

Analyse rapide de U et de Th dans des échantillons environnementaux par un couplage chromatographie liquide/ICP-MS

A. Habibi*, **B. Boulet***, **G. Cote****, **D. Larivière*****

* IRSN/PRP-ENV/STEME/LMRE (azza.habibi@irsn.fr)

** Chimie ParisTech, CNRS, UMR 7575, LECIME

***Laboratoire de radioécologie, Département de chimie, Université Laval

Introduction

Actuellement, la surveillance radiologique du territoire français repose sur des protocoles performants en termes de limite de détection, mais longs à mettre en œuvre. Les incidents/accidents nucléaires survenus ces dernières années ont rappelé la nécessité de disposer également de **méthodes rapides** pour l'identification et la quantification des émetteurs alpha et bêta en cas de crise. L'une des possibilités est le **couplage en ligne de la séparation radiochimique avec la mesure par ICP-MS**.

Contraintes

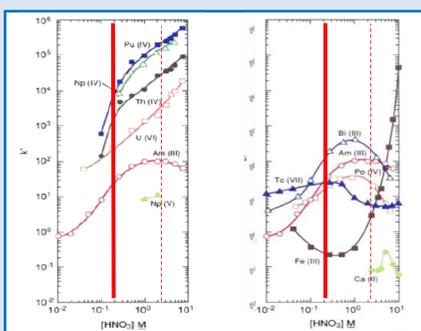
Méthodes rapides → minimum d'étapes et réutilisation de la résine (bilans matières de 100% et propriétés conservées)

Mesure par ICP-MS → éliminer les interférences massiques

Couplage C/ICP-MS → milieux d'élution en sortie de colonnes compatibles avec les milieux d'introduction recommandés pour l'ICP-MS (% acides < 10 % v/v, [sels] < 2%), absence d'effet matrice de la fraction d'élution

Parmi les résines testées, la résine TRU (Triskem®) a été sélectionnée car répondant au mieux aux contraintes

Optimisation du milieu de fixation de U(VI) et de Th(IV)



➤ **1^{ers} essais** : Fixation U et Th : HNO₃ 2,5M

Elution : • Th HCl 0,1-1M (k' les + favorables)

• U oxalate d'ammonium 0,1M

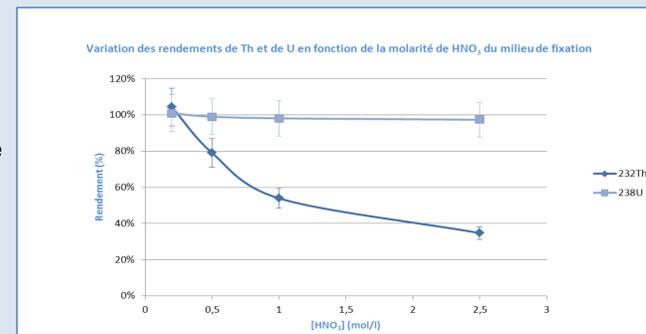
➔ Rendement global : Th < 40%, U ~ 100% pour échantillons d'eau de rivière

➤ **Influence des conditions de fixation sur le rendement Th ?**

Si $k'_{Th} < k'_{U}$ (HNO₃ 2,5M), son élution pourrait être facilitée

➔ Fixation HNO₃ 0,2M et élution HCl 0,8M : **rendement Th ~100%**

Remarque : Fe(III) (abondant dans les échantillons environnementaux) n'est pas fixé à HNO₃ 0,2M → la compétition entre Fe et U/Th est évitée

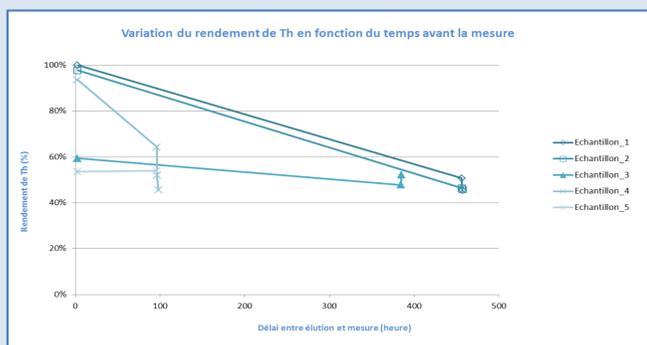


Comportement de Th au cours du temps

➤ Un phénomène aléatoire de « **perte de Th** » au cours du temps a été observé. Cela pourrait être expliqué par la précipitation de Th dans sa fraction d'élution.

