

**UNIVERSITE PARIS XI – ORSAY  
U.F.R. DE SCIENCES**

---

**Quantification et spéciation du technétium  
dans des échantillons à l'échelle des faibles  
concentrations : Apports du couplage de  
l'électrophorèse capillaire / ICP-MS**

---

**THESE DE DOCTORAT**  
Spécialité : RADIOCHIMIE

*Présentée et soutenue publiquement par*

**Laëtitia Magdalèna KASPRZAK**

Le 13 juillet 2007

devant le jury ci-dessous :

Madame **BARCY** Geneviève, professeur, Université de Nice  
Monsieur **MOISY** Philippe, CEA  
Monsieur **MOSTAFAVI** Mehran, professeur, Université Paris XI  
Monsieur **VICHOT** Laurent, CEA  
Monsieur **SIMONI** Eric, professeur, Université de Paris XI  
Monsieur **FATTAHI** Massoud, Ecole des Mines de Nantes

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Président de jury  
Directeur de thèse



## Résumé

Etant donnés les très faibles niveaux en  $^{99}\text{Tc}$  (radioisotope artificiel de longue période) dans l'environnement ( $10^{-8}$  M à  $10^{-12}$  M), sa détermination nécessite sa concentration et sa séparation du reste de la matrice de l'échantillon avant la mesure. D'autre part, les études de sûreté nucléaire requièrent une maîtrise des propriétés oxydoréductrices et chimiques de cet isotope en vue de modéliser son comportement géochimique dans l'environnement. Pour satisfaire ces critères, une technique de mesure à la fois séparative et très sensible doit donc être employée.

La faisabilité de la mesure de  $^{99}\text{Tc}$  par le couplage de deux méthodes connues, l'Electrophorèse Capillaire (EC) avec Inductively Coupled Plasma –Mass Spectrometry (ICP-MS), a été démontrée. La droite d'étalonnage du technétium obtenue par le système EC/ICP-MS avec un nébuliseur PFA-50 a permis de déterminer une limite de détection de l'ordre de  $2.10^{-8}$  M.

Outre la détection et la mesure de  $^{99}\text{Tc}$ , le couplage EC/ICP-MS présente l'énorme avantage de s'affranchir des éléments interférents comme le molybdène et le ruthénium. En effet, grâce au temps de migration spécifique à chaque anion, il est possible d'isoler à la  $m/z = 99$  un signal qui est attribuable uniquement à  $^{99}\text{Tc}$ . Les résultats obtenus par cette méthode ont pu être comparés à une technique radiochimique classique, l'extraction de Tc(VII) par une résine TEVA suivie de la mesure par ICP-MS.

Dans le cadre du stockage en profondeur des déchets nucléaires, l'étude de la spéciation de Tc(VII) par EC/ICP-MS sur des sols argileux en conditions réductrices (ajout de sulfure de fer et atmosphère inerte) a montré que le technétium VII était complètement réduit par les suspensions sulfurées.

**MOTS CLEFS :** Technétium, environnement, spéciation, couplage électrophorèse capillaire/ Inductively Coupled Plasma –Mass Spectrometry (EC / ICP-MS).

## Quantification and speciation of technetium-99 in samples at low levels : contributions of capillary electrophoresis / ICP-MS system

Given the low levels of  $^{99}\text{Tc}$  (long half-lived artificial radionuclide) in the environment ( $10^{-8}$  M to  $10^{-12}$  M), its determination currently necessitates an enrichment and separation from the sample matrix prior to instrumental measurement. Therefore, nuclear safety monitoring requires the knowledge of the redox and chemical properties of this element in order to predict its behaviour and transfer in the environment. So, a separative and very sensitive measurement technique must thus be employed.

We have developed a new environmental measurement method applied to the quantification and speciation of  $^{99}\text{Tc}$  in sample at environmental concentrations. Indeed, we have combined a Capillary Electrophoresis (CE) with an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS). The limit of detection of  $^{99}\text{Tc}$  is about  $2.10^{-8}$  M by CE/ICP-MS system equipped with a PFA-50 nebuliser.

In addition to the detection and measurement of technetium, we can separate online  $^{99}\text{Tc(VII)}$  of its interfering radionuclides like molybdenum and ruthenium by CE/ICP-MS. Indeed, due to the different migration time of each anions, it's possible to determinate a signal at  $m/z= 99$  which is only given to  $^{99}\text{Tc}$ . Results obtained by this method have been compared to an usual radiochemical technique, extraction of Tc(VII) by a TEVA resin followed by ICP-MS measurement.

Within the framework of storage of spent fuel, studies on the speciation of Tc(VII) by CE / ICP-MS iron-sulphide soils in anoxic conditions have shown that technetium VII is reduced by sulphured suspensions.

**KEY WORDS :** Technetium, environment, speciation, capillary electrophoresis/Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (CE / ICP-MS) coupling system.



# ***REMERCIEMENTS***



*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Mesure de la Radioactivité de l'Environnement (LMRE) du Service de Traitement des Echantillons et de la Métrologie de l'Environnement (STEME) de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN) d'Orsay ainsi qu'au laboratoire de physique SUBatomique et des TEChnologies associées (SUBATECH) de l'École des Mines de Nantes (EMN).*

*Je souhaite tout d'abord remercier les chefs de laboratoires, Monsieur **GRAMBOW** pour SUBATECH et Monsieur **BOUISSET** pour l'IRSN, pour m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires. Je tiens également à remercier le directeur de SUBATECH, Monsieur Jacques **MARTINO**, pour sa disponibilité et ses conseils lors de mes passages à Nantes.*

*Je remercie Monsieur Massoud **FATTANI** pour avoir dirigé et pris la responsabilité de cette thèse et pour m'avoir laissée libre de mes actions et décisions tout au long de ce travail, ainsi que mes responsables IRSN, Michelle **AGARANDE**, Cédric **AUBERT** et Catherine **COSSONNET** pour leur apport scientifique tout au long de ces 3 années.*

*Je remercie également Monsieur le Professeur Eric **SIMONI** qui a accepté de présider le jury de thèse, ainsi qu'à Madame le Professeur **BARCI** et Monsieur **MOISY** qui m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur **MOSTAFAVI** ainsi que Monsieur **VICHOT** pour l'attention qu'ils ont bien voulu prêter à cette étude en participant au jury de thèse.*

*Je tiens aussi à remercier l'équipe du DASE/SRCE/LMSG du CEA BIII et plus particulièrement Nicolas **BAGLAN**, Arnaud **DELORME** et Chrystel **AMBARO** pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire en vue d'expérimentations pour les anions avec leur interface. Merci à eux pour l'avancée qu'ils m'ont permise dans mon sujet grâce à l'interface mise au point par Arnaud **DELORME**. Merci pour votre collaboration et votre aide si précieuse !*

*Merci à toute l'équipe du DEI/STEME/LETS de l'IRSN FAR et plus particulièrement à Denise **STAMMOSE** pour sa convivialité et son accueil chaleureux au sein de son laboratoire en vue de l'étude sur les échantillons d'eaux de Tchernobyl. Merci plus particulier à Christophe **ARDOIS** et Sylvain **LEMIUS** pour leur aide à l'acquisition des résultats.*

*J'adresse mes remerciements à tout le personnel du groupe RADIOCHIMIE de SUBATECH ainsi que du LMRÉ pour leur sympathie, leur convivialité et leur disponibilité qui ont facilité mon intégration au sein des deux laboratoires. Je remercierai plus particulièrement les techniciens ICP-MS de Nantes qui ont dû supporter mes délires de couplage (**Blanche, Valérie**) ainsi que Benoît **DELESTRE** pour m'avoir initiée à cette technique. Je n'oublie pas non plus le LMRÉ avec Cédric **LECORRE** qui a dû supporter mes planning de salle blanche! Merci à vous pour votre bonne humeur et votre gentillesse. Merci aussi à Céline **BAILLY** (et mes félicitations pour le bébé !) pour son aide et ses précieux conseils pour la vie au laboratoire et l'utilisation d'une boîte à gants.*

*Merci tout particulier à Monsieur **GUILLOUX** du service mécanique de SUBATECH pour son aide précieuse en vue de la construction de l'interface dans divers métaux, Merci pour sa patience et sa gentillesse lors des modifications de plans.*

*Je remercie énormément les autres thésards présents de 2003 à 2006 à SUBATECH (anciens et nouveaux) qui ont contribué à mon épanouissement personnel tout au long de ces trois années.*

*Petites notes personnelles pour Nathalie **MACE** et Tomo **SUZUKI** qui ont partagé le fameux bureau des visiteurs C114... Que de souvenirs... De rigolades...et de travail bien sur !*

*Nathalie... Alors notre laboratoire à la Réunion ? Ca avance ce projet ? Ou tu as tout laissé tomber ? Bon courage à toi aussi pour la suite ! Et n'oublie pas que le béton... c'est ta passion ! ☺*

*Tomo.. Que dire... Tout d'abord mes félicitations pour le magnifique petit Matéi... Ensuite... Je pense que je t'ai déjà tout dit en 3 ans... Merci pour tes conseils et ta positive attitude ! Merci pour tes soupes japonaises...Et merci d'avoir été là quand j'en avais besoin...Soeur de galère durant ces 3 ans mais sœur que j'aurai voulu avoir aussi... Toi-même tu sais ! ☺ Il n'y a qu'une seule chose à dire : Pourvu que ca dure ! Et courage à toi aussi pour la suite !*

*Merci à Esfānder **ALHAJJI** pour son soutien lors de notre dernière année... Je te l'avais dit que l'on y arriverait ! Merci pour ton écoute avec mes problèmes existentiels ! Et aussi félicitations à toi pour ta petite fille toute mignonne ! Et merci pour m'avoir fait découvrir la bentonite... Courage pour la suite ! Garde la positive attitude !*

*Merci à Nicolas **VONGSOUTHI** pour avoir égayé mon quotidien subatechien. Et je n'oublierai pas tes expressions typiques :« le cerveau vagabonde dans le cosmos », « ses pieds partent en galère »... Courage à toi pour cette dernière année. ASIAT power même si je n'en faisais pas réellement partie ! N'oublie jamais que la force est en toi comme quand tu fais du Chang Quan !*



Merci aussi à Xiaolan **LIU** pour ses conseils en électrophorèse capillaire et sa formation à la vie en Chine. D'ailleurs, tu m'y emmènes quand tu veux ! Courage à toi pour ta dernière année !

Merci à Frédéric **POINEAU** pour ses révélations sur le technétium !

Merci aussi à Mickaël **LEMERCIER** en thèse au LMRÉ pour m'avoir supportée lors de ma dernière année... Le bureau va retrouver tout son calme... Quelle joie pour toi !!! ☺ Courage pour ta dernière année... et n'oublie pas... la thèse ca se vit 24 sur 24 et 7 jours sur 7 ! toi-même tu sais.. Je sais « c'est bon » !

Courage à tous les autres thésards que j'ai eu le temps de croiser **Claire, John** à SUBATECH et aux autres que j'oublie.

Claire (LG), merci à toi pour ces moments passés en mode « pause » au laboratoire... pour nos délires de gueux... (eh oui j'ai osé ! ☺) et tout le reste !

Dans mes derniers remerciements et non les moindres, je tiens aussi à remercier ma famille pour son soutien tout au long de ces trois années et plus particulièrement mes parents **Richard** et **Marie-Madeleine**. Ca n'a pas été facile tous les jours. Mais vous avez toujours été là. Il n'y a qu'une flamme qui brulera toujours dans mon cœur, c'est votre image que j'associerai à jamais à mes racines du 62. Bonne retraite à vous... et préparez le barbecue pour l'été prochain sur notre terrasse !!!! ☺ Merci aussi à mon frère **Jean-Philippe** qui a essayé de me suivre parfois dans mes divagations scientifiques sur le technétium... Tchernobyl... on la monte quand notre entreprise ? ☺

Petite note spéciale dans mes remerciements pour deux artistes qui m'ont permis de m'évader parfois et qui m'ont fait connaître depuis fin 2002 des gens formidables qui constituent ZÈ FRESH CREW... De Nantes à Paris en passant par Nice, Berck, Lille ou encore Montréal. Merci à vous pour cette belle aventure que je vis et qui je l'espère durera le plus longtemps possible. Merci donc à **GAGE** ainsi que **CORNEILLE**, ces deux compères de toujours. Merci pour vos shows, votre musique, votre gentillesse et votre disponibilité. Merci tout simplement pour ce que vous m'apportez juste en écoutant vos CDS. Des moments inoubliables gravés à jamais... J'emporte pour la vie... vos sons au cœur...

Merci aussi à mes amies/amis qui se reconnaîtront et qui ont du aussi me supporter parfois dès que l'on dérivait sur le sujet « travail ». Merci pour votre écoute et vos conseils précieux. Pensées plus particulières à mes amies depuis des lustres, **Nadège** et **Séverine**.

