for accurate determination of ^{234}U , ^{235}U, ^{238}U and ^{232}Th in industrial ores, J Anal Spectrom. 15 (2000) 721–725. https://doi.org/10.1039/B001076F.

[23] J.H. Aldstadt, J.M. Kuo, L.L. Smith, M.D. Erickson, Determination of uranium by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry, Anal. Chim. Acta. 319 (1996) 135–143. https://doi.org/10.1016/0003-2670(95)00502-1.

[24] M. Macka, P. Nesterenko, P. Andersson, P.R. Haddad, Separation of uranium(VI) and lanthanides by capillary electrophoresis using on-capillary complexation with arsenazo III, J. Chromatogr. A. 803 (1998) 279–290.

[25] B. Kuczewski, C.M. Marquardt, A. Seibert, H. Geckeis, J.V. Kratz, N. Trautmann, Separation of Plutonium and Neptunium Species by Capillary Electrophoresis−Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry and Application to Natural Groundwater Samples, Anal. Chem. 75 (2003) 6769–6774. https://doi.org/10.1021/ac0347213.

[26] C. Willberger, S. Amayri, V. Häußler, R. Scholze, T. Reich, Investigation of the Electrophoretic Mobility of the Actinides Th, U, Np, Pu, and Am in Different Oxidation States, Anal. Chem. 91 (2019) 11537–11543. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b00997.

[27] J.A. Day, J.A. Caruso, J.S. Becker, 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. 15 (2000) 1343–1348. https://doi.org/10.1039/b002617o.

[28] L. Vio, G. Crétier, F. Chartier, V. Geertsen, A. Gourgiotis, H. Isnard, J.-L. Rocca, Separation and analysis of lanthanides by isotachophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry, Talanta. 99 (2012) 586–593. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.06.041.

[29] Z. Malá, L. Křivánková, P. Gebauer, P. Boček, Contemporary sample stacking in CE: A sophisticated tool based on simple principles, Electrophoresis. 28 (2007) 243–253. https://doi.org/10.1002/elps.200600397.

[30] K. Isoo, S. Terabe, Analysis of Metal Ions by Sweeping via Dynamic Complexation and Cation-Selective Exhaustive Injection in Capillary Electrophoresis, Anal. Chem. 75 (2003) 6789–6798. https://doi.org/10.1021/ac034677r.

[31] S. Topin, J. Aupiais, P. Moisy, Direct determination of plutonium(V) and neptunium(V) complexation by carbonate ligand with CE-ICP-sector field MS, Electrophoresis. 30 (2009) 1747–1755. https://doi.org/10.1002/elps.200800656.

[32] C. Willberger, D. Leichtfuß, S. Amayri, T. Reich, Determination of the Stability Constants of the Acetate Complexes of the Actinides Am(III), Th(IV), Np(V), and U(VI) Using Capillary Electrophoresis-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Inorg. Chem. 58 (2019) 4851–4858. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03407.

[33] R. Kuhn, S. Hoffstetter-Kuhn, Capillary Electrophoresis: Principles and Practice, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1993.

[34] V. Hruška, M. Jaroš, B. Gaš, Simul 5 – Free dynamic simulator of electrophoresis, Electrophoresis. 27 (2006) 984–991. https://doi.org/10.1002/elps.200500756.

[35] B. Martelat, H. Isnard, L. Vio, E. Dupuis, T. Cornet, A. Nonell, F. Chartier, Precise U and Pu Isotope Ratio Measurements in Nuclear Samples by Hyphenating Capillary Electrophoresis and MC-ICPMS, Anal. Chem. 90 (2018) 8622–8628. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b01884.

[36] F. Guéguen, H. Isnard, A. Nonell, L. Vio, T. Vercouter, 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. 30 (2015) 443–452. https://doi.org/10.1039/C4JA00361F.

[37] Z. Varga, K. Mayer, C.E. Bonamici, A. Hubert, I. Hutcheon, W. Kinman, M. Kristo, F. Pointurier, K. Spencer, F. Stanley, R. Steiner, L. Tandon, R. Williams, Validation of reference materials for uranium radiochronometry in the frame of nuclear forensic investigations, Appl. Radiat. Isot. 102 (2015) 81–86. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.05.005.

[38] K.C. Treinen, W.S. Kinman, Y. Chen, L. Zhu, A.M.R. Cardon, R.E. Steiner, T.M. Kayzar-Boggs, R.W. Williams, Y.-G. Zhao, US-DOE and CIAE international cooperation in age-dating uranium standards, J. Radioanal. Nucl. Chem. 314 (2017) 2469–2474. https://doi.org/10.1007/s10967-017-5593-3.

[39] D.L. Hoffmann, J. Prytulak, D.A. Richards, T. Elliott, C.D. Coath, P.L. Smart, D. Scholz, Procedures for accurate U and Th isotope measurements by high precision MC-ICPMS, Int. J. Mass Spectrom. 264 (2007) 97–109. https://doi.org/10.1016/j.ijms.2007.03.020.

[40] J. Fietzke, V. Liebetrau, D. Günther, K. Gürs, K. Hametner, K. Zumholz, T.H. Hansteen, 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. 23 (2008) 955. https://doi.org/10.1039/b717706b.

[41] A. Gourgiotis, S. Bérail, P. Louvat, H. Isnard, J. Moureau, A. Nonell, G. Manhès, J.-L. Birck, J. Gaillardet, C. Pécheyran, F. Chartier, O.F.X. Donard, Method for isotope ratio drift correction by internal amplifier signal synchronization in MC-ICPMS transient signals, J Anal Spectrom. 29 (2014) 1607–1617. https://doi.org/10.1039/C4JA00118D.