➤ Un équilibre semble être atteint pour ~50% de rendement

➔ la mesure en ligne permettra de minimiser au maximum cette perte



Échantillons d'eau douce, séparation sur paillasse, fixation HNO₃ 0,2M, élution HCl 0,8M

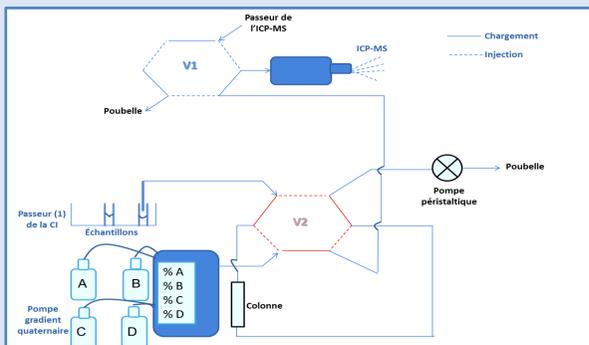
Protocole de séparation

- Conditionnement de la colonne (20ml de HNO₃ 0,2M)
- Chargement de l'échantillon (10 ml à 0,2M HNO₃ et 1M Al(NO₃)₃)
- Rinçage de la colonne (20ml de HNO₃ 0,2M)
- Conversion de la résine en chlorures (10ml de HCl 9M)
- Élution Th (25ml de HCl 0,8M)
- Élution U (10 ml d'oxalate d'ammonium 0,1M)

Couplage



ICP-MS : XSeries 2 (ThermoFischer), chromatographie liquide (Dionex)

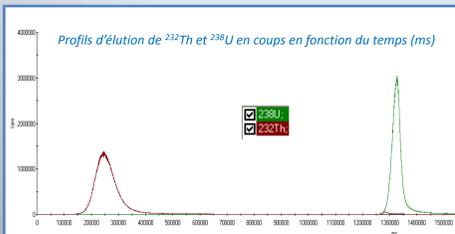


Positions des vannes

- Conditionnement (V1 : injection - V2 : injection)
- Echantillon (V1 : injection - V2 : chargement)
- Rinçage (V1 : injection - V2 : injection)
- Conversion de la résine (V1 injection - V2 : injection)
- Élution Th (V1 : chargement - V2 : injection)
- Élution U (V1 : chargement - V2 : injection)

Débit : 0,8 ml/min → **Séparation ~ 2 h**
(débit + volumes à optimiser)

Rendement et quantification



Méthode

- **Dilution isotopique** (traceurs : ²²⁹Th et ²³³U)
- Moyenne des points sur la durée d'élution

Présence du traceur dans l'échantillon post-accidentel ?

➤ Mesure **avant et après traçage** pour prendre en compte la teneur initiale dans l'échantillon de l'isotope utilisé comme traceur (utilisation des rapports isotopiques)

Conclusions et travaux futurs

- **Bons rendements** → Th : 90 ± 10 % (eaux douces), 80 ± 10 % (sédiments)
→ U : 100 ± 5 % (eaux douces + sédiments)
- **Méthode rapide** : Séparation + mesure : **2 heures** (au lieu de 4 jours initialement)
- **Sensibilité** / → LD \
- **Effet « perte de Th »** → éliminé avec le couplage

Pour application en routine : poursuivre l'optimisation du protocole et valider la méthode

Thèse en cours → **Étendre la méthode à d'autres radio-isotopes U, Th, Np, Pu, Am, Cm, Cs et Sr**

Remerciements À toute l'équipe du LMRE et en particulier R. GURRIARAN et N. CARIOU