*Nadège... Ca remonte à loin n'est ce pas ? Dis donc où sont passés nos 12/13 ans !!!!??? et merci à Madame **Raviart**, professeur de Sciences Physiques au lycée, pour l'envie qu'elle m'a donnée de continuer dans les Sciences... OK?*

*Séverine... Tu as choisi l'exil au pays du pudding, des gâteaux en gelée... Mais on ne t'oublie pas pour autant ! Et je re-débarquerai bientôt au pays d'Harry Potter ! ☺*

*Merci à tous ceux et toutes celles que j'oublie et qui ont contribué de près ou de loin à cette aventure.*

*Je dédie ce travail à mes grands parents et plus particulièrement à mon défunt grand père. Merci à vous pour cette richesse de cœur que vous m'apportez. Eh oui papi, sans toi la mine aurait été sans lumières et ta petite fille tient à te montrer sa fierté.*

**RIP Papi**



**Laëtitia Magdalena KASPRZAK**

*« Science sans conscience n'est que ruine de l'âme » (Rabelais, 1532)*



# TABLE DES MATIERES

|                        |   |
|------------------------|---|
| INTRODUCTION . . . . . | 1 |
|------------------------|---|

## **CHAPITRE I: CHIMIE DU TECHNETIUM, TECHNETIUM DANS L'ENVIRONNEMENT ET TECHNIQUES D'ANALYSE.....7**

|  |    |
|--|----|
| I-1. LE TECHNETIUM . . . . .   | 9  |
| I-1-1. Découverte . . . . .  | 9  |
| I-1-2. Isotopes . . . . .  | 9  |
| I-1-3. Origines . . . . .  | 10 |
| I-1-4. Utilisation médicale et industrielle . . . . .                      | 12 |
| I-1-5. Chimie du technétium . . . . .                                      | 13 |
| I-1-6. Toxicité . . . . .  | 20 |
| I-2. ANALOGUES CHIMIQUES DU TECHNETIUM . . . . .                           | 21 |
| I-2-1. Le rhénium . . . . .  | 21 |
| I-2-2. Le molybdène . . . . .  | 22 |
| I-2-3. Le ruthénium . . . . .  | 26 |
| I-3. TECHNETIUM DANS L'ENVIRONNEMENT . . . . .                             | 29 |
| I-3-1. Sources de la présence de technétium dans l'environnement . . . . . | 29 |
| I-3-2. Technétium dans les eaux . . . . .                                  | 30 |
| I-3-3. Technétium dans les sols . . . . .                                  | 34 |
| I-4. TECHNIQUES D'ANALYSE APPLICABLES AU TECHNETIUM . . . . .              | 39 |
| I-4-1. Scintillation liquide bêta . . . . .                                | 39 |
| I-4-2. Mesure par ICP-MS . . . . .   | 40 |
| I-4-3. Mesure par Electrophorèse Capillaire . . . . .                      | 43 |
| I-4-4. Mesure par couplage EC/ICP-MS . . . . .                             | 46 |

## **CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODOLOGIES DEVELOPPEES.....53**

|  |    |
|--|----|
| II-1. ELECTROPHORESE CAPILLAIRE (EC) EQUIPEE D'UN DETECTEUR UV VISIBLE . . . . . | 55 |
| II-1-1. Principe . . . . .   | 55 |
| II-1-2. Instrumentation . . . . .  | 57 |
| II-1-3. Méthodologie . . . . .   | 59 |
| II-2. SPECTROMETRE DE MASSE A COUPLAGE PLASMA INDUCTIF (ICP-MS) . . . . .        | 61 |
| II-2-1. Principe de fonctionnement . . . . .                                     | 62 |
| II-2-2. Le système d'introduction de l'échantillon . . . . .                     | 63 |
| II-2-3. La torche à plasma . . . . .   | 64 |
| II-2-4. L'interface de l'ICP-MS . . . . .  | 64 |
| II-2-5. Les lentilles . . . . .  | 64 |
| II-2-6. Le système d'analyse . . . . .   | 64 |
| II-2-7. Le détecteur . . . . .   | 65 |
| II-2-8. Modes d'acquisition des données . . . . .                                | 66 |
| II-2-9. Réglage de l'appareil et critères de performance . . . . .               | 66 |
| II-3. SCINTILLATION LIQUIDE BETA . . . . .                                       | 67 |
| II-3-1. Principe . . . . .   | 67 |
| II-3-2. Instrumentation . . . . .  | 68 |
| II-3-3. Mise en œuvre et résultats . . . . .                                     | 69 |
| II-4. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE . . . . .   | 69 |
| II-4-1. Principe . . . . .   | 69 |
| II-4-2. Instrumentation . . . . .  | 70 |

|   |    |
|---|----|
| II-4-3. Mise en œuvre et résultats .....  | 70 |
| II-5. SEPARATION SELECTIVE DU TECHNETIUM PAR CHROMATOGRAPHIE D'EXTRACTION ..... | 71 |
| II-5-1. Principe .....  | 71 |
| II-5-2. Résine utilisée.....  | 71 |
| II-5-3. Protocole.....  | 72 |
| II-6. PROTOCOLE UTILISE POUR L'ETUDE SUR DES SOLS ARGILEUX .....                | 74 |
| II-6-1. Conditions opératoires .....  | 74 |
| II-6-3. Protocole utilisé.....  | 75 |

### **CHAPITRE III : ETUDE DU TECHNETIUM PAR ICP-MS ET EC-UV.....77**

|  |    |
|--|----|
| III-1. ICP-MS.....   | 80 |
| III-1-1. Mesures des blancs de réactifs .....                                  | 81 |
| III-1-2. <sup>99</sup> Tc .....  | 81 |
| III-1-3. Isobares .....  | 85 |
| III-1-4. Interférences à la masse 99 .....                                     | 86 |
| III-1-5. Limite de détection .....   | 92 |
| III-2. ELECTROPHORESE CAPILLAIRE .....   | 94 |
| III-2-1. Etude du rhénium par EC .....   | 94 |
| III-2-2. Etude du ruthénium par EC .....                                       | 95 |
| III-2-3. Etude du mélange Mo(VI), Re(VII) et Tc(VII) via l'EC/UV-visible ..... | 97 |

### **CHAPITRE IV : APPORTS DU COUPLAGE EC/ICP-MS POUR LA QUANTIFICATION DE <sup>99</sup>Tc(VII).....101**

|  |     |
|--|-----|
| IV-1. DEVELOPPEMENT DE L'INTERFACE.....  | 104 |
| IV-2. ETUDE PRELIMINAIRE AVEC LE RHENIUM .....   | 107 |
| IV-3. ETUDE AVEC LE TECHNETIUM .....   | 109 |
| IV-3-1. Optimisation du signal.....  | 109 |
| IV-3-2. Limite de détection en <sup>99</sup> Tc .....                                  | 113 |
| IV-4. ETUDE DES ELEMENTS INTERFERENTS.....   | 116 |
| IV-4-1. Séparation Tc(VII)/Re(VI) .....  | 116 |
| IV-4-2. Séparation Tc(VII)/Mo(VI) .....  | 117 |
| IV-4-3. Séparation Tc(VII)/Ru(III) .....   | 118 |
| IV-5. COMPARAISON DU SYSTEME COUPLE EC/ICP-MS VIS-A-VIS D'UNE TECHNIQUE CLASSIQUE..... | 120 |
| IV-5-1. Extraction de Tc(VII) par la résine TEVA suivie d'une mesure par ICP-MS.....   | 120 |
| IV-5-2. Etude d'un mélange Tc/Mo .....   | 123 |
| IV-5-3. Discussion des résultats .....   | 124 |

**CHAPITRE V : APPLICATION DU COUPLAGE EC/ICP-MS A LA SPECIATION DU TECHNETIUM EN PRESENCE D'ARGILITE ET DE PYRITE (matrice environnementale).....127**

|  |     |
|--|-----|
| V-1. CONDITIONS OPERATOIRES.....   | 132 |
| V-2. ETUDE PAR SCINTILLATION LIQUIDE A FORTE CONCENTRATION EN TECHNETIUM.....                                    | 133 |
| V-2-1. Etude sur 2 cas extrêmes : absence de FeS ou présence maximale de 10 g.L <sup>-1</sup> .....              | 133 |
| V-2-1. Influence de la concentration en FeS dans les suspensions argileuses à 10 <sup>-5</sup> M en Tc(VII)..... | 135 |
| V-3. ETUDES DE SPECIATION PAR ELECTROPHORESE CAPILLAIRE A FORTE CONCENTRATION EN TECHNETIUM.....                 | 136 |
| V-3-1. Caractérisation de l'argilite étudiée par EC/UV.....  | 136 |
| V-3-2. Détection du technétium dans les argilites par EC/UV.....   | 137 |
| V-4. ETUDES DE SPECIATION PAR EC/ICP-MS A FAIBLE CONCENTRATION EN TECHNETIUM.....                                | 139 |
| V-4-1. Détection du technétium dans les argilites par EC/ICP-MS.....   | 139 |
| V-4-2. Confirmation des hypothèses par spectroscopie UV-visible.....   | 141 |

**CONCLUSION.....143**

**BIBLIOGRAPHIE.....147**

**ANNEXES.....161**





## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE I :

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure I-1.</b> Schéma de désintégration du technétium. Données sources : tables des radionucléides du CEA <sup>[MOR-04]</sup> , tables des radionucléides de Lunds <sup>[LUN-02]</sup> ..... | 11 |
| <b>Figure I-2.</b> Courbes de rendements de fission <sup>[KRU-02]</sup> .....  | 11 |
| <b>Figure I-3.</b> Diagramme Eh-pH du technétium en solution aqueuse à 298 K <sup>[VIC-01]</sup> .....   | 14 |
| <b>Figure I-4.</b> Diagramme Eh-pH du rhénium en solution aqueuse à 298 K <sup>[HAN-90]</sup> .....  | 21 |
| <b>Figure I-5.</b> Diagramme Eh-pH du ruthénium en solution aqueuse à 298 K <sup>[HAN-90]</sup> .....  | 28 |
| <b>Figure I-6.</b> Spectres UV des formes oxydées du ruthénium <sup>[PAS-92]</sup> .....   | 28 |
| <b>Figure I-7.</b> Courbes de rétention de différents éléments dans HNO <sub>3</sub> , 296 K <sup>[HOR-95]</sup> .....   | 42 |

### CHAPITRE II :

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure II-1.</b> Schéma du système d'électrophorèse capillaire, lors de la séparation.....   | 55 |
| <b>Figure II-2.</b> Représentation schématique du flux électro-osmotique <sup>[KOK-00]</sup> .....  | 56 |
| <b>Figure II-3.</b> Schéma représentant l'inversion du flux électro-osmotique grâce à l'utilisation d'un inverseur de flux <sup>[KOK-00]</sup> .....            | 56 |
| <b>Figure II-4.</b> Vérification de la loi d'Ohm, électrolyte sulfate 10 mM dont OFM 0,5 mM, pH = 5,5, T = 298 K.....   | 61 |
| <b>Figure II-5.</b> Schéma de principe d'un ICP-MS quadripolaire (Quad ICP-MS).....   | 62 |
| <b>Figure II-6.</b> Pics de <sup>115</sup> In (6-a en fonction du temps ; 6-b en fonction de m/z) après optimisation du signal, Axiom SC, option S, PFA 50..... | 67 |
| <b>Figure II-7.</b> Spectre UV-visible d'une solution de TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> .....  | 71 |
| <b>Figure II-8.</b> Schéma du protocole <sup>[EIC-98]</sup> .....   | 73 |
| <b>Figure II-9.</b> Photo de la boîte à gants utilisée.....   | 74 |

### CHAPITRE III :

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure III-1.</b> Spectres ICP-MS de l'eau ultra pure, de HNO <sub>3</sub> UP et de HNO <sub>3</sub> OPTIMA.....  | 80 |
| <b>Figure III-2.</b> Comparaison du spectre du blanc (HNO <sub>3</sub> UP, 0,45 M) (a) avec celui d'une solution contenant 5 ng.L <sup>-1</sup> de <sup>99</sup> Tc (b).....   | 81 |
| <b>Figure III-3.</b> Effet mémoire dans HNO <sub>3</sub> UP (0,45 M) d'une solution de <sup>99</sup> Tc à 800 ng.L <sup>-1</sup> et d'une solution de <sup>98</sup> Mo à 1 µg.L <sup>-1</sup> .....  | 82 |
| <b>Figure III-4.</b> Courbe d'étalonnage de <sup>99</sup> Tc, neb = 0,78 L.min <sup>-1</sup> , Axiom SC, Option S, PFA- 50.....  | 83 |
| <b>Figure III-5.</b> Spectre d'une solution de <sup>98</sup> Mo à 0,5 µg.L <sup>-1</sup> (a) et d'un mélange de <sup>99</sup> Tc/ <sup>98</sup> Mo avec des concentrations respectives de 0,49 µg.L <sup>-1</sup> et de 4,85 ng.L <sup>-1</sup> (b), neb = 0,77 L.min <sup>-1</sup> .....  | 84 |
| <b>Figure III-6.</b> Rapport des intensités 99/98 et 239/238 ( <sup>238</sup> U <sup>1</sup> H/ <sup>238</sup> U) en fonction du débit de nébulisation (mL.min <sup>-1</sup> ), solution de <sup>98</sup> Mo à 0,5 µg.L <sup>-1</sup> , nébulisation optimale à 0,75 mL.min <sup>-1</sup> .....  | 86 |
| <b>Figure III-7.</b> Evolution des intensités aux masses 99 et 98 pour des solutions de concentrations croissantes en <sup>98</sup> Mo, neb = 0,8 mL.min <sup>-1</sup> .....   | 87 |
| <b>Figure III-8.</b> Evolution des intensités à la masse 99 pour des solutions de concentrations à 100 ng.L <sup>-1</sup> en <sup>99</sup> Tc seul et un mélange à 100 ng.L <sup>-1</sup> en <sup>99</sup> Tc et 2 µg.L <sup>-1</sup> en <sup>98</sup> Mo.....   | 88 |
| <b>Figure III-9.</b> Evolution des intensités aux masses 99 et 98 pour des solutions de concentrations croissantes en <sup>99</sup> Ru et évolution du rapport des intensités 99/98.....   | 89 |
| <b>Figure III-10.</b> Evolution des intensités à la masse 99 pour des solutions de concentrations à 100 ng.L <sup>-1</sup> en <sup>99</sup> Tc seul et un mélange à 100 ng.L <sup>-1</sup> en <sup>99</sup> Tc et 200 ng.L <sup>-1</sup> en <sup>99</sup> Ru (a), et 300 ng.L <sup>-1</sup> en <sup>99</sup> Tc seul et un mélange à 300 ng.L <sup>-1</sup> en <sup>99</sup> Tc et 200 ng.L <sup>-1</sup> en <sup>99</sup> Ru (b)..... | 90 |
| <b>Figure III-11.</b> Courbe d'étalonnage de l'ion perrhénate ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , électrolyte sulfate 10 mM, OFM 5 mM, pH = 5,5, 30 kV, UV- visible à 214 nm.....  | 94 |
| <b>Figure III-12.</b> Spectres UV des formes oxydées du ruthénium.....   | 95 |
| <b>Figure III-13.</b> Séparation des anions molybdate (10 <sup>-3</sup> M), perrhénate (10 <sup>-3</sup> M) et pertechnétate (10 <sup>-4</sup> M) par EC/UV-visible à 20 kV, 278 K, 250 nm. Electrolyte : 10 mM SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5.....   | 97 |