[42] H. Bateman, The solution of a system of differential equations occurring in the theory of radioactive transformations, Proc. Camb. Philos. Soc. 15 (1910) 423–427.

[43] V. Hruška, B. Gaš, Kohlrausch regulating function and other conservation laws in electrophoresis, Electrophoresis. 28 (2007) 3–14. https://doi.org/10.1002/elps.200600513.

[44] J. Kragten, Calculating Standard Deviations and Confidence Intervals with a Universally Applicable Spreadsheet Technique, Analyst. 119 (1994) 2161–2165. https://doi.org/10.1039/an9941902161

[45] F. Taylor, M. Higginson, O. Marsden, J. Schwantes, State of practice and emerging application of analytical techniques of nuclear forensic analysis: highlights from the 5th Collaborative Materials Exercise of the Nuclear Forensics International Technical Working Group (ITWG), J. Radioanal. Nucl. Chem. (2019). https://doi.org/10.1007/s10967-019-06950-7.

F. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, une méthode de datation d'un matériau nucléaire utilisant le radiochronomètre ^{234}U-^{230}Th a été développée. En particulier, une méthode de séparation de l'uranium et du thorium par CE, en utilisant des électrolytes d'HMBA, a été mise au point. Une méthode de préconcentration par complexation a également été développée, en s'appuyant sur des données issues de la simulation par le logiciel Simul5, et sur les données acquises pour des électrolytes d'HMBA au chapitre 2. Cette méthode de préconcentration a permis la focalisation du Th(IV) à l'interface entre une zone complexante et non-complexante, et l'augmentation du signal relatif au Th(IV) dans les échantillons d'intérêt. Cette méthode de focalisation est généralisable pour tous les éléments ayant une mobilité passant d'une valeur positive à une valeur négative, en utilisant des électrolytes composés de monoacides carboxyliques. Ces méthodes de séparation et de préconcentration ont été employées pour la détermination de l'âge d'un échantillon d'uranium hautement enrichi par couplage en CE-MC-ICP-MS. Les âges-modèles obtenus par couplage CE-MC-ICP-MS sont comparables à ceux obtenus par des protocoles hors-ligne de séparation, et indiquent une dernière purification en 1965 avec des incertitudes de l'ordre de la centaine de jours. La méthode de CE-MC-ICP-MS pourra être appliquée au développement de microsystèmes séparatifs couplés en ligne à un ICP-MS multicollecteur, et intégrables en boîte à gants. Enfin, la méthode de datation mise au point dans ce chapitre pourra être appliquée à d'autres radiochronomètres d'intérêt dans le domaine de la criminalistique nucléaire, tels que ^{238}Pu-^{234}U, ^{239}Pu-^{235}U, ^{240}Pu-^{236}U, ^{241}Pu-^{241}Am et ^{242}Pu-^{238}U qui sont des radiochronomètres utilisés pour la datation d'échantillons de plutonium.

Références du chapitre

[1] Kristo M. J. *et al.*, The application of radiochronometry during the 4th collaborative materials exercise of the nuclear forensics international technical working group (ITWG), *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **315**(2), 425–434 (2018).

[2] Keegan E. *et al.*, Nuclear Forensics: Scientific Analysis Supporting Law Enforcement and Nuclear Security Investigations, *Analytical Chemistry*, **88**(3), 1496–1505 (2016).

[3] Aggarwal S., Nuclear forensics: what, why and how?, *Current Science*, **110**(5) (2016).

[4] Varga Z. *et al.*, Measurement of production date (age) of nanogram amount of uranium, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, (2019).doi:10.1007/s10967-019-06705-4

[5] Stanley F. E., A beginner's guide to uranium chronometry in nuclear forensics and safeguards, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **27**(11), 1821–1830 (2012).

[6] Williams R. W., Gaffney A. M., 230Th-234U model ages of some uranium standard reference materials, *Proceedings in Radiochemistry*, **1**, 31–35 (2011).

[7] *Table of radionuclides. Vol. 3: A=3 to 244*, (BIPM, 2006).

[8] Chartier F. *et al.*, Analyses isotopiques par spectrométrie de masse - Méthodes et applications, *Techniques de l'ingénieur*, **P 3740 V2** (2014).

[9] Varga Z., Surányi G., Production date determination of uranium-oxide materials by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, **599**(1), 16–23 (2007).

[10] Aggarwal S. K., A review on the mass spectrometric analysis of thorium, *Radiochimica Acta*, **104**(7) (2016).

[11] Martelat B., 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, *Thèse de l'université Pierre et Marie Curie*, (2017).

[12] Martelat B. *et al.*, Precise U and Pu Isotope Ratio Measurements in Nuclear Samples by Hyphenating Capillary Electrophoresis and MC-ICPMS, *Analytical Chemistry*, **90**(14), 8622–8628 (2018).

[13] Malá Z. *et al.*, Contemporary sample stacking in CE: A sophisticated tool based on simple principles, *Electrophoresis*, **28**(1–2), 243–253 (2007).

[14] Šlampová A. *et al.*, Contemporary sample stacking in analytical electrophoresis: CE and CEC, *Electrophoresis*, **34**(1), 3–18 (2013).

[15] Burgi D. S., Chien R. L., Optimization in sample stacking for high-performance capillary electrophoresis, *Analytical Chemistry*, **63**(18), 2042–2047 (1991).

[16] Hruška V., Gaš B., Kohlrausch regulating function and other conservation laws in electrophoresis, *Electrophoresis*, **28**(1–2), 3–14 (2007).

[17] Kohlrausch F., Ueber Concentrations-Verschiebungen durch Electrolyse im Inneren von Lösungen und Lösungsgemischen, *Annalen der Physik und Chemie*, **62**(12), 209–239 (1897).