## CHAPITRE IV :

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figure IV-1.</b> Schéma de l'interface EC/ICP-MS.....  | 104 |
| <b>Figure IV-2.</b> Schéma du montage expérimental EC/ICP-MS.....   | 105 |
| <b>Figure IV-3.</b> Histogramme des rapports des m/z 98/95 et 99/98 pour une solution de HNO <sub>3</sub> UP à 0,45 M contenant 200 ng.L <sup>-1</sup> en <sup>115</sup> In.....  | 106 |
| <b>Figure IV-4.</b> Droite d'étalonnage de ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> par EC/ICP-MS. Electrolyte : 10 mM SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5.....  | 107 |
| <b>Figure IV-5.</b> Effets de la pression d'injection de l'échantillon sur la sensibilité du signal par EC/ICP-MS. Echantillon : 15,9 µg.L <sup>-1</sup> en <sup>99</sup> Tc, pression d'injection durant 5 s. Electrolyte : 10 mM SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5.....   | 109 |
| <b>Figure IV-6.</b> Effets de la pression lors de la séparation à 15 kV sur la séparation électrophorétique par EC/ICP-MS : (a) 0,1 p.s.i., (b) 0,2 p.s.i., (c) 0,5 p.s.i., (d) 0,7 p.s.i., (e) 1 p.s.i.. Echantillon : 15,9 µg.L <sup>-1</sup> en <sup>99</sup> Tc. Electrolyte : 10 mM SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5..... | 111 |
| <b>Figure IV-7.</b> Séparation de l'anion perrhénate par EC/ICP-MS à 10 <sup>-6</sup> M (15 kV + 0,2 p.s.i.) et contrôle du débit du liquide de compensation (signal de <sup>115</sup> In) à 15 kV. Electrolyte : 10 mM SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5.....  | 112 |
| <b>Figure IV-8.</b> Séparation des différents étalons de pertechnétate: (a) 4,7 µg.L <sup>-1</sup> , (b) 15,9 µg.L <sup>-1</sup> , (c) 32 µg.L <sup>-1</sup> , (d) 56 µg.L <sup>-1</sup> (15 kV + 0,2 p.s.i.). Electrolyte : 10 mM SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5.....   | 113 |
| <b>Figure IV-9.</b> Droite d'étalonnage de l'anion pertechnétate par EC/ICP-MS à 15 kV + 0,2 p.s.i. Electrolyte : 10 mM SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5.....  | 114 |
| <b>Figure IV-10.</b> Séparation et mesure des ions pertechnétate (2,8.10 <sup>-7</sup> M) et des ions perrhénate (2,5.10 <sup>-7</sup> M) par EC/ICP-MS à 15 kV + 0,2 p.s.i.. Electrolyte : 10 mM SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5.....  | 115 |
| <b>Figure IV-11.</b> Séparation et mesure des ions pertechnétate et des ions molybdate par EC/ICP-MS à 15 kV + 0,2 p.s.i.. Electrolyte : 10 mM SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5.....   | 116 |
| <b>Figure IV-12.</b> Séparation des ions pertechnétate (10 µg.L <sup>-1</sup> ) et des ions Ru(III) (20 µg.L <sup>-1</sup> ) par EC/ICP-MS à 15 kV + 0,2 p.s.i.. Electrolyte : 10 mM SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5.....   | 117 |
| <b>Figure IV-13.</b> Séparation du pertechnétate (30 µg.L <sup>-1</sup> ) et ruthénium (20 µg.L <sup>-1</sup> ) par EC/ICP-MS à 15 kV + 0,2 p.s.i.. Electrolyte : 10 mM SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5.....  | 118 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figure IV-14.</b> Spectres ICP-MS du blanc de procédure et de la solution de $^{99}\text{Tc}$ à $10 \text{ ng.L}^{-1}$ .....   | 119 |
| <b>Figure IV-15.</b> Spectres ICP-MS d'une solution en $^{99}\text{Tc}$ à $10 \text{ ng.L}^{-1}$ et de solutions en $^{99}\text{Tc}$ à $10 \text{ ng.L}^{-1}$ et à $0,5 \text{ ng.L}^{-1}$ après passage sur résine TEVA..... | 120 |

## **CHAPITRE V :**

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figure V-1 a.</b> Obtention des suspensions argileuses dopées en technétium.....   | 129 |
| <b>Figure V-1 b.</b> Obtention des eaux argileuses dopées en technétium.....  | 129 |
| <b>Figure V-2.</b> Influence de la concentration en FeS dans les suspensions argileuses. Mesures par SL.....  | 131 |
| <b>Figure V-3.</b> Electrophérogramme d'une argilite, électrolyte chromate 10 mM, 15 kV.....  | 132 |
| <b>Figure V-4.</b> Electrophérogramme d'une eau argileuse, électrolyte sulfate + OFM, 15 kV.....  | 133 |
| <b>Figure V-5.</b> Electrophérogrammes d'une solution d'eau argileuse dopée en Tc(VII) (marron) et de la même eau avec ajout dosé en Tc(VII) (bleu), électrolyte sulfate + OFM, 15 kV.....  | 134 |
| <b>Figure V-6.</b> Electrophérogrammes d'une solution d'eau argileuse sulfurée dopée en Tc(VII) (bleu), d'une suspension argileuse non sulfurée (rose) et d'une suspension argileuse sulfurée (vert), électrolyte sulfate + OFM, 15 kV.....   | 134 |
| <b>Figure V-7.</b> Détection de $^{99}\text{Tc(VII)}$ par EC/ICP-MS dans : (a) solution caractéristique de Tc(VII), (b) eau argileuse sans FeS, (c) suspensions argileuses avec FeS, électrolyte sulfate + OFM, 15 kV.....  | 136 |
| <b>Figure V-8.</b> Spectres UV-visible des différentes solutions argileuses dopées au technétium et spectre UV-visible d'une solution de Tc(VII) à $10^{-4} \text{ M}$ , bandes caractéristiques de Tc en solution $\lambda = 244 \text{ nm}$ ; $\epsilon = 62200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $\lambda = 287 \text{ nm}$ ; $\epsilon = 23600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [BOY-59]..... | 138 |

## **ANNEXES :**

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figure AI-1.</b> Vue schématique du site du laboratoire de stockage de l'Est de la France [AND-03]..... | 163 |
| <b>Figure AII-1.</b> Focalisation en direction dans un secteur magnétique.....                             | 165 |
| <b>Figure AII-2.</b> Focalisation en direction dans un secteur électrique.....                             | 166 |

**Figure AII-3. Dispersion en énergie, en haut dans le secteur électrique et en bas dans le secteur magnétique.....167**

**Figure AII-4. Combinaison des deux secteurs, électrique et magnétique, de manière à obtenir la double focalisation.....167**



## LISTE DES TABLEAUX

### CHAPITRE I :

|  |    |
|--|----|
| <b><u>Tableau I-1.</u></b> Données sur les isotopes stables du rhénium <sup>[IUPAC-98 ; MIL-88]</sup> .....  | 21 |
| <b><u>Tableau I-2.</u></b> Données sur les isotopes stables du molybdène <sup>[IUPAC-98 ; MIL-88]</sup> .....  | 23 |
| <b><u>Tableau I-3.</u></b> Composition de plusieurs aciers austénitiques <sup>[GAU-86]</sup> .....   | 23 |
| <b><u>Tableau I-4.</u></b> Principales espèces de Mo(VI) existant dans différentes solutions aqueuses<br>[LAN-92] .....  | 25 |
| <b><u>Tableau I-5.</u></b> Données sur les isotopes stables du ruthénium <sup>[IUPAC-98 ; MIL-88]</sup> .....  | 27 |
| <b><u>Tableau I-6.</u></b> Coefficients de distribution Kd eau-matière en suspension (Bq.kg <sup>-1</sup> de solide<br>sec par Bq.L <sup>-1</sup> d'eau <sup>[WIL-79 ; LIE-87 ; BIR-97]</sup> )..... | 31 |
| <b><u>Tableau I-7.</u></b> Facteurs de concentration dans les végétaux (Bq.kg <sup>-1</sup> de végétal frais par<br>Bq.L <sup>-1</sup> d'eau <sup>[MAS-95]</sup> ).....                              | 33 |
| <b><u>Tableau I-8.</u></b> Coefficients de distribution Kd eau-sol (Bq.kg <sup>-1</sup> de sol sec par Bq.L <sup>-1</sup> d'eau<br>[IAEA-94] .....   | 35 |

### CHAPITRE III :

|  |    |
|--|----|
| <b><u>Tableau III-1.</u></b> Sensibilité pour différents isotopes, Axiom SC, Option S, PFA 50.....   | 81 |
| <b><u>Tableau III-2.</u></b> Interférences possibles à la masse 99 <sup>[MAS-02]</sup> .....   | 84 |
| <b><u>Tableau III-3.</u></b> Solutions mères monoélémentaires PlasmaCal des différents éléments<br>utilisés pour les gammes d'étalonnage.....        | 91 |
| <b><u>Tableau III-4.</u></b> Limites de détection pour différents isotopes pour l'Axiom SC, Option S,<br>et le VG Elemental équipés d'un PFA 50..... | 92 |

### CHAPITRE IV :

|   |     |
|---|-----|
| <b><u>Tableau IV-1.</u></b> Temps de migration de Tc(VII) aux différentes pressions lors de la<br>séparation électrophorétique à 15 kV.....   | 110 |
| <b><u>Tableau IV-2.</u></b> Rendements d'extraction en Tc(VII) par la résine TEVA.....  | 121 |
| <b><u>Tableau IV-3.</u></b> Intensités aux différentes masses pour un blanc de procédure, une<br>solution de molybdène (2 µg.L <sup>-1</sup> ) et un mélange Tc/Mo (0,01 µg.L <sup>-1</sup> / 2 µg.L <sup>-1</sup> )..... | 122 |
| <b><u>Tableau IV-4.</u></b> Facteurs de décontamination pour un mélange Tc/Mo<br>(0,01 µg.L <sup>-1</sup> /2 µg.L <sup>-1</sup> ).....  | 123 |

**CHAPITRE V :**

**Tableau V-1. Rendements obtenus par SL pour les fortes concentrations ( $2.10^{-3}$  M) en technétium et répétabilité des mesures.....130**



# ***INTRODUCTION GENERALE***



Depuis une vingtaine d'années, les études de spéciation ont connu un regain d'intérêt dans divers domaines comme la biologie, l'industrie ou l'environnement. La connaissance des éléments et de leur composition isotopique dans un échantillon n'est pas suffisante pour évaluer leur impact sur l'environnement et donc sur l'homme. En effet, la forme chimique adoptée par un élément gouverne ses propriétés physico-chimiques et donc son comportement dans la géosphère, son aptitude à migrer et sa toxicité. En particulier, du fait de leur toxicité et surtout de leur radiotoxicité, l'impact des éléments radioactifs (produit de fission, transuraniens, produits d'activation) sur l'environnement est devenu une préoccupation internationale.

La production de produits de fission est un des corollaires de l'utilisation de l'énergie nucléaire. Parmi eux, le technétium 99 a été rejeté en quantité non négligeable lors des essais nucléaires atmosphériques et lors d'utilisation médicale. Il est également présent dans le combustible irradié.  $^{99}\text{Tc}$  peut ainsi représenter une préoccupation majeure dans l'optique du stockage à long terme des déchets nucléaires. En effet, l'eau constitue le moyen de transport privilégié d'un contaminant à partir d'un sol pollué, d'un entreposage ou d'un stockage vers le milieu naturel. De ce fait, la compréhension du comportement du technétium dans les milieux naturels constitue un véritable challenge dû à la complexité de sa chimie liée à la diversité des espèces pouvant coexister en solution.

$^{99}\text{Tc}$  est un radioisotope artificiel émetteur  $\beta^-$  pur ( $E_{\beta, \text{max}} = 293 \text{ keV}$ ) de longue période ( $2,13 \cdot 10^5$  ans) produit dans les réacteurs nucléaires, principalement formé par la désintégration de  $^{99}\text{Mo}$  avec un rendement de l'ordre de 6 %. Etant donné les très faibles niveaux en  $^{99}\text{Tc}$  dans l'environnement ( $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ ), sa détermination nécessite sa concentration et sa séparation du reste de la matrice de l'échantillon avant la mesure. Pour cela, une technique de mesure à la fois séparative et très sensible doit donc être employée. Les techniques analytiques actuellement employées comme la scintillation liquide requièrent un traitement chimique avant la mesure et leur limite de détection n'est pas suffisamment basse ( $1 \text{ mBq.g}^{-1}$  en  $^{99}\text{Tc}$ , soit  $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ ) pour mesurer le technétium dans l'environnement. Les limites de détection obtenues par spectrométrie de masse à source plasma ou « Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer » (ICP-MS) sont meilleures ( $0,05 \text{ mBq.g}^{-1}$  en  $^{99}\text{Tc}$ , soit  $8,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$ ) que celles obtenues par scintillation liquide.

Cependant, dans le cas de la mesure du technétium, outre les interférences dues à la

matrice de l'échantillon, à la masse/charge 99, il faut prendre en compte les recouvrements isobariques ( $^{99}\text{Ru}$  et  $^{99}\text{Mo}$ ) et les interférences liées à la formation d'hydrures ( $^{98}\text{Mo}^1\text{H}$ ,  $^{98}\text{Ru}^1\text{H}$ ). Ainsi, une étude ayant pour objectif la détermination du technétium dans des échantillons environnementaux par l'utilisation combinée d'une technique de séparation chimique et d'un détecteur de haute sensibilité a été initiée par le Laboratoire de Mesure de la Radioactivité de l'Environnement de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire d'Orsay en collaboration avec le Laboratoire de physique SUBAtomique et des TECHnologies associées de l'Ecole des Mines de Nantes.

L'électrophorèse capillaire (EC) est une des techniques séparatives la plus adaptée aux études de spéciation. Ses principaux avantages sont le respect de la forme originale de l'échantillon en termes de spéciation, un fort pouvoir de résolution, la possibilité d'utiliser de très faibles quantités d'échantillon et, un coût de fonctionnement restreint. Cependant, du fait de leur limite de détection trop élevée (de l'ordre de  $10^{-5}$  mol.L $^{-1}$ ), les détecteurs classiques de l'EC basés sur l'absorption dans l'UV, ne permettent pas d'étudier la spéciation aux niveaux des teneurs en  $^{99}\text{Tc}$  rencontrées dans l'environnement. La spectrométrie de masse à source plasma (ICP-MS) présente des avantages complémentaires à l'EC. En effet, par ICP-MS, chaque isotope donne une réponse distincte et les limites de détections sont nettement plus basses. Le couplage de ces deux techniques peut s'avérer utile car à la discrimination temporelle de l'EC, il associe la discrimination en masse de l'ICP-MS. Néanmoins, il nécessite l'emploi d'une interface afin de fermer le circuit électrique assurant la séparation dans le capillaire de l'EC et de rendre compatibles les débits d'introduction des échantillons des deux instruments.

Après l'étude bibliographique et la description des techniques utilisées, les performances analytiques vis-à-vis du technétium seront déterminées d'une part par ICP-MS, d'autre part par EC.

Le développement d'une interface permettra de coupler les deux techniques. Ce nouveau système sera caractérisé analytiquement pour le rhénium puis pour le technétium. Les deux critères de performance, séparation et limite de détection, seront étudiés en présence d'éléments interférents.

Afin d'évaluer l'apport du système EC/ICP-MS, les résultats obtenus par celui-ci seront comparés à ceux obtenus après séparation radiochimique suivie d'une mesure par ICP-MS.

Finalemment, une première étude sur l'argilite de Bures démontrera le potentiel du couplage EC/ICP-MS en tant qu'instrument de spéciation du technétium à l'état de trace dans une matrice environnementale (argilite de Bures).



**CHAPITRE I :**  
***CHIMIE DU TECHNETIUM,***  
***TECHNETIUM DANS L'ENVIRONNEMENT***  
***ET TECHNIQUES D'ANALYSE***

## CHAPITRE I

|  |    |
|--|----|
| <b>I-1. LE TECHNETIUM</b> .....  | 9  |
| <b>I-1-1. Découverte</b> .....   | 9  |
| <b>I-1-2. Isotopes</b> .....   | 9  |
| <b>I-1-3. Origines</b> .....   | 10 |
| <b>I-1-4. Utilisation médicale et industrielle</b> .....                                 | 12 |
| <b>I-1-5. Chimie du technétium</b> .....   | 13 |
| I-1-5-1. Degré d'oxydation (VII).....  | 14 |
| <b>I-1-5-1-1. Formes de Tc(VII)</b> .....  | 14 |
| <b>I-1-5-1-2. Réduction chimique de Tc(VII)</b> .....                                    | 15 |
| <b>I-1-5-1-3. Potentiel rédox du couple Tc(VII)/Tc(IV)</b> .....                         | 16 |
| I-1-5-2. Degré d'oxydation (IV).....   | 16 |
| I-1-5-3. Degré d'oxydation (VI).....   | 17 |
| I-1-5-4. Degré d'oxydation (V) .....   | 18 |
| I-1-5-5. Les autres degrés d'oxydation .....   | 19 |
| <b>I-1-6. Toxicité</b> .....   | 20 |
| <b>I-2. ANALOGUES CHIMIQUES DU TECHNETIUM</b> .....                                      | 20 |
| <b>I-2-1. Le rhénium</b> .....   | 20 |
| I-2-1-1. Généralités.....  | 20 |
| I-2-1-2. Propriétés physico-chimiques et nucléaires .....                                | 20 |
| I-2-1-3. Chimie du rhénium.....  | 21 |
| <b>I-2-2. Le molybdène</b> .....   | 22 |
| I-2-2-1. Généralités.....  | 22 |
| I-2-2-2. Propriétés physico-chimiques et nucléaires .....                                | 22 |
| I-2-2-3. Chimie du molybdène .....   | 23 |
| <b>I-2-3. Le ruthénium</b> .....   | 26 |
| I-2-3-1. Généralités.....  | 26 |
| I-2-3-2. Propriétés physico-chimiques et nucléaires .....                                | 26 |
| I-2-3-3. Chimie du ruthénium.....  | 27 |
| <b>I-3. TECHNETIUM DANS L'ENVIRONNEMENT</b> .....  | 29 |
| <b>I-3-1. Sources de la présence de technétium dans l'environnement</b> .....            | 29 |
| <b>I-3-2. Technétium dans les eaux</b> .....   | 30 |
| I-3-2-1. Mobilité et biodisponibilité en milieu aquatique continental (eaux douces)..... | 30 |
| I-3-2-2. Mobilité et biodisponibilité en milieu aquatique marin .....                    | 32 |
| <b>I-3-3. Technétium dans les sols</b> .....   | 34 |
| I-3-3-1. Mobilité et biodisponibilité .....  | 34 |
| I-3-3-2. Cas particulier de l'argilite de Bures .....                                    | 36 |
| I-3-3-3. Etudes de spéciation .....  | 37 |
| <b>I-4. TECHNIQUES D'ANALYSE APPLICABLES AU TECHNETIUM</b> .....                         | 39 |
| <b>I-4-1. Scintillation liquide bêta</b> .....   | 39 |
| I-4-1-1. Traitement chimique de l'échantillon avant mesure .....                         | 39 |
| I-4-1-2. Mesure.....   | 39 |
| <b>I-4-2. Mesure par ICP-MS</b> .....  | 40 |
| I-4-2-1. Traitement chimique de l'échantillon avant mesure .....                         | 40 |
| I-4-2-2. Mesure.....   | 42 |
| <b>I-4-3. Mesure par Electrophorèse Capillaire</b> .....                                 | 43 |
| <b>I-4-4. Mesure par couplage EC/ICP-MS</b> .....  | 46 |
| I-4-4-1. Technologie du couplage EC/ICP-MS .....   | 46 |
| <b>I-4-4-1-1. Mise sous tension du capillaire</b> .....                                  | 46 |
| <b>I-4-4-1-2. Introduction dans le plasma</b> .....                                      | 47 |
| I-4-4-2. Principales applications du couplage EC/ICP-MS .....                            | 49 |



Dans ce chapitre, la synthèse des données existantes concernant le technétium est réalisée. Nous nous sommes principalement intéressés à sa chimie en solution afin de mettre en évidence les différentes espèces présentes dans les milieux étudiés. Les propriétés du rhénium, du molybdène et du ruthénium, analogues chimiques du technétium présents également dans l'environnement et pouvant interférer lors de la quantification de Tc, sont décrites. Les sources, la mobilité et la biodisponibilité de Tc dans l'environnement sont présentées. Les performances des différentes techniques analytiques permettant la détermination de Tc dans les matrices environnementales sont commentées.

## **I-1. Le technétium**

### **I-1-1. Découverte**

Dans sa classification périodique, Mendeleïev, dès 1867, avait prévu l'existence d'un élément de numéro atomique 43. Rapporté en 1925 par Noddack <sup>[NOD-25]</sup>, il a été découvert en 1937 et identifié par Carlo Perrier et Emilio Gino Segrè en Italie comme produit issu d'une cible de molybdène bombardée par des deutérons dans un cyclotron <sup>[PER-37 ; PER-39]</sup>. Connu d'abord sous le nom d'ekamanganèse, puis de masurium, en 1946, il est appelé de manière définitive « technétium » pour rappeler qu'il est le premier élément inconnu préparé artificiellement (le nom *technêtos* signifiant « artificiel » en grec).

### **I-1-2. Isotopes**

Le technétium est le radioélément le plus léger de la classification périodique et compte une quarantaine d'isotopes de masses comprises entre  $A = 85$  et  $A = 117$  ( $^{85}\text{Tc}$  et  $^{117}\text{Tc}$ )<sup>[SAK-97]</sup>. On discerne 7 isotopes métastables dont la durée de vie est supérieure à 4 min :  $^{93\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{94\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{95\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{96\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{97\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  et  $^{102\text{m}}\text{Tc}$ . Tous les isotopes connus du technétium sont radioactifs. La plupart de ces isotopes ont des périodes radioactives comprises entre 130 ms ( $^{113}\text{Tc}$ ) et 90 j ( $^{97\text{m}}\text{Tc}$ ) et ne sont donc pas significatifs pour les études sur le stockage des déchets nucléaires.

Seuls trois de ces isotopes ont des périodes radioactives suffisamment longues pour être considérés dans les études sur les déchets,  $^{97}\text{Tc}$  ( $2,6 \times 10^6$  a),  $^{98}\text{Tc}$  ( $4,2 \times 10^6$  a) et  $^{99}\text{Tc}$  ( $2,14 \times 10^5$  a) <sup>[LUN-02]</sup>. Les deux premiers isotopes sont préparés par l'irradiation d'une source de molybdène respectivement par des deutérons ou des protons.

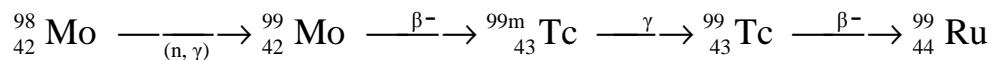
Etant donnée la longue période de l'isotope  $^{99}\text{Tc}$ , il y a tout intérêt à étudier ce radioisotope pour évaluer son impact sur l'environnement et donc sur l'homme.

### I-1-3. Origines

La seule production naturelle de technétium connue résulte d'une réaction nucléaire (réacteur naturel <sup>[HAG-93]</sup>: fission spontanée de  $^{235}_{92}\text{U}_{\text{nat}} \rightarrow ^{99}_{42}\text{Mo}$ ).

$^{99}\text{Tc}$  est un isotope abondant qui peut être obtenu selon deux modes de production :

- la fission de  $^{235}\text{U}$  conduisant à la chaîne isobarique de masse 99 et donc à la décroissance radioactive de  $^{99}\text{Mo}$  (Figure I-1). Cette voie constitue la source majeure de production de Tc. Elle conduit à l'obtention de  $^{99}\text{Tc}$  en quantité équivalente à 6 % des produits de fission. Sa production est essentiellement liée au séjour du combustible nucléaire en réacteur. La fission dissymétrique des éléments lourds comme  $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{239}\text{Pu}$ , engendre des produits de fission qui répondent à la distribution représentée figure I-2.
- l'irradiation de cibles de Mo par un faisceau de neutrons :



ou de particules chargées, protons ( $^{99}\text{Mo} + \text{p} \rightarrow ^{99}\text{Tc} + \text{n}$ ) ou deutérons ( $^{98}\text{Mo} + \text{d} \rightarrow ^{99}\text{Tc} + \text{n}$ ). A l'exception des réactions par particules chargées, l'isotope  $^{99}\text{Tc}$  est toujours formé à partir du précurseur  $^{99}\text{Mo}$  *via* l'isotope métastable  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . La décroissance de  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  s'accompagne d'une émission  $\gamma$  pure d'énergie 140,5 keV, tandis que  $^{99}\text{Tc}$  est émetteur  $\beta^-$  pur de faible énergie avec un maximum à 293,7 keV vers  $^{99}\text{Ru}$ , stable (Figure I-1).

Une autre voie possible de production de  $^{99}\text{Tc}$  est la production médicale de  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  par le système des vaches à technétium principalement pour l'utilisation hospitalière (*cf.* § I-1-4).

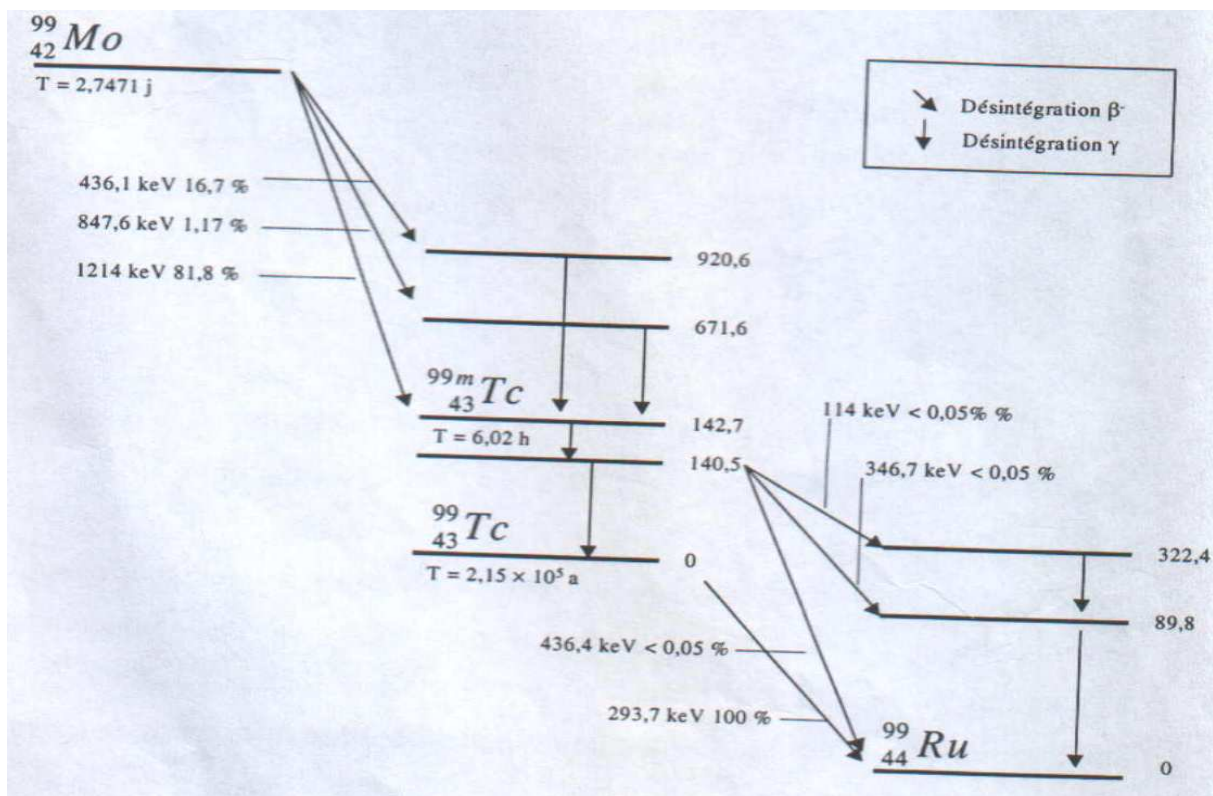


Figure I-1. Schéma de désintégration du technétium. Données sources : tables des radionucléides du CEA [MOR-04], tables des radionucléides de Lunds [LUN-02].