[18] Isoo K., Terabe S., Analysis of Metal Ions by Sweeping via Dynamic Complexation and Cation-Selective Exhaustive Injection in Capillary Electrophoresis, *Analytical Chemistry*, **75**(24), 6789–6798 (2003).

[19] Isoo K., Terabe S., Sweeping via Dynamic Complexation with Cyclohexane-1,2-diaminetetraacetic Acid for Trace Metal Analysis in Capillary Electrophoresis, *Chromatographia*, **61**(1–2), 49–53 (2005).

[20] Quirino J. P., Terabe S., Sample stacking of cationic and anionic analytes in capillary electrophoresis, *Journal of Chromatography A*, **902**(1), 119–135 (2000).

[21] Aranas A. T. *et al.*, Sweeping and new on-line sample preconcentration techniques in capillary electrophoresis, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **394**(1), 175–185 (2009).

[22] Hruška V. *et al.*, Simul 5 – Free dynamic simulator of electrophoresis, *Electrophoresis*, **27**(5–6), 984–991 (2006).

[23] Dupuis E. *et al*, Hyphenation of capillary electrophoresis with MC-ICP-MS - A novel tool for uranium age dating, *Talanta*, **219**, Article n°121345 (2020)

Page volontairement blanche

Conclusion

La détermination de la composition isotopique des échantillons de combustible nucléaire usé actuellement mis en œuvre au laboratoire comporte deux étapes de chromatographie avec récupération des fractions, suivies d'une mesure par spectrométrie de masse à source plasma et à multi-collection (MC-ICP-MS) ou par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS)[1]. Une étude réalisée précédemment au laboratoire a permis de remplacer l'étape de séparation de l'uranium, du plutonium et d'une fraction de produits de fission non séparés, réalisée par chromatographie, par un couplage entre l'électrophorèse capillaire (CE) et l'MC-ICP-MS permettant l'obtention des rapports isotopiques de l'uranium, et du plutonium, tandis que les produits de fission étaient à nouveau non séparés[2-3]. Ce couplage CE-MC-ICP-MS avait permis l'obtention des rapports isotopiques avec seulement quelques nanogrammes d'uranium, et quelques centaines de picogrammes de plutonium[3]. Les volumes d'effluents étaient quant à eux de l'ordre de grandeur de la dizaine de microlitres[3]. L'objectif de cette thèse était de développer une alternative au protocole hors-ligne de séparation en deux étapes, tout en conservant les quantités d'échantillons et les volumes d'effluents de l'ordre du nanogramme pour l'uranium et de la dizaine de microlitre, respectivement, obtenus avec le précédent couplage CE-MC-ICP-MS. Cette alternative devait également permettre la réunion des deux étapes du protocole hors-ligne en une seule, afin de permettre la mesure isotopique de Nd, Sm, Eu, Gd, U, Pu, Am et Cm avec un unique électrolyte de séparation. Ces objectifs ont été remplis en utilisant un couplage CE-MC-ICP-MS.

Des électrolytes contenant des acides alphahydroxycarboxyliques (α-HCA - HIBA et HMBA) ont été utilisés dans cette thèse, du fait de leur capacité à séparer les lanthanides entre eux, comme l'a montré l'étude bibliographique présentée au chapitre 1. Nous avons montré au chapitre 2 que ces électrolytes permettaient la séparation de l'ensemble des lanthanides entre eux, de l'uranium et du thorium. Il a également été confirmé que l'HMBA possédait une meilleure résolution pour les lanthanides légers. Les séparations avec ces électrolytes ont été caractérisées par la détermination de la mobilité électrophorétique des analytes sur de larges gammes de concentration en HIBA et en HMBA, entre 5 et 500 $mmol.L^{-1}$. Cette détermination a été accompagnée du développement d'un marqueur neutre - le Ga(NOTA) - pour la mesure de la mobilité électroosmotique directement par ICP-MS. L'utilisation du marqueur neutre en tant que marqueur de la mobilité électroosmotique lors de couplages de l'électrophorèse capillaire à des techniques spectrométriques de mesure a fait l'objet d'un brevet. L'analyse des mobilités électrophorétiques et la détermination des résolutions ont permis le choix de concentrations adaptées à la détermination des rapports isotopiques par MC-ICP-MS, à savoir 120 $mmol.L^{-1}$ et à pH 3 pour l'HMBA, et 170 $mmol.L^{-1}$ et à pH 3 pour l'HIBA.

Ces expériences ont été poursuivies avec le couplage de la CE à un Q-ICP-MS nucléarisé pour appliquer les séparations développées à des échantillons contenant du plutonium et des actinides mineurs. La co-existence de plusieurs états d'oxydation pour le plutonium est problématique du fait de la présence d'interférences isobariques entre le Pu(III) et l'Am(III) par exemple. Une étude poussée de cycles d'oxydation du plutonium par l'acide perchlorique a été réalisée afin d'obtenir le plutonium aux états d'oxydation +V ou +VI qui permettent de se départir des interférences isobariques entre Am et Pu mais également entre Pu et U. Le marqueur neutre développé a été employé afin de mesurer la mobilité électrophorétique du Pu, de l'Am, du Cm et du Np dans des échantillons de combustible MOX usé. La gamme de concentrations étudiée était une nouvelle fois large (de 5 à 500 $mmol.L^{-1}$). Cette étude a mis en évidence une similarité entre le comportement du Pu supposé à l'état +VI d'après la littérature[3] et du Np(V) sur de larges gammes de concentration. Une tendance à la réduction du plutonium a également été observée, avec l'apparition du Pu(III) au cours du temps après la reprise de l'échantillon. Ces deux observations ont conduit à une nouvelle interprétation de l'ordre de migration, et à un changement de l'attribution du pic de plutonium oxydé de Pu(VI) à Pu(V). Cette étude a également confirmé le choix de l'HMBA à 120 $mmol.L^{-1}$ et à pH 3 comme électrolyte de séparation à appliquer pour les couplages MC-ICP-MS. L'HMBA a été choisi préférentiellement à l'HIBA pour cette application du fait d'une meilleure résolution entre Am et Cm et d'une meilleure tolérance à la présence de Pu(III), tout en permettant à l'europium et au gadolinium d'être séparés.