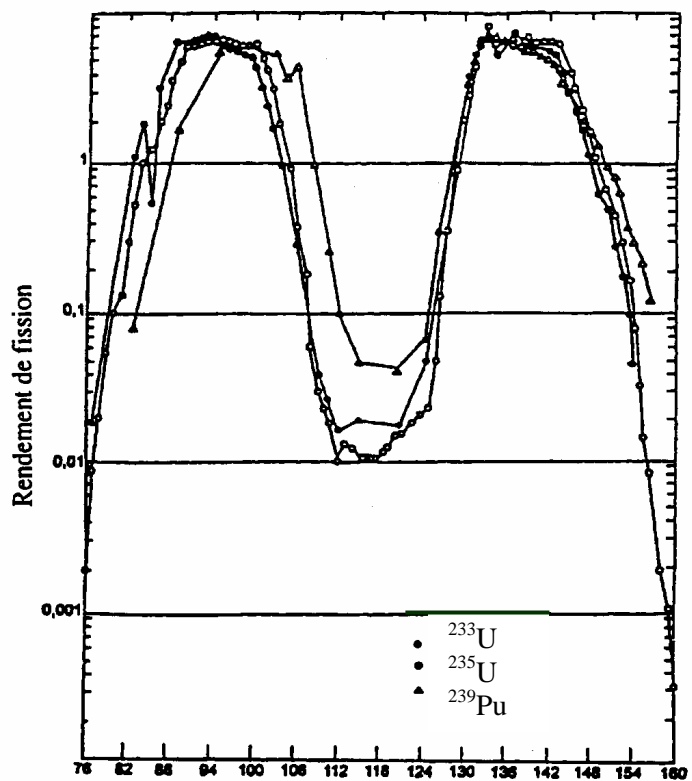


Figure I-2. Courbes de rendements de fission [KRU-02].

#### I-1-4. Utilisation médicale et industrielle

$^{99}\text{Tc}$  est l'isotope le plus abondant avec  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ .

L'isotope  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  présente quant à lui un intérêt tout particulier du point de vue médical. Lors de la production de ce radionucléide dans un générateur, le molybdène est adsorbé sous forme de molybdate sur une colonne d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) conditionnée par l'acide nitrique. Dans ces conditions, le molybdate est sous forme d'oligomères, tel que l'heptamolybdate  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , très fortement adsorbés à la surface des grains :  $7\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}_3\text{O}^+ \Leftrightarrow \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 12\text{H}_2\text{O}$ . La réaction de transmutation de Mo se produit sur la colonne d'alumine par décroissance radioactive :  $^{99}_{42}\text{MoO}_4^{2-} \rightarrow ^{99\text{m}}_{43}\text{TcO}_4^- + 1\beta^-$ . Le pertechnétate formé reste sous forme monomère et la récupération sélective du technétium au degré d'oxydation (VII) se fait par une solution de sérum physiologique (NaCl à 0,9 %). Les caractéristiques physiques (période : 6 heures, rayonnement gamma) et biologiques (localisation rapide et sélective dans l'organisme, faible période biologique) de  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  justifie son choix devant nombreux autres radionucléides. Sa courte période (activité élevée injectée d'environ 10 mCi, soit  $3,7 \cdot 10^8$  Bq, sans risque d'une irradiation excessive du patient) et sa détection aisée (énergie de 142,7 keV parfaitement adaptée aux gamma caméras) permettent des applications multiples en médecine nucléaire : sous forme d'ion pertechnétate pour l'imagerie médicale (cerveau et thyroïde), sous forme de produits radiopharmaceutiques (de nombreux complexes de technétium existant actuellement comme traceurs) à l'origine de 85 % des analyses cliniques par scintigraphie (os, poumons, cœur, etc.) [DEU-83]. L'utilisation de générateurs le rend disponible dans tous les services de médecine nucléaire. Bien que l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) et les ultrasons constituent d'excellentes techniques pour l'étude morphologique des organes, la scintigraphie (avec la tomoscintigraphie) conserve un intérêt majeur, cette technique permettant de réaliser des études fonctionnelles *in vivo*. En particulier, le métabolisme cellulaire, la perméabilité des membranes, la viabilité cellulaire peuvent être évalués chez l'homme à l'aide de traceurs technétiés [VID-94].

Les produits radiopharmaceutiques, où le technétium est pentavalent ou tétravalent, sont généralement préparés en associant au technétium heptavalent un réducteur et une molécule complexante. Selon l'état (colloïdal ou complexé) sous lequel il est véhiculé dans l'organisme, il se fixe sélectivement sur un organe et permet de le visualiser par scintigraphie. Ces nombreux composés peuvent être répartis en deux catégories : les précipités ou des colloïdes sur lesquels le technétium est adsorbé sans liaisons très fortes avec son support, et

les complexes (par exemple : Tc-Fe-acide ascorbique, Tc-Sn-DTPA, Tc-Sn-polyphosphate, Tc-albumine et Tc-acides aminés). La littérature concernant la préparation et l'utilisation de ces composés radiopharmaceutiques abonde mais leurs structures et les états d'oxydation du technétium sont souvent mal définis. L'importance de ce nucléide,  $^{99m}\text{Tc}$ , a contribué pour une grande part, au développement de la chimie du technétium au cours de ces vingt dernières années. Il faut cependant souligner que  $^{99m}\text{Tc}$  n'étant accessible qu'à l'échelle des traces compte tenu de sa période (1 et 100 mCi correspondent à  $10^{-12}$  mole et à  $10^{-10}$  moles), les études chimiques macroscopiques sont réalisées à l'aide de  $^{99}\text{Tc}$ , émetteur  $\beta^-$  de longue période. Les études cinétiques et thermodynamiques peuvent être effectuées à l'aide de l'émetteur  $\gamma$   $^{95m}\text{Tc}$  de période plus longue (61 jours).

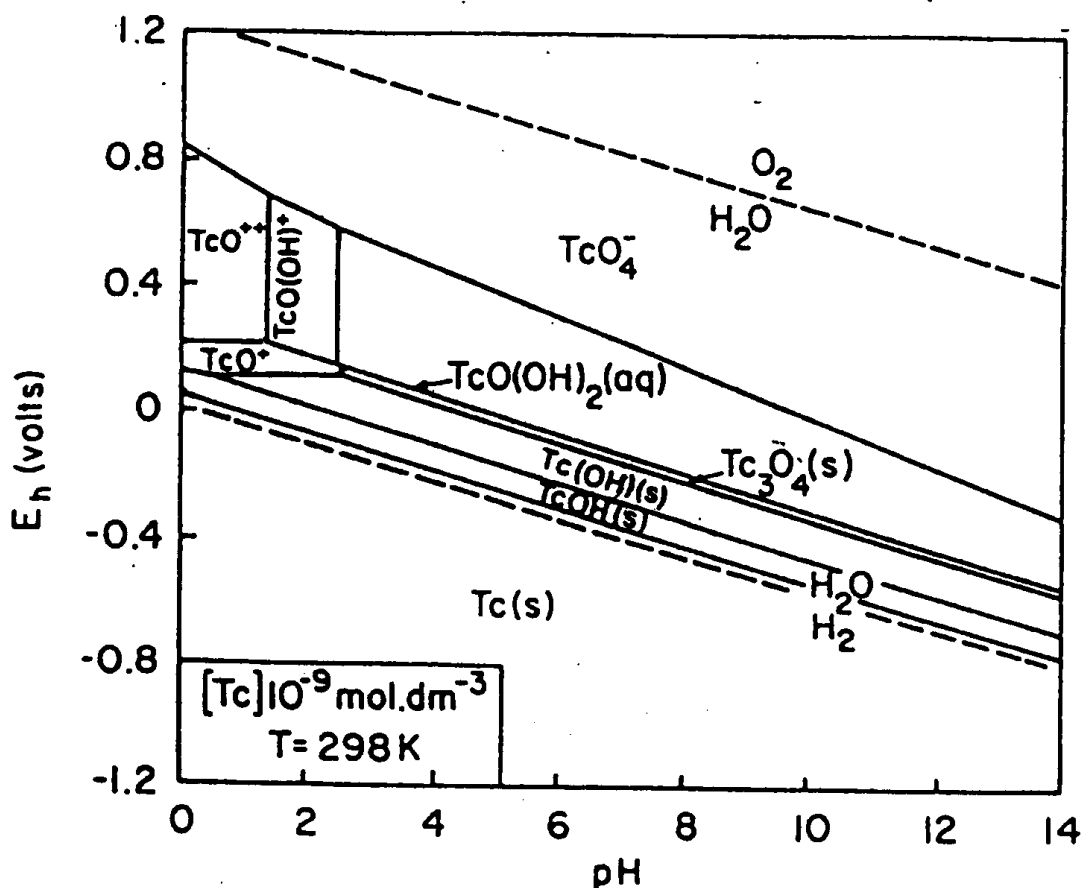
Le radionucléide  $^{99}\text{Tc}$  est utilisé en tant que catalyseur, inhibiteur de corrosion et produit antifouling (anti-salissure biologique des surfaces exposées à l'eau de mer).

#### **I-1-5. Chimie du technétium**

La configuration électronique de Tc, élément (métal) de transition du groupe VIIB (et période 5 de la classification périodique) est à l'état fondamental  $[\text{Kr}] 4d^5 5s^2$ . Les sept électrons de valence rendent possible l'obtention de degrés d'oxydation compris entre (0) et (+VII). La valence (-I) est, elle aussi, observée.

L'appartenance au groupe 7 avec le rhénium et le manganèse, fait de ces derniers (et en particulier le rhénium) des analogues très utilisés.

Le diagramme potentiel-pH (Figure I-3) montre que, à potentiel élevé, le technétium existe au degré d'oxydation (+VII) sous la forme d'ions oxygénés  $\text{TcO}_4^-$  (anion pertechnétate) et ceci est vrai pour l'ensemble des métaux du groupe VIIB.



**Figure I-3.** Diagramme Eh-pH du technétium en solution aqueuse à 298 K <sup>[VIC-01]</sup>.

Les degrés d'oxydation (+VII), (+IV), (0), (+III) et à un degré moindre (+I) sont stables en présence d'eau et en l'absence de complexants forts. Les autres degrés se rencontrent essentiellement dans les complexes du métal.

### I-1-5-1. Degré d'oxydation (VII)

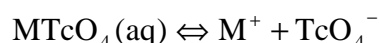
#### I-1-5-1-1. Formes de Tc(VII)

En solution non réductrice, le technétium à l'état d'oxydation (VII), le plus stable chimiquement, se trouve sous la forme **d'anion pertechnétate  $TcO_4^-$**  (Figure I-3). En l'absence de réducteurs, cet anion existe dans pratiquement toutes les solutions des acides minéraux usuels et des bases courantes <sup>[SCH-64]</sup>. La teinte des solutions concentrées de technétium heptavalent, sous sa forme acide, est rouge.

En phase aqueuse et à potentiel élevé, l'ion  $TcO_4^-$  reste prédominant sur toute l'échelle de pH (0 à 14). En milieu très acide  $pH < 1$ , l'acide pertechnétique  $HTcO_4$  est prédominant <sup>[BOY-78 ; RAR-99]</sup>. La valeur du  $pK_a$ , de cet acide fort est voisine de 0 <sup>[RUL-67]</sup>. La valeur de la constante de dissociation de l'acide pertechnétique ( $K_3$ ) reste très controversée et a fait l'objet de

nombreuses expérimentations. Les valeurs de  $\log_{10}K_3 = -pK_a$  répertoriées sont très généralement déterminées par échange ionique ou par extraction. Elles sont comprises entre 0,602 [KAW-93] et - 0,390 [BIB-85]. Certaines mesures par potentiométrie ont conduit à donner une valeur de  $pK_a = -8$  qui semble très excessive [RUL-67]. Différentes valeurs de  $pK_a$  ont été publiées, 0,20 [LIE-83] et 0,60 [GER-88] respectivement en milieu nitrate et en milieu nitrique, 0,033 [NAK-85] et 0,602 [KAW-93] en milieu chlorure. Le domaine de stabilité de l'ion pertechnétate recouvre très largement celui de l'eau.

Les sels alcalins du pertechnétate se dissocient selon l'équilibre suivant :



La solubilité de  $MTcO_4$  est inversement proportionnelle à la taille de l'ion M. Les constantes de dissociation correspondantes mesurées à 291 K en solution aqueuse, et remises en cause par la suite [RAR-99], s'élèvent à 0,122 mol.L<sup>-1</sup> pour  $KTcO_4(aq)$  et à 0,231 mol.L<sup>-1</sup> pour  $CsTcO_4(aq)$  [SHV-63]. Les solubilités respectives dans l'eau de  $NaTcO_4(aq)$ , de  $KTcO_4(aq)$  et de  $CsTcO_4(aq)$  ont été déterminées égales à 11,299 mol.kg<sup>-1</sup> à 298 K [BOY-78], 0,1054 mol.kg<sup>-1</sup> [SCH-83] et 0,0139 mol.kg<sup>-1</sup> [KEL-63] à 293 K.

Les formes  $Tc_2O_7(s)$  ou (g) et  $Tc_2S_7(s)$  sont mentionnées dans la littérature [RAR-83 ; RAR-99].

L'état d'oxydation (+VII) est extrêmement stable principalement sous la forme  $TcO_4^-$  dans divers milieux. Cette stabilité persiste également sous irradiation [LEF-63].

### I-1-5-1-2. Réduction chimique de Tc(VII)

De nombreuses espèces chimiques réductrices permettent de réduire le technétium du degré d'oxydation (VII) aux degrés inférieurs : (V), (IV), (III), (II) et (0). Les espèces réduites résultantes dépendent du réducteur mis en jeu et du milieu dans lequel la réaction s'effectue. La cinétique de réduction chimique, souvent lente, peut être accélérée par chauffage.

Par exemple, Tc(0) est produit par réduction de Tc(VII) par  $NaBH_4$  [DEU-83]. Tc(IV) est obtenu, selon le milieu, sous forme de complexes ou d'oxydes plus ou moins hydratés avec les réducteurs suivants : l'hydroxylamine [ZEL-87], l'hydrazine  $NH_2NH_2$  [SPI-83],  $Sn^{2+}$  [OWU-77],  $Zn(0)$  [GUE-73 a ; GUE-73 b],  $Fe^{2+}$  [BEN-98],  $Pu^{3+}$  [KOL-80],  $U^{4+}$  [KOL-84],  $Ti^{3+}$  [DEU-83],  $NO_3^-$ ,  $S_2O_5^{2-}$  et  $SO_3^{2-}$ . Ces réactifs rendent possibles des séparations en vue d'analyse ou de synthèse, notamment de produits radiopharmaceutiques.

Les ions  $TcO_4^-$  sont stables en milieu nitrique mais instables en milieu acide halogéné concentré dans lequel ils sont réduits en Tc(V) puis en Tc(IV). En milieu acide chlorhydrique

concentré, les ions pertechnétate sont réduits, selon les conditions opératoires, en Tc(V) avec formation d'oxochlorocomplexes  $\text{TcOCl}_5^{2-}$  [JEZ-65 ; JEZ-57 ; SPI-71 ; THO-80 ; RAJ-81] et  $\text{TcOCl}_4^-$  [COT-79 ; THO-80] ou en Tc(IV), par des étapes intermédiaires avec formation finale de chlorocomplexes  $\text{TcCl}_6^{2-}$  [KAN-69 ; VIN-74] et  $\text{TcCl}_5^-$  [KOY-68 ; KAW-76].

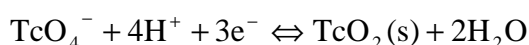
### I-1-5-1-3. Potentiel rédox du couple Tc(VII)/Tc(IV)

Les deux espèces Tc(VII) et Tc(IV) étant prédominantes dans l'environnement, nous étudierons uniquement le potentiel de ce couple.

La valeur du potentiel standard du couple Tc(VII)/Tc(IV) est une constante de base importante au niveau des calculs thermodynamiques indispensables pour prédire le comportement du technétium dans l'environnement naturel. Cette valeur de potentiel est essentielle en vue d'estimer la spéciation de cet élément dans l'environnement et de modéliser le transport du technétium des sites de stockage de déchets nucléaires vers la biosphère et vers la géosphère.

La valeur du potentiel standard  $E^\circ$  de l'électrode  $\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2$  (s) est égale à  $0,738 \pm 0,003$  V/ENH [CAR-55].

L'équilibre rédox et le potentiel E de la solution sont représentés en milieu acide par les équations suivantes :



$$E = E^\circ + 0,0197 \times \log_{10}[\text{TcO}_4^-] - 0,0789 \times \text{pH}$$

### I-1-5-2. Degré d'oxydation (IV)

Tc(IV) est stable en l'absence d'agent oxydant. Il présente, selon le pH de la solution, une large variété de formes chimiques, solubles ou non :  $\text{Tc}^{4+}$ ,  $\text{TcO}^{2+}$ ,  $\text{Tc}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Tc}(\text{OH})_3^+$ ,  $\text{TcO}(\text{OH})^+$ ,  $\text{TcO}(\text{OH})_2$ ,  $[\text{TcO}(\text{OH})_2]_2$ ,  $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tc}(\text{OH})_4$ ,  $\text{TcO}_3^{2-}$  et  $\text{TcO}_4^{4-}$  [RAR-83] et  $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$  [BUR-97].

L'ion aquo simple  $\text{Tc}^{4+} \cdot x \text{H}_2\text{O}$  n'a jamais été observé en raison de sa très forte tendance à l'hydrolyse. Cependant, les complexes de la forme  $\text{Tc}(\text{SCN})_6^{2-}$  [SCH-73 ; RAR-99] et  $\text{TcCl}_6^{2-}$  sont décrits et sont à l'origine du développement de méthodes d'analyse du technétium [LAV-70].

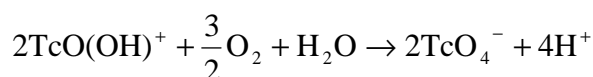
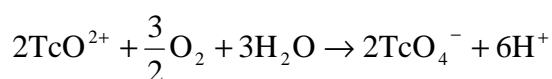
L'hydrolyse de  $\text{TcO}^{2+}$ , à des pH > 2, conduit successivement à l'obtention de  $\text{TcO}(\text{OH})^+$ ,  $\text{TcO}(\text{OH})_2$  et au produit de dimérisation  $[\text{TcO}(\text{OH})_2]_2^0$ . L'espèce  $\text{TcO}^{2+}$  semble prédominer aux pH inférieurs à 1,5 en milieu acide non complexant.



La forme  $\text{TcO}_3^{2-}$  est proposée dans les milieux alcalins, sans aucune preuve [BRA-75 ; RAR-83]. Les réactions d'hydrolyse favorisées par l'augmentation du pH entraînent la formation d'hydroxocation ( $\text{TcO}(\text{OH})^+$  [GOR-69 ; GUE-73a ; GUE-73b ; BRA-75 ; SUN-79],  $\text{Tc}(\text{OH})_2^{2+}$  [OWU-77] et  $\text{Tc}(\text{OH})_3^+$  [OWU-77]), d'hydroxyde ( $\text{Tc}(\text{OH})_4$  [OWU-77]) d'oxyde hydraté ( $\text{TcO}(\text{OH})_2$  [GOR-69 ; ..... GUE-73a ; GUE-73b ; BRA-75 ; SUN-79]) et de formes polymériques colloïdales.

L'état d'oxydation (IV) du technétium est ainsi stable dans les conditions réductrices et les espèces solubles prédominent seulement aux pH très acides.

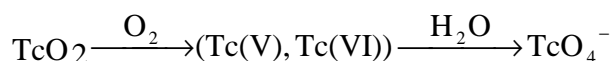
En présence d'oxygène, les formes solubles de Tc(IV) s'oxydent facilement en  $\text{TcO}_4^-$  [LIE-87] selon :



La présence d'ions chlorure dans la sphère de coordination des atomes de technétium de la surface semble accélérer la dissolution, cet effet disparaissant en solution acide. Ce phénomène peut être attribué à la stabilisation par complexation de Tc(IV) en présence de chlorures qui induit un ralentissement de l'oxydation en  $\text{TcO}_4^-$  [LIE-87].

De plus, la présence d'oxygène dissout augmente la vitesse de dissolution de  $\text{TcO}_2$  (s) : l'étape limitante de la dissolution semble être une réaction chimique avec l'oxygène à la surface de l'oxyde [LIE-87].

Le schéma de dissolution envisagé est le suivant :



Des complexes chlorés de Tc(IV) sont stables sous forme de  $\text{TcCl}_6^{2-}$  [KAN-69 ; VIN-74] et de  $\text{TcCl}_5^-$  [KOY-68 ; KAW-76].

Néanmoins, l'ion  $\text{TcCl}_6^{2-}$  s'hydrolyse en milieu acide peu concentré avec formation selon un phénomène d'aquation de  $\text{TcCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ ,  $\text{TcCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{aq})$ ,  $\text{TcCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3^+$  et de  $\text{TcO}_2$  hydraté [KOY-68 ; KAN-69 ; KAW-76 ; IAN-81].

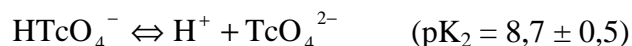
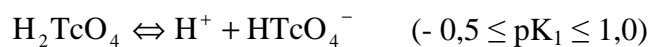
Il est important de souligner que les ions de Tc(IV) ne sont pas stables sous irradiation  $\gamma$  et s'oxydent en ions heptavalents  $\text{TcO}_4^-$  [LEF-63].

### I-1-5-3. Degré d'oxydation (VI)

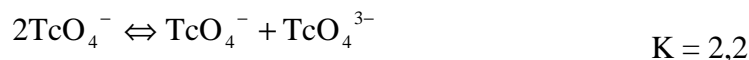
Dans des conditions réductrices, la plupart des études indiquent qu'en milieu complexant,  $\text{TcO}_4^-$  capte un électron pour former l'anion tétraoxotechnétate  $\text{TcO}_4^{2-}$ .

L'état d'oxydation (VI) peut exister en milieu acide sous deux formes protonées instables :  $\text{HTcO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{TcO}_4$  [RAR-83].

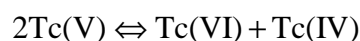
Les équilibres de dissociation de ces acides s'écrivent comme suit [KRY-79] :



En solution aqueuse, Tc(VI) est très instable et il présente une forte tendance à la dismutation en Tc(VII) et Tc(VI) puis Tc(IV) (rapide) en milieu alcalin [RAR-83] :



Et en milieu acide, il se dismute selon des réactions très complexes [PIK-77 ; DEU-78].



Ces réactions sont controversées car les espèces obtenues n'ont pas forcément été caractérisées et la plupart de ces affirmations se font à partir de déductions probables par rapport au diagramme de phases.

L'oxyde  $\text{TcO}_3$  est également connu et son existence est avancée à l'état solide, liquide et gazeux [RARD-99 ; DAR-96].

#### I-1-5-4. Degré d'oxydation (V)

Les diverses formes possibles de Tc(V) en fonction de l'acidité sont des espèces monomères cationiques  $\text{Tc}^{5+}$ ,  $\text{TcO}^{3+}$ ,  $\text{TcO}_2^+$ ,  $\text{TcO(OH)}^{2+}$ ,  $\text{TcO(OH)}_2^+$ , des espèces monomères anioniques  $\text{TcO}_3^-$ ,  $\text{TcO}_4^{3-}$ , des espèces neutres  $\text{TcO(OH)}_3$ ,  $\text{TcO}_2(\text{OH})$  et des espèces polymères.

L'ion simple  $\text{Tc}^{5+}$  est trop instable pour ne pas être hydrolysé et être viable en solution non complexante même très acide, mais son complexe  $\text{Tc(SCN)}_6^-$  est couramment utilisé à des fins analytiques [CRO-57 ; SCH-73 ; RAR-99].

Les entités  $\text{TcO}^{3+}$  et  $\text{TcO}_2^+$  sont engagées dans de nombreux complexes, mais n'ont jamais été observées, ni postulées en l'absence de complexants [RAR-83].

Les autres espèces quant à elles, ont été proposées comme intermédiaires réactionnels sans avoir été mises en évidence.

En milieu inorganique, le Tc(V) est soumis au même processus de dismutation que Tc(VI) par l'intervention de réactions chimiques couplées. Cependant, elles sont plus lentes, ce qui lui permet d'avoir un temps de vie plus long.

Des études polarographiques de la réduction de Tc(VII) en Tc(IV) montrent que Tc(V) est stable dans des conditions de milieu très fortement alcalin <sup>[BUR-97]</sup>.

En milieu complexant, Tc(V) est stabilisé par la formation de complexes. Par exemple, les complexes chlorés de Tc(V) sont relativement stables en milieu acide chlorhydrique concentré sous forme de  $\text{TcOCl}_5^{2-}$  <sup>[JEZ-67 ; SPI-71 ; RAJ-81 ; THO-80]</sup> et de  $\text{TcOCl}_4^-$  <sup>[COT-79 ; THO-80]</sup>.

### I-1-5-5. Les autres degrés d'oxydation

Des solutions de technétium trivalent ont été obtenues par voie électrochimique dans l'acide chlorhydrique, sulfurique ou dans les milieux complexants (pyrophosphate, polyphosphate). Les différentes espèces proposées du technétium à l'état d'oxydation (III) sont :  $\text{Tc}^{3+}$ ,  $\text{TcO}^+$ ,  $\text{Tc(OH)}^{2+}$  <sup>[GRA-79 ; RAR-83]</sup>,  $\text{TcO(OH)}$ ,  $\text{Tc(OH)}_3$  et  $\text{Tc}_2\text{O}_3$  <sup>[PIH-79]</sup>. La forme thermodynamiquement stable ne serait pas  $\text{TcO}^+$  susceptible de se dismuter en  $\text{Tc(O)}$  et  $\text{TcO}_2$  mais plutôt  $\text{Tc}^{3+}$  <sup>[ZEL-87]</sup>.

Les complexes chlorés peu stables de Tc(III) sont mentionnés sous forme de  $\text{Tc(OH)Cl}_5^{3-}$  <sup>[RAR-83]</sup> et de  $\text{Tc(H}_2\text{O)}_2\text{(OH)Cl}_3^-$  <sup>[HUB-87]</sup> ou de  $\text{Tc(OH)Cl}_3^-$  <sup>[PUI-95]</sup>.

Les complexes carbonatés de Tc(III) sont quant à eux relativement stables et ne dismutent pas même à pH = 12 (la dismutation se produit pour des pH ≥ 3 en milieu non complexant) <sup>[PAQ-85]</sup>.

Le technétium à l'état d'oxydation (II) existe, en présence de complexant, sous forme de  $\text{Tc}^{2+}$  stable en solution vers pH = 1, mais il se dismute pour des pH supérieurs selon l'équilibre <sup>[RAR-83]</sup> :



Le technétium à l'état d'oxydation (I) est instable mais est stabilisé en solution par des liaisons avec des ligands accepteurs  $\Pi$  ( $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$  ...), par exemple dans les complexes comme  $\text{Tc(CN)}_6^{5-}$  <sup>[SCH-83 ; HOU-95a ; HOU-95b]</sup>.

Le technétium à l'état d'oxydation (0) existe sous forme métallique stable Tc(0) ou engagé dans des composés carbonyle comme  $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ .

La chimie de Tc(-I) est quant à elle celle des métaux carbonyle. Dans cette famille de complexes obtenus à partir des métaux de transition, l'atome métallique, placé au centre du complexe est à un degré d'oxydation faiblement positif, nul ou faiblement négatif. Le ligand carbonyle stabilise ainsi les faibles états d'oxydation.

### **I-1-6. Toxicité**

Pour  $^{99}\text{Tc}$ , la toxicité chimique est supérieure à la toxicité radiologique.

La période effective (temps au bout duquel la moitié du radionucléide incorporé a disparu du corps humain) de  $^{99}\text{Tc}$  avoisine les 3 jours. La Dose Par Unité d'Incorporation (DPUI) par inhalation est égale à  $4.10^{-10}$  Sv contre  $6,4.10^{-10}$  Sv par ingestion. Le facteur d'ingestion est quant à lui égal à 0,5.

La distribution corporelle de  $^{99}\text{Tc}$  par contamination interne se fait essentiellement dans la globalité du corps (distribution uniforme ou homogène) et les organes cibles sont la thyroïde, les glandes salivaires, le foie et le tractus gastro-intestinal. L'ingestion peut entraîner des altérations fonctionnelles et histologiques de la thyroïde. La dose létale 50 est de 13 mg/kg [CEA-03]

## **I-2. Analogues chimiques du technétium**

### **I-2-1. Le rhénium**

#### **I-2-1-1. Généralités**

Le rhénium (du latin *Rhenus* signifiant « le Rhin ») est l'élément naturel qui a été découvert le plus tard. C'est en 1925 que Walter Noddack, Ida Tacke et Otto Berg l'ont découvert en Allemagne dans le minerai de platine et dans la colombite. Ils en ont aussi trouvé dans la gadolinite par spectroscopie de rayons X et dans la molybdénite. En 1928, ils en ont extrait 1 g à partir de 660 kg de molybdénite.