L'électrolyte d'HMBA à 120 $mmol.L^{-1}$ et à pH 3 a ensuite été appliqué à la séparation en couplage CE-MC-ICP-MS des éléments d'un échantillon de combustible MOX usé. L'objectif de ces expériences était de démontrer la faisabilité de mesures isotopiques de haute précision par le couplage de la CE à un MC-ICP-MS nucléarisé. L'utilisation du montage avec une chambre à double entrée, similaire à celui utilisé dans de précédents travaux, a permis l'injection de standards au cours de la séparation par CE, en application de la méthode IISSB. Ces standards ont permis de corriger les rapports isotopiques mesurés du biais de masse inhérent à la technique. Les rapports isotopiques ont été déterminés par la méthode de la pente de la régression linéaire (LRS) sur des signaux transitoires, que ce soit pour les pics de standard ou d'échantillon. L'ensemble des analytes choisis (Nd, Sm, Eu, Gd, U, Pu, Am, Cm) ne pouvant être mesurés simultanément en une unique séparation, deux séparations dans des conditions identiques ont été réalisées, une pour les actinides et l'autre pour les lanthanides. Pour chaque séparation, plusieurs configurations de détecteurs différentes pour l'MC-ICP-MS ont été utilisées, avec des changements entre ces configurations au cours même de la séparation. Des rapports isotopiques ont pu être déterminés pour tous les analytes, à l'exception de l'U pour lequel des effets de mémoire empêchaient une mesure précise. Pour certains éléments peu abondants tels que l'Eu, le Gd et le Cm, certains rapports n'ont pas pu être mesurés du fait d'un

manque de signal sur les isotopes d'abondance mineure. Les résultats obtenus pour les autres rapports (Pu, Am, Nd, Sm et certains rapports de l'Eu, du Gd et du Cm) ont été comparés à ceux obtenus en 2015, et recalculés à la date de mesure, obtenus par utilisation du protocole hors-ligne en deux étapes de chromatographie liquide suivies d'une récupération de fractions et d'une mesure par TIMS ou MC-ICP-MS. Les résultats sont en accord entre les deux méthodes, avec des écarts-relatifs de l'ordre du pour mille en moyenne. Les fidélités obtenues avec le protocole de CE-MC-ICP-MS sont également de l'ordre du pour mille en moyenne. Tous ces constats permettent de démontrer la faisabilité de mesures isotopiques de haute précision par couplage CE-MC-ICP-MS pour la détermination de la composition isotopique d'un échantillon de combustible nucléaire usé. Des expériences complémentaires seront réalisées pour déterminer la composition isotopique de l'ensemble des analytes d'intérêt avec le protocole en une étape développé dans cette thèse, avec des justesses et fidélités de l'ordre du pour mille.

Une autre application par couplage CE-MC-ICP-MS- a été développée. Un échantillon d'uranium hautement enrichi (à plus de 97% en ^{235}U) a été daté en utilisant le radiochronomètre ^{234}U/^{230}Th. La technique de la dilution isotopique a été utilisée pour déterminer la concentration en ^{230}Th, avec ajout d'un traceur de ^{232}Th à l'échantillon. Le mélange échantillon-traceur a été séparé par CE et analysé par MC-ICP-MS, en couplage. Une méthode de séparation utilisant l'HMBA a été employée, et une méthode de préconcentration a été développée pour obtenir un maximum de signal pour le ^{230}Th, dont la quantité injectée est de l'ordre de la centaine de femtogramme. Cette méthode de préconcentration a permis la focalisation du thorium et la détermination de l'âge du matériau avec des incertitudes de l'ordre du pour cent, similaires à celles obtenus par des protocoles plus classiques de chromatographie gravitationnelle et de mesure hors-ligne par MC-ICP-MS ou TIMS.

Les développements effectués dans cette thèse ont démontré que les couplages CE-MC-ICP-MS constituent une alternative aux séparations chromatographiques avec une mesure par MC-ICP-MS ou TIMS. Le protocole alternatif de couplage CE-MC-ICP-MS développé dans cette thèse permet ainsi la séparation des produits de fission (Cs, Ba, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd) entre eux, et des actinides et actinides mineurs (U, Pu, Am, Cm) entre eux, en une seule étape. La réalisation de deux séparations dans des conditions identiques en couplage CE-MC-ICP-MS permet ainsi la détermination des rapports isotopiques de tous les éléments précédemment cités avec des incertitudes de mesure comparables à celles obtenues avec le protocole hors-ligne. L'utilisation du protocole de CE-MC-ICP-MS entraîne de plus une réduction de la quantité d'échantillon du microgramme au nanogramme pour l'uranium, de la centaine de nanogramme à la centaine de picogramme pour Pu, Am, Cm, Ce, Nd, Sm, Eu et Gd, tout en réduisant les volumes d'effluents liquides de la centaine de millilitre à la centaine de microlitre. Ces

réductions sont majeures pour des enjeux environnementaux et économiques mais également pour des enjeux de radioprotection.