#### **I-2-1-2. Propriétés physico-chimiques et nucléaires**

Le rhénium est l'élément de numéro atomique 75 et de masse atomique 186,21. C'est un métal de transition du groupe VIIB et de la 6<sup>ème</sup> période dont la structure électronique est définie par  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^56s^2$ . Le rhénium comprend 2 isotopes stables (Tableau I-1).

Les degrés d'oxydation du rhénium varient de (+I) à (+VII). Le rhénium est utilisé pour améliorer la résistance thermique du filament des fours électriques, dans la production de thermocouples et comme catalyseur dans l'industrie chimique.

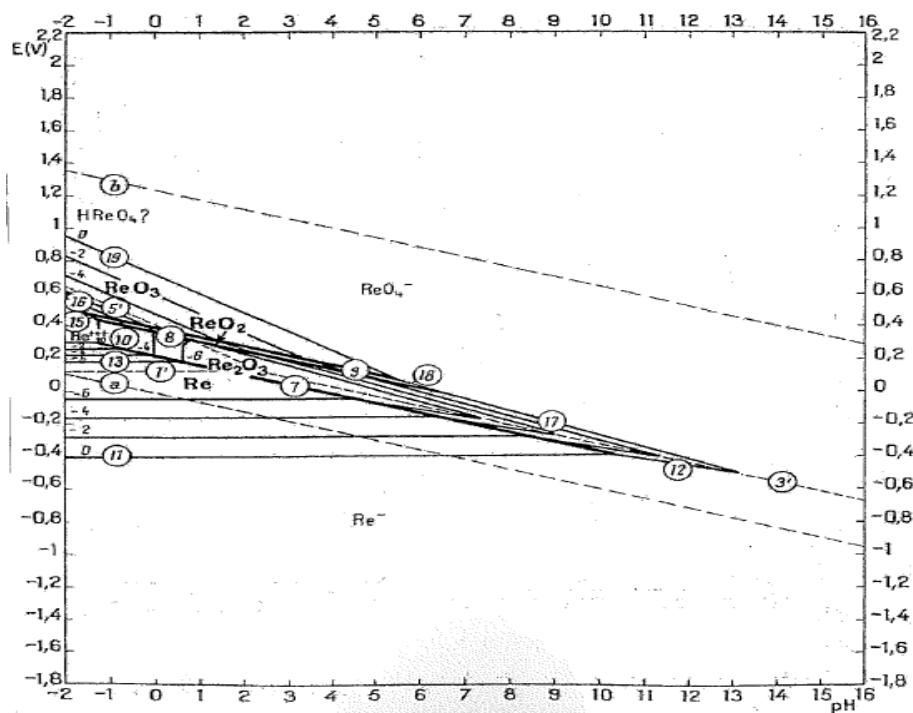
Il a pour particularité de n'être ni attaqué par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide sulfurique mais se dissout dans l'acide nitrique.

**Tableau I-1. Données sur les isotopes stables du rhénium** [IUPAC-98 ; MIL-88]

| Isotope stable         | Abondance naturelle (%) | Masse atomique |
|------------------------|-------------------------|----------------|
| $^{185}_{75}\text{Re}$ | 37,40                   | 184,952951     |
| $^{187}_{75}\text{Re}$ | 62,60                   | 186,955744     |

### I-2-1-3. Chimie du rhénium

Le diagramme potentiel-pH (Figure I-4) montre que, à potentiel élevé, le rhénium existe au degré d'oxydation (+VII) sous la forme d'ions oxygénés  $\text{ReO}_4^-$  (anion perrhénate).



**Figure I-4. Diagramme Eh-pH du rhénium en solution aqueuse à 298 K** [HAN-90]

Tout comme le technétium, la forme la plus stable en solution est l'anion perrhéate  $\text{ReO}_4^-$ . Les degrés d'oxydation (+VII), (+VI), (+IV), (+III) et à un degré moindre (0) sont stables en présence d'eau et en l'absence de complexants forts.

## **I-2-2. Le molybdène**

### **I-2-2-1. Généralités**

En 1781, C. W. Scheele produit à partir de la molybdénite minérale,  $\text{MoS}_2$ , l'oxyde d'un nouvel élément distinct du graphite mais dont il pensait, de premier abord, qu'ils étaient identiques. Le molybdène métal a été isolé 3 ou 4 ans plus tard par P. J. Hjelm en chauffant l'oxyde avec du charbon actif. Le nom est dérivé du mot grec du plomb, *molybdos*, due à la confusion entre les minéraux mous et noirs utilisés en écriture (*plumbago* ou « plomb noir » pour le graphite) <sup>[PAS-59]</sup>.

Avec une abondance d'environ  $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  dans la croûte terrestre <sup>[EMS-91]</sup>, le molybdène est un métal rare dont la concentration dans le minerai est faible. Le plus important filon de molybdène est le sulfite de molybdène,  $\text{MoS}_2$ , qu'on trouve au Colorado (USA).  $\text{MoS}_2$  est séparé par flottation puis carbonisé pour obtenir  $\text{MoO}_3$ .

Le remplacement du tungstène par le molybdène dans les aciers augmente leur ténacité ainsi que leur résistance à la traction.

### **I-2-2-2. Propriétés physico-chimiques et nucléaires**

Le molybdène est l'élément de numéro atomique 42 et de masse atomique 95,94. C'est un métal de transition du groupe VIB et de la 5<sup>ème</sup> période dont la structure électronique est définie par  $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$ . Les degrés d'oxydation s'étendent de (-II) à (+VI), le degré (+VI) étant le degré le plus stable en solution aqueuse. Le molybdène comprend 7 isotopes stables (Tableau I-2).

**Tableau I-2. Données sur les isotopes stables du molybdène** [IUPAC-98 ; MIL-88].

| Isotope stable         | Abondance naturelle (%) | Masse atomique |
|------------------------|-------------------------|----------------|
| $^{92}_{42}\text{Mo}$  | 14,84                   | 91,906809      |
| $^{94}_{42}\text{Mo}$  | 9,25                    | 93,905085      |
| $^{95}_{42}\text{Mo}$  | 15,92                   | 94,905841      |
| $^{96}_{42}\text{Mo}$  | 16,68                   | 95,904678      |
| $^{97}_{42}\text{Mo}$  | 9,55                    | 96,906020      |
| $^{98}_{42}\text{Mo}$  | 24,13                   | 97,905407      |
| $^{100}_{42}\text{Mo}$ | 9,63                    | 99,907477      |

Le molybdène est une impureté présente dans les gaines de zircaloy-4 et dans le combustible dont la teneur dépend de la qualité de fabrication (300  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de molybdène ont été inventoriés dans l'oxyde d'uranium [IRSN-00]). Le molybdène est présent dans les aciers austénitiques, utilisés pour les gaines et les tubes de générateurs de vapeur. La composition de ces aciers est présentée dans le tableau I-3. La présence de chrome dans l'acier accroît sa résistance à la corrosion, et l'ajout de molybdène améliore la résistance au fluage.

**Tableau I-3. Composition de plusieurs aciers austénitiques** [GAU-86].

| Désignation          | C %  | Cr %    | Ni %    | Divers          |
|----------------------|------|---------|---------|-----------------|
| <b>304</b>           | 0,06 | 18 - 20 | 8 - 11  | -               |
| <b>316</b>           | 0,10 | 16 - 18 | 10 - 14 | Mo 2 - 3 %      |
| <b>316 stabilisé</b> | 0,10 | 16 - 18 | 10 - 14 | Mo 2 - 3 % + Ti |

### I-2-2-3. Chimie du molybdène

Le molybdène sous forme métallique pure peut être dissous en milieu HCl dilué mais pas en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . L'acide nitrique dilué ou concentré et l'eau régale passivent le métal. En présence d'alcalins, il se forme rapidement le composé  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Le molybdène hexavalent est le degré d'oxydation le plus stable en milieu aqueux. Nous nous limiterons donc à l'étude du degré d'oxydation (+VI) du molybdène. Les différentes espèces de molybdène qui peuvent

exister en solution aqueuse en fonction du pH et de la concentration en molybdène sont regroupées dans le tableau I-4.

Pour les solutions dont le pH est supérieur à 6, la seule espèce de molybdène existante est l'anion tétraédrique  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Lorsque ces solutions sont très fortement acidifiées, on assiste à deux phénomènes liés à la concentration en Mo(VI) dans le milieu. Lorsque la concentration en Mo(VI) est supérieure à  $10^{-4}$  M, on assiste à la polymérisation de  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Lorsqu'elle est inférieure à  $10^{-4}$  M, on assiste à la formation d'espèces hydroxo monomères.



**Tableau I-4. Principales espèces de Mo(VI) existant dans différentes solutions aqueuses**

[LAN-92].

| Mo (VI)<br>mol.L <sup>-1</sup> | Milieu                           | pH ou<br>molarité       | Espèces   |
|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------|---|
| toutes                         |                                  | > 6                     | MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  |
| < 10 <sup>-4</sup>             | Non complexant HClO <sub>4</sub> | 0,5 – 3 M               | MoO <sub>2</sub> (OH) <sup>+</sup>  |
|                                |                                  | 3 – 10 M                | MoO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>  |
| > 10 <sup>-4</sup>             | Non complexant HClO <sub>4</sub> | 3 – 10 M                | H <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2+</sup><br>H <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>3+</sup>  |
|                                |                                  | 1 < pH < 6              | Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup><br>HMo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>5-</sup><br>H <sub>2</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>4-</sup><br>Mo <sub>8</sub> O <sub>26</sub> <sup>4-</sup><br>MoO <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>MoO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub><br>MoO <sub>2</sub> (OH) <sup>+</sup> |
| < 10 <sup>-4</sup>             | Sulfurique                       | 2 - 1,1                 | MoO <sub>2</sub> (OH) <sup>+</sup><br>Pas de formation de dimère  |
| > 10 <sup>-4</sup>             | Sulfurique                       | 5 - 8 M                 | Mo(OH) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup><br>Pas de dimérisation  |
| < 10 <sup>-4</sup>             | Chlorhydrique                    | 6 M                     | MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  |
|                                |                                  | 12 M                    | MoO <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  |
| > 10 <sup>-4</sup>             | Fluorhydrique                    | [H <sup>+</sup> ] > 5 M | MoO <sub>2</sub> F <sub>3</sub> <sup>-</sup>  |

## **I-2-3. Le ruthénium**

### **I-2-3-1. Généralités**

Le ruthénium, du latin *Ruthenia* qui signifie « Russie », a été identifié et isolé en 1844 par Karl Karlovich Klaus. Il a montré que l'oxyde de ruthénium contenait un nouveau métal et en a extrait 6 g de la partie insoluble dans l'eau régale du platine brut.

Jöns Jacob Berzelius et Gottfried Osann l'avaient presque découvert en 1827, quand ils ont examiné les résidus de la dissolution du platine brut des montagnes de l'Oural dans l'eau régale. Berzélius n'a pas trouvé de nouveau métal mais Osann pensait en avoir trouvé trois et a nommé l'un d'entre eux ruthénium.

Il est possible également que le chimiste polonais Jędrzej Sniadecki l'ait isolé en 1807 (il l'avait nommé *vestium*) à partir de minerai de platine, mais ses travaux ne furent jamais confirmés et il renonça aux droits sur sa découverte.

Avec le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, et le platine, le ruthénium fait partie du « groupe des platine ». Il se rencontre la plupart du temps à l'état natif (sous forme de métal) ou en alliage avec du platine. Le minéral de ruthénium le plus important est la laurite (RuS<sub>2</sub>). Des traces de ruthénium sont observées dans une série de minerais de nickel et de cuivre.

La production mondiale s'élève à environ 12 tonnes par an et il est souvent un sous-produit de l'extraction des métaux précieux de la « mine du platine » (iridium, rhodium, platine et palladium).

### **I-2-3-2. Propriétés physico-chimiques et nucléaires**

Le ruthénium est l'élément de numéro atomique 44 et de masse atomique 101,07. C'est un métal de transition du groupe VIII B et de la 5<sup>ème</sup> période dont la structure électronique est définie par [Kr] 4d<sup>7</sup>5s<sup>1</sup>. Le ruthénium comprend 7 isotopes stables (Tableau I-5). Les degrés d'oxydation du ruthénium varient de (0) à (+VIII).

Le ruthénium est utilisé en temps que supraconducteur ou catalyseur. Il renforce également la résistance du titane à la corrosion. En alliage, il permet de rendre résistants le platine et le palladium et d'en faire par exemple des électrodes ou encore des plumes pour stylos.