Perspectives

Le couplage de l'électrophorèse avec l'ICP-MS a été développé au long de cette thèse pour des applications centrées sur la séparation des lanthanides et des actinides dans des échantillons simulant le combustible nucléaire usé, ainsi que sur des solutions de dissolution de combustible nucléaire usé. Ces couplages ont également été appliqués à la datation d'un échantillon d'uranium enrichi en ^{235}U. Les informations acquises via les couplages CE-ICP-MS au cours de cette thèse sont nombreuses, et de nouvelles perspectives d'étude pourront être poursuivies selon plusieurs axes détaillés ci-dessous.

Le premier axe concerne l'étude des propriétés de complexation des éléments avec différents électrolytes. Le couplage CE-ICP-MS a permis de discriminer les actinides avec des électrolytes d'α-HCA selon leur(s) état(s) d'oxydation, à savoir +III, +IV, +V et +VI. Ces expériences pourraient être reproduites avec des électrolytes d'acide acétique, pour lesquels une similarité entre Pu(VI) et Np(V) avait été observée dans de précédents travaux[4-5]. La comparaison des tendances obtenues pour le Pu et le Np(V) permettra de déterminer l'état d'oxydation du plutonium présent dans le pic actuellement attribué à Pu(VI). Les couplages CE-ICP-MS peuvent être également être utilisées pour déterminer des constantes thermodynamiques de complexation[6–8]. La détermination des mobilités électrophorétiques des analytes à différents pH ou sur de larges gammes de concentration en agent complexant à pH fixe, et en contrôlant la force ionique, permettrait également de déterminer des constantes de stabilité des complexes d'actinides et d'acides carboxyliques.

Le second axe concerne l'application du couplage CE-ICP-MS à des éléments dont la composition isotopique et élémentaire doit être caractérisée dans les échantillons de combustible nucléaire usé. La connaissance des compositions isotopiques du Cs et du Sr par exemple sont requises et elles pourront faire l'objet d'un nouveau développement méthodologique. L'utilisation de la technique de dilution isotopique permettra de déterminer les concentrations des éléments dont l'isotopie a été mesurée dans cette thèse (Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, U, Pu, Am, Cm) avec des justesses et fidélités de l'ordre du pour mille, en utilisant un protocole de CE-MC-ICP-MS identique à celui développé dans cette thèse. L'emploi de traceurs isotopiques contenant plusieurs isotopes traceurs (par exemple un traceur ^{233}U, ^{244}Pu et ^{14X}Nd disponible au laboratoire) permettra également de déterminer les concentrations de plusieurs éléments en une seule séparation (U, Pu et Nd pour l'exemple ci-dessus).

Des applications similaires dans le domaine de la criminalistique nucléaire peuvent être développées, notamment pour des échantillons de plutonium, pour lesquels plusieurs radiochronomètres sont applicables (^{238}Pu-^{234}U, ^{239}Pu-^{235}U, ^{240}Pu-^{236}U, ^{241}Pu-^{241}Am, ^{242}Pu-^{238}U)[9-10]. La méthode de préconcentration par complexation et de focalisation du Th développée dans cette thèse avec des électrolytes d'HMBA pourrait également être appliquée

pour d'autres éléments ou avec d'autres électrolytes, pour obtenir davantage de signal pour des isotopes présents à l'état de traces lors de couplages CE-ICP-MS. La préconcentration ou la focalisation par complexation peuvent ainsi être appliquées à de nombreux types d'échantillons pour lesquels des analyses d'éléments ou d'isotopes à l'état de traces sont nécessaires, sous réserve de choisir un système d'électrolyte adapté. La méthode de préconcentration existante pourrait ainsi être adaptée, si nécessaire, pour augmenter le signal de l'U ou de l'Am si des études de datation d'échantillons de Pu par couplage CE-MC-ICP-MS.

Le dernier grand axe de développement de ces travaux de thèse concerne le développement de microsystèmes séparatifs directement couplés avec un MC-ICP-MS. Ces microsystèmes doivent être aisément intégrables en boîte à gants et automatisables afin par exemple d'analyser de nombreux échantillons aux différentes étapes d'un procédé de retraitement. Des travaux préliminaires ont été effectués pour développer des microsystèmes passifs, sans utiliser de vannes ni de robinets pour la gestion de l'écoulement des fluides. Les premiers résultats (non présentés ici) ont permis l'injection de 200 nL d'échantillon entre deux créneaux d'électrolytes, et ce sans aucune vanne ni robinet. Ce microsystème a été couplé à l'ICP-MS avec succès, en utilisant le nébuliseur MiraMist CE décrit dans cette thèse. Les verrous actuels à lever pour disposer d'un microsystème efficace sont la fabrication de canaux de dimensions inférieures à 50 µm de côté, et la réalisation d'interfaces sans volumes morts pour la liaison du microsystème avec le laboratoire. Enfin, l'intégration d'un nébuliseur directement sur le microsystème permettrait un couplage aisé entre celui-ci et l'ICP-MS. De tels microsystèmes analytiques s'inscrivent dans l'optique de réduction des quantités d'échantillons et des volumes d'effluents liquides des protocoles de mesure de la composition isotopique et élémentaire d'échantillons nucléaires.

Dans cette thèse, il a été montré que le couplage de l'électrophorèse capillaire à l'ICP-MS était un outil polyvalent, pour la réalisation de mesures isotopiques, pour la préconcentration d'éléments à l'état de traces, ou d'études de spéciation, dans le domaine du nucléaire. Cette polyvalence pourrait permettre l'application des couplages CE-ICP-MS à d'autres domaines comme la géochimie, ou l'analyse environnementale, et continuer le développement de méthodes analytiques nécessitant de faibles quantités d'échantillons, produisant de faibles volumes d'effluents et adaptables à l'utilisation en microsystèmes.

Références

[1] Chartier F. *et al.*, 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' journal of analytical chemistry*, **364**(4), 320–327 (1999).

[2] Martelat B., 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, *Thèse de l'université Pierre et Marie Curie*, (2017).

[3] Martelat B. *et al.*, Precise U and Pu Isotope Ratio Measurements in Nuclear Samples by Hyphenating Capillary Electrophoresis and MC-ICPMS, *Analytical Chemistry*, **90**(14), 8622–8628 (2018).

[4] Kuczewski B. *et al.*, Separation of Plutonium and Neptunium Species by Capillary Electrophoresis−Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry and Application to Natural Groundwater Samples, *Analytical Chemistry*, **75**(24), 6769–6774 (2003).

[5] Willberger C. *et al.*, Investigation of the Electrophoretic Mobility of the Actinides Th, U, Np, Pu, and Am in Different Oxidation States, *Analytical Chemistry*, **91**(18), 11537–11543 (2019).

[6] Alexandre J.-C. *et al.*, Determination of the stability constants of Pu(VI) carbonate complexes by capillary electrophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometer, *Radiochimica Acta*, **106**(10), 801–807 (2018).

[7] Topin S. *et al.*, Determination of the stability constants of nitrate complexes of Np(V) and Pu(V) using CE-ICP-MS, *Radiochimica Acta*, **98**(2) (2010).

[8] Petit J. *et al.*, Stability constants determination of successive metal complexes by hyphenated CE-ICPMS, *Electrophoresis*, **31**(2), 355–363 (2010).

[9] Sturm M. *et al.*, Evaluation of chronometers in plutonium age determination for nuclear forensics: What if the 'Pu/U clocks' do not match?, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **302**(1), 399–411 (2014).

[10] Rim J. H. *et al.*, Determination of origin and intended use of plutonium metal using nuclear forensic techniques, *Forensic Science International*, **273**, e1–e9 (2017).

Annexes

A. Annexe 1

Tableau 15 - Valeurs des mobilités électrophorétiques obtenues au chapitre 2 avec HIBA (en 10^{-5} cm².V^{-1}.s^{-1}) ; les incertitudes sont estimées à plus ou moins deux fois l'écart-type sur trois mesures

HIBA (mmol.L^{-1}) \ Analyte	La(III)	Ce(III)	Pr(III)	Nd(III)	Sm(III)	Eu(III)	Gd(III)	Tb(III)	Dy(III)	Ho(III)	Er(III)	Tm(III)	Yb(III)	Lu(III)	Th(IV)	U(VI)
5	58,06 ± 1,81	55,84 ± 3,33	54,41 ± 5,08	52,98 ± 5,20	48,68 ± 3,8	46,65 ± 3,27	45,66 ± 3,07	42,45 ± 2,35	40,31 ± 2,12	38,84 ± 1,90	37,16 ± 1,71	35,52 ± 1,53	33,67 ± 1,40	32,60 ± 1,42	15,99 ± 3,03	26,38 ± 0,72
20	43,93 ± 0,82	40,49 ± 0,77	38,31 ± 0,83	36,93 ± 0,80	32,72 ± 0,63	30,60 ± 0,64	29,37 ± 0,62	26,25 ± 0,56	24,06 ± 0,55	22,50 ± 0,51	20,85 ± 0,55	19,18 ± 0,56	17,53 ± 0,47	16,39 ± 0,41	10,14 ± 0,19	17,96 ± 0,42
50	35,30 ± 0,12	31,85 ± 0,13	29,79 ± 0,22	28,41 ± 0,15	24,07 ± 0,26	22,00 ± 0,25	20,69 ± 0,26	17,76 ± 0,23	15,69 ± 0,29	14,17 ± 0,30	12,52 ± 0,26	10,94 ± 0,30	9,40 ± 0,29	8,18 ± 0,25	4,40 ± 0,21	11,91 ± 0,13
100	27,00 ± 0,13	23,85 ± 0,07	22,01 ± 0,11	20,72 ± 0,03	16,57 ± 0,06	14,55 ± 0,09	13,22 ± 0,06	10,53 ± 0,09	8,60 ± 0,11	7,09 ± 0,10	5,52 ± 0,11	4,04 ± 0,03	2,68 ± 0,08	1,49 ± 0,06	0,24 ± 0,05	5,25 ± 0,03
200	19,36 ± 0,30	16,67 ± 0,14	15,13 ± 0,15	13,93 ± 0,07	9,91 ± 0,12	7,99 ± 0,07	6,68 ± 0,11	4,20 ± 0,09	2,45 ± 0,05	1,10 ± 0,11	-0,20 ± 0,14	-1,49 ± 0,09	-2,56 ± 0,11	-3,53 ± 0,07	-3,11 ± 0,12	-1,43 ± 0,15
350	14,08 ± 0,37	11,40 ± 0,22	10,05 ± 0,22	8,92 ± 0,20	5,08 ± 0,12	3,32 ± 0,20	2,07 ± 0,20	0,01 ± 0,10	-1,51 ± 0,14	-2,66 ± 0,07	-3,73 ± 0,08	-4,60 ± 0,06	-5,36 ± 0,17	-6,07 ± 0,01	-4,61 ± 0,08	-3,85 ± 0,07
500	10,09 ± 0,65	7,78 ± 1,25	6,97 ± 0,13	5,89 ± 0,08	2,31 ± 0,08	0,66 ± 0,08	-0,36 ± 0,32	-2,19 ± 0,15	-3,34 ± 0,11	-4,27 ± 0,18	-5,08 ± 0,16	-5,76 ± 0,14	-6,32 ± 0,16	-6,81 ± 0,19	-5,34 ± 0,15	-4,50 ± 0,18

Tableau 16 - Valeurs des mobilités électrophorétiques obtenues au chapitre 2 avec HMBA (en 10^{-5} cm².V^{-1}.s^{-1}) ; les incertitudes sont estimées à plus ou moins deux fois l'écart-type sur trois mesures

Analyte / HMBA (mmol.L^{-1})	La(III)	Ce(III)	Pr(III)	Nd(III)	Sm(III)	Eu(III)	Gd(III)	Tb(III)	Dy(III)	Ho(III)	Er(III)	Tm(III)	Yb(III)	Lu(III)	Th(IV)	U(VI)
5	55,47 ± 1,59	53,68 ± 1,80	52,75 ± 1,88	51,32 ± 0,30	45,64 ± 1,55	42,93 ± 2,62	41,49 ± 2,87	38,72 ± 2,98	36,71 ± 2,88	35,58 ± 2,88	34,17 ± 2,87	32,92 ± 2,75	31,47 ± 2,80	30,63 ± 2,60	14,04 ± 4,13	22,83 ± 1,48
20	42,56 ± 0.96	39,50 ± 1,00	37,43 ± 0,95	35,62 ± 0,91	28,90 ± 0,88	26,28 ± 0,81	24,99 ± 0,71	22,47 ± 0,63	20,83 ± 0,71	19,80 ± 0,67	18,62 ± 0,64	17,54 ± 0,63	16,39 ± 0,61	15,63 ± 0,65	12,28 ± 0,39	14,65 ± 0,46
50	32,26 ± 0,31	29,28 ± 0,25	27,09 ± 0,17	25,25 ± 0,20	18,96 ± 0,10	16,85 ± 0,09	15,88 ± 0,10	13,83 ± 0,06	12,44 ± 0,04	11,52 ± 0,07	10,43 ± 0,09	9,38 ± 0,06	8,39 ± 0,06	7,69 ± 0,05	6,31 ± 0,43	8,22 ± 0,10
100	25,58 ± 0,20	22,59 ± 0,20	20,50 ± 0,25	18,62 ± 0,23	12,81 ± 0,28	11,09 ± 0,17	10,32 ± 0,33	8,42 ± 0,26	7,18 ± 0,25	6,24 ± 0,29	5,21 ± 0,26	4,21 ± 0,29	3,36 ± 0,28	2,69 ± 0,33	3,43 ± 0,37	3,09 ± 0,43
200	18,76 ± 0,39	16,14 ± 0,34	14,12 ± 0,36	12,19 ± 0,35	7,02 ± 0,29	5,62 ± 0,28	4,91 ± 0,28	3,26 ± 0,27	2,15 ± 0,30	1,29 ± 0,25	0,41 ± 0,19	-0,45 ± 0,22	-1,13 ± 0,18	-1,66 ± 0,17	0,58 ± 0,12	-2,07 ± 0,17
350	13,88 ± 0,15	11,27 ± 0,16	9,32 ± 0,05	7,33 ± 0,06	2,87 ± 0,11	1,73 ± 0,04	1,15 ± 0,06	-0,16 ± 0,08	-1,17 ± 0,05	-1,90 ± 0,06	-2,60 ± 0,05	-3,23 ± 0,08	-3,72 ± 0,07	-4,14 ± 0,04	-1,43 ± 0,07	-5,15 ± 0,10
500	11,04 ± 0,17	8,62 ± 0,20	6,65 ± 0,16	4,76 ± 0,11	0,80 ± 0,16	-0,04 ± 0,08	-0,65 ± 0,16	-1,88 ± 0,12	-2,63 ± 0,06	-3,23 ± 0,19	-3,82 ± 0,14	-4,33 ± 0,11	-4,69 ± 0,10	-5,02 ± 0,11	-2,42 ± 0,12	-6,23 ± 0,14

B. Annexe 2

Tableau 17- Valeurs des mobilités électrophorétiques obtenues au chapitre 3 avec HMBA (en 10^{-5} cm².V^{-1}.s^{-1})

Analyte / HMBA (mmol.L^{-1})	Pr(III)	Am(III)	Cm(III)	Np(V)	Pu(VI)	U(VI)	Pu(V)?
5	57,63	52,35	49,46	27,88	28,40	26,81	/
20	38,11	34,25	32,17	20,31	21,12	16,48	/
50	30,08	25,98	23,89	16,30	17,18	8,70	12,76
100	22,91	18,82	16,86	12,06	12,94	3,24	8,33
200	15,81	11,64	9,93	7,21	7,97	0,14	3,57
350	11,52	7,08	5,47	3,98	4,70	-4,86	/
500	8,31	4,20	2,79	2,02	2,75	-7,41	/

Tableau 18- Valeurs des mobilités électrophorétiques obtenues au chapitre 3 avec HIBA (en 10^{-5} cm².V^{-1}.s^{-1})

Analyte / HIBA (mmol.L^{-1})	Pr(III)	Am(III)	Cm(III)	Np(V)	Pu(VI)	U(VI)	Pu(V)?
5	56,14	53,71	52,70	31,19	32,19	30,88	/
20	39,55	36,39	35,47	21,94	22,91	20,57	/
50	28,38	25,58	24,76	16,88	17,34	11,25	16,43
100	21,55	18,82	17,92	12,40	12,88	4,94	/
200	15,80	13,03	12,08	8,03	8,55	0,30	/
350	11,10	8,43	7,40	4,45	5,05	-3,97	/
500	8,53	5,79	4,71	2,33	2,93	-6,91	/

C. Annexe 3

Tableau 19 - Valeurs du rapport d'analyse pour le néodyme du combustible MOX usé

Le rapport $^{144}Nd/^{145}Nd$ n'a pas été corrigé de la décroissance de ^{144}Ce - Date de mesure - Le 29/01/2015

	$^{142}Nd/^{145}Nd$	**$^{143}Nd/^{145}Nd$**	**$^{144}Nd/^{145}Nd$**	**$^{146}Nd/^{145}Nd$**	**$^{148}Nd/^{145}Nd$**	**$^{150}Nd/^{145}Nd$**
Rapport d'analyse (2015)	Non mesuré	1,3766 ± 0,0041	1,6215 ± 0,0049	1,0549 ± 0,0032	0,6199 ± 0,0019	0,3663 ± 0,0013
Rapport d'analyse corrigé de la décroissance (2019)	*Ibidem*	*Pas de correction*	*Pas de correction*	*Pas de correction*	*Pas de correction*	*Pas de correction*
Incertitude relative (%)	*Ibidem*	0,30	0,31	0,31	0,31	0,36

Tableau 20- Valeurs du rapport d'analyse pour le samarium du combustible MOX usé

Dates de mesure - Le 19/05/2015 ; Corrections appliquées au 03/07/2019

	$^{147}Sm/^{150}Sm$	**$^{148}Sm/^{150}Sm$**	**$^{149}Sm/^{150}Sm$**	**$^{151}Sm/^{150}Sm$**	**$^{152}Sm/^{150}Sm$**	**$^{154}Sm/^{150}Sm$**
Rapport d'analyse (2015)	0,6216 ± 0,0025	0,5846 ± 0,0023	0,0191 ± 0,0002	0,0980 ± 0,0005	0,4123 ± 0,0016	0,2056 ± 0,0008
Rapport d'analyse corrigé de la décroissance (2019)	*Teneur en ^{147}Pm nécessaire*	*Pas de correction*	*Pas de correction*	0,0951 ± 0,0005	*Pas de correction*	*Pas de correction*
Incertitude relative (%)	0,40	0,40	1,1	0,52	0,39	0,39

25

Tableau 21 - Valeurs du rapport d'analyse pour l'europium du combustible MOX usé

Dates de mesure - Le 27/05/2015 ; Corrections appliquées au 03/07/2019

30

	$^{151}Eu/^{153}Eu$	$^{152}Eu/^{153}Eu$	$^{154}Eu/^{153}Eu$	$^{155}Eu/^{153}Eu$
Rapport d'analyse (2015)	0,0062 ± 0,0002	0,00068 ± 0,00014	0,2383 ± 0,0010	0,0451 ± 0,0005
Rapport d'analyse corrigé de la décroissance (2019)	0,0122 ± 0,0004	0,00055 ± 0,00011	0,1712 ± 0,0007	0,0248 ± 0,0003
Incertitude relative (%)	3,2	21	0,42	1,1

Tableau 22 - Valeurs du rapport d'analyse pour le gadolinium du combustible MOX usé

Dates de mesure - Le 09/12/2014 ; Corrections appliquées au 03/07/2019

35

	$^{154}Gd/^{158}Gd$	$^{155}Gd/^{158}Gd$	$^{156}Gd/^{158}Gd$	$^{157}Gd/^{158}Gd$	$^{160}Gd/^{158}Gd$
Rapport d'analyse (2015)	0,5608 ± 0,0017	0,1613 ± 0,0008	3.421 ± 0,007	0,0107 ± 0,0011	0,0800 ± 0,0008
Rapport d'analyse corrigé de la décroissance (2019)	0,8703 ± 0,0026	0,2550 ± 0,0012	*Pas de correction*	*Pas de correction*	*Pas de correction*
Incertitude relative (%)	0,31	0,50	0,21	11	1,0

Tableau 23 - Valeurs du rapport d'analyse pour le plutonium et l'américium du combustible MOX usé

Dates de mesure - Le 12/03/2015 (Pu), le 21/01/2015 (Am) ; Corrections appliquées au 03/07/2019

	$^{238}Pu/^{239}Pu$	$^{240}Pu/^{239}Pu$	$^{241}Pu/^{239}Pu$	$^{242}Pu/^{239}Pu$	$^{242m}Am/^{241}Am$	$^{243}Am/^{241}Am$
Rapport d'analyse (2015)	0,1185 ± 0,0004	0,9084 ± 0,0018	0,4024 ± 0,0008	0,3543 ± 0,0007	0,01409 ± 0,00006	0,6961 ± 0,0024
Rapport d'analyse corrigé de la décroissance (2019)	0,1146 ± 0,0004	0,9152 ± 0,0018	0,3267 ± 0,0006	0,3543 ± 0,0007	0,00845 ± 0,00004	0,4269 ± 0,0015
Incertitude relative (%)	0,34	0,20	0,20	0,20	0,43	0,34

Tableau 24 - Valeurs du rapport d'analyse pour le curium du combustible MOX usé

Dates de mesure - Le 20/05/2015 ; Corrections appliquées au 03/07/2019

	$^{242}Cm/^{244}Cm$	$^{243}Cm/^{244}Cm$	$^{245}Cm/^{244}Cm$	$^{246}Cm/^{244}Cm$	$^{247}Cm/^{244}Cm$
Rapport d'analyse (2015)	0,000591 ± 0,000044	0,01275 ± 0,00004	0.1404 ± 0,0008	0,01125 ± 0,00006	0,000221 ± 0,000027
Rapport d'analyse corrigé de la décroissance (2019)	<0,000002	0,01352 ± 0,00004	0,1643 ± 0,0010	0,01316 ± 0,00007	0,000259 ± 0,000032
Incertitude relative (%)	7,5	0,31	0,57	0,53	12