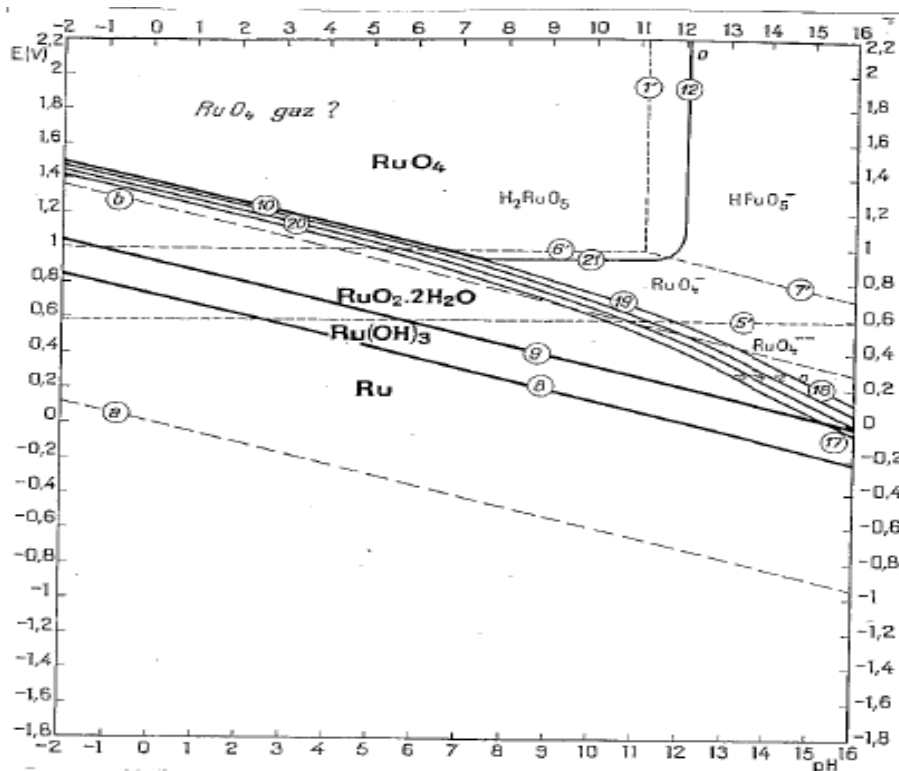
**Tableau I-5. Données sur les isotopes stables du ruthénium** <sup>[IUPAC-98 ; MIL-88]</sup>.

| Isotope stable         | Abondance naturelle (%) | Masse atomique |
|------------------------|-------------------------|----------------|
| $^{96}_{44}\text{Ru}$  | 5,54                    | 95,907599      |
| $^{98}_{44}\text{Ru}$  | 1,87                    | 97,905287      |
| $^{99}_{44}\text{Ru}$  | 12,76                   | 98,905939      |
| $^{100}_{44}\text{Ru}$ | 12,60                   | 99,904219      |
| $^{101}_{44}\text{Ru}$ | 17,06                   | 100,905582     |
| $^{102}_{44}\text{Ru}$ | 31,55                   | 101,904348     |
| $^{104}_{44}\text{Ru}$ | 18,62                   | 103,905424     |

### I-2-3-3. Chimie du ruthénium

Le ruthénium est inaltérable à l'air à température ambiante mais il s'oxyde vers 1073 K. Il est pratiquement inattaquable par les acides, y compris l'eau régale. Le chlorate de potassium est la seule exception et entraîne une oxydation explosive.

Le diagramme potentiel-pH (Figure I-5) montre que, à potentiel élevé, le ruthénium existe aux degrés d'oxydation (+VIII) et (+VII) respectivement sous la forme  $\text{RuO}_4$  et d'ions oxygénés  $\text{RuO}_4^-$  (anion perruthénate).

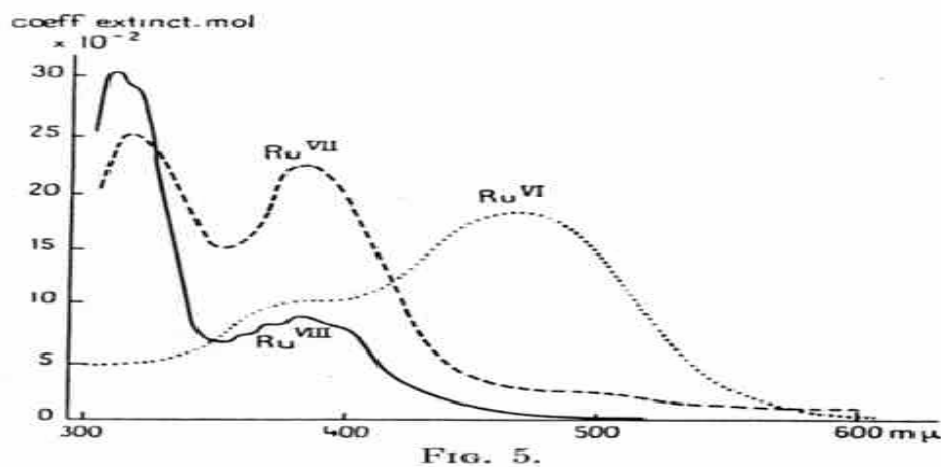


**Figure I-5.** Diagramme Eh-pH du ruthénium en solution aqueuse à 298 K [HAN-90].

Les degrés d'oxydation (+IV), (+III), (0) sont stables en présence d'eau et en l'absence de complexants forts.

Les formes anioniques  $\text{RuO}_4^-$  ou encore  $\text{RuO}_4^{2-}$  sont quant à elles peu stables en solution aqueuse.

Pour préciser le caractère acide du tétroxyde de ruthénium en solution, plusieurs séries de travaux ont été entreprises. Le spectre de ce dernier a été déjà mesuré dans des solutions d'acide perchlorique, de 300 à 600 m $\mu$  (Figure I-6).



**Figure I-6.** Spectres UV des formes oxydées du ruthénium [PAS-92].

### I-3. Technétium dans l'environnement

#### I-3-1. Sources de la présence de technétium dans l'environnement

Dans le milieu terrestre, seuls les minerais de molybdène et d'uranium contiennent des traces infimes de Tc dues à l'action du rayonnement cosmique sur le molybdène et à la fission de l'uranium <sup>[HOL-93]</sup>. Cependant, de faibles quantités ont été isolées à partir de pechblende africaine et sont attribuées à la fission spontanée de <sup>235</sup>U dans le minerai. Le technétium est ainsi généralement considéré comme n'existant plus naturellement sur Terre, mais il est présent dans les systèmes où s'élabore la matière comme les étoiles.

Les principales sources de technétium dans l'environnement proviennent des activités humaines comme les essais nucléaires atmosphériques (<sup>99</sup>Tc dans la biosphère), les rejets des centrales nucléaires (incluant le retraitement du combustible), les retombées de l'accident de Tchernobyl et les rejets des applications médicales (<sup>99m</sup>Tc) <sup>[SPA-88]</sup>. <sup>99</sup>Tc fait ainsi partie des radionucléides à vie longue dont la gestion pose actuellement problème.

Le radionucléide <sup>99</sup>Tc est présent en quantité pondérable essentiellement dans les combustibles irradiés ayant séjourné dans un réacteur nucléaire <sup>[LIE-87 ; LIE-88]</sup>. La quantité de <sup>99</sup>Tc s'élève à environ 1 kg/tU, le combustible irradié pris comme référence étant un oxyde d'uranium enrichi à 3,5 % en isotope 235, irradié à 33 000 Mégawatts.jour par tonne dans un réacteur à eau sous pression et refroidi trois ans <sup>[LIE-93]</sup>.

La majeure contribution à sa présence dans l'environnement est issue de <sup>99</sup>Tc libéré durant le cycle du combustible nucléaire et notamment via les rejets autorisés d'effluents liquides et l'émission de composés volatils dans l'atmosphère <sup>[EHR-78]</sup> (environ 1 MBq par an dont 25 % vers l'atmosphère, rejeté par un Réacteur à Eau Pressurisée de 900 MWe <sup>[HOL-93]</sup>). Les sources majeures de <sup>99</sup>Tc en milieu marin sont pour la Manche, les rejets de l'usine de AREVA/NC La Hague et pour la mer d'Irlande ceux de British Nuclear Fuels (BNFL) à Sellafield. Au niveau mondial, plus de 1 000 TBq de <sup>99</sup>Tc auraient été rejetés jusqu'en 1984 dans le milieu naturel par les usines de retraitement des combustibles usés <sup>[LUY-86]</sup>. Les rejets liquides de l'usine de La Hague en mer ont été au maximum de 25 TBq en 1985 et ont décliné depuis 1990. Ils ont été de moins de 1 TBq par an pour la période 1996-1999. En revanche, les rejets de l'usine de Sellafield ont varié de 5 à plus de 100 TBq par an de 1978 à 1999. L'autorisation de rejet de cette installation est de 90 TBq par an depuis 2000 et différentes options sont étudiées pour réduire ces rejets jusqu'à moins de 10 TBq par an à partir de 2006. Par ailleurs, le technétium fait partie des radionucléides étudiés dans le domaine de la gestion des déchets radioactifs. Il est, par exemple, présent à raison de 810 g.t<sup>-1</sup> dans un combustible UOX déchargé à 33 GW.j.t<sup>-1</sup> <sup>[LEC-02]</sup>.

Une contribution mineure dans l'environnement provient des applications en médecine nucléaire de cet élément rejeté après avoir suivi le métabolisme des patients [WIL-79 ; DES-86 ; LIE-93]. Même si cette contribution reste faible devant celle des combustibles irradiés, elle peut tout de même s'avérer significative localement, par exemple dans des stations d'épuration qui traitent les eaux usées d'installations hospitalières ou d'autres institutions utilisant ce radionucléide.

Les contributions des essais nucléaires (environ 150 à 170 TBq [YOS-96]), des sites de stockage des déchets radioactifs et de la fission naturelle spontanée de l'uranium sont considérées comme négligeables comparées à celle des précédentes sources citées.

Toutes ces sources indiquant la présence de technétium dans l'environnement nous amènent à l'étudier dans le milieu aquatique et les sols.

### **I-3-2. Technétium dans les eaux**

Les mesures déjà effectuées dans l'environnement concernent essentiellement le milieu marin (crevettes, huîtres [BRO-98]) avec des concentrations variables selon la localisation des prélèvements. Dans les eaux océaniques vers les Açores, une concentration de 5 mBq.m<sup>-3</sup> en <sup>99</sup>Tc est mesurable due aux retombées des essais nucléaires [DAH-95]. En mer d'Irlande, du fait des rejets de l'usine de Sellafield, des concentrations de 10 Bq.m<sup>-3</sup> au sud à 1 850 Bq.m<sup>-3</sup> à proximité du site sont rapportées [BNF-91 ; MAC-02]. En Manche, les concentrations sont de l'ordre de 0,1 Bq.m<sup>-3</sup> près de La Hague [BNF-91].

#### **I-3-2-1. Mobilité et biodisponibilité en milieu aquatique continental (eaux douces)**

Le technétium se disperse de façon conservative en milieu aquatique. Il est un bon traceur de l'eau [AAR-97].

Dans les eaux naturelles, le technétium est majoritairement associé à la phase dissoute, sous forme d'anion pertechnétate, TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> [BLA-86]. C'est sa forme chimique la plus stable et aussi celle qui est prévisible à la suite d'un rejet normal d'usine de retraitement [SCH-87]. Le coefficient de partage eaux-matières solides du technétium est faible en milieu aéré car les particules organiques et inorganiques sont essentiellement électronégatives [KAP-98].

En ce qui concerne les sédiments,  $TcO_4^-$  se fixe très peu sur les matières en suspension, sauf peut être sur les matières organiques. Une fixation plus importante peut se produire dans le sédiment, en milieu acide ou réducteur, ainsi que sous l'influence de micro-organismes, avec une cinétique très lente (1 - 10 jours) (cf. Tableau I-6).

**Tableau I-6. Coefficients de distribution  $K_d$  eau-matière en suspension ( $Bq.kg^{-1}$  de solide sec par  $Bq.L^{-1}$  d'eau [WIL-79 ; LIE-87 ; BIR-97]).**

| Conditions  | Types de sédiments         | $K_d$                       |
|-------------|----------------------------|-----------------------------|
| Oxydantes   | Sédiments aérobies         | $7.10^{-3} - 2,8.10^0$      |
|             | pH neutre (après 10 jours) | $1,0.10^{-1} - 3,0.10^{-1}$ |
|             | Sédiments organiques       | $4,3.10^0 - 1,3.10^1$       |
|             | Sédiments sableux          | $1,0.10^{-1}$               |
|             | Sédiments argileux         | $4,0.10^{-1}$               |
| Réductrices | pH neutre (après 10 jours) | $1,0.10^{-3}$               |
|             | Sédiments organiques       | $1,4.10^1 - 9,2.10^3$       |
|             | Sédiments sableux          | $3,0.10^{-1}$               |
|             | Sédiments argileux         | $5,0.10^{-1}$               |

$TcO_4^-$  est plus adsorbé quand le pH diminue et lorsque le taux de matière organique augmente, conditions dans lesquelles les sédiments présentent davantage de charges positives de surface. L'assemblage avec les molécules organiques est stable [STA-86]. Le pertechnétate précipite en milieu fortement réducteur et ses formes réduites insolubles sont ( $TcO_2$ ,  $2H_2O$ ),  $TcO(OH)_2$  ou des co-précipités formés avec des ions sulfure. Des bactéries anaérobies précipitent enzymatiquement  $TcO_4^-$  dans leur cellule [LLO-97]. Un cas de bio-sorption *in situ*, au fond d'un lac, a été rapporté [PER-96].

Le technétium est biodisponible pour les êtres vivants aquatiques. La grande majorité des études concerne cependant les espèces et les écosystèmes marins. Les milieux d'eau douce sont encore très peu étudiés. De plus, les extrapolations sont difficiles notamment de par la diversité des espèces et des milieux (salinité) concernés. Toutefois, l'absorption et l'élimination par les végétaux mettent en jeu la forme  $TcO_4^-$ . A sa fixation externe passive sur les parois cellulaires [GAR-93] s'ajoute son pompage actif par les végétaux [BLA-86]. Les mécanismes de bio-accumulation les mieux connus concernent la lentille d'eau, qui se contamine par voie foliaire [HAT-00]. Une fois dans la plante, le technétium est immobilisé sous

forme réduite puis complexée. La réduction est un phénomène énergétique associé à la photosynthèse et l'accumulation suit une cinétique du premier ordre.

En revanche, les formes réduites du technétium ne sont pas mobilisables par les végétaux aquatiques [SHE-91]. L'oxydation au voisinage de la rhizosphère est sans influence sur la spéciation du technétium éventuellement immobilisé dans les sédiments.

Chez les animaux aquatiques, quel que soit le niveau trophique, le technétium s'accumule dans les tissus mous chez les mollusques et dans le tractus digestif pour les poissons. Leur niveau de contamination est plus important par voie directe que par voie trophique, conformément à la prédominance de  $\text{TcO}_4^-$  soluble [BLA-82 ; BLA-86].

### **I-3-2-2. Mobilité et biodisponibilité en milieu aquatique marin**

Dans l'eau de mer, le technétium se trouve à l'état  $\text{TcO}_4^-$ . Le technétium réduit se re-oxyde immédiatement à l'état Tc(VII) en eau de mer aérée [MAS-81].

Les usines de retraitement (La Hague dans la Manche et Sellafield en mer d'Irlande) rejettent le technétium à l'état de  $\text{TcO}_4^-$  très soluble qui se comporte comme un élément conservatif. C'est un traceur des masses d'eau qui, du fait de sa longue période, est transporté sur de longues distances en Manche, Mer d'Irlande, Mer du Nord pour se disperser en Arctique jusqu'en mer de Kara à l'est et vers le Groenland à l'ouest [DAH-95 ; KER-99 ; SMI-01]. De nombreuses études mettent à profit ces rejets pour étudier la dispersion de  $^{99}\text{Tc}$  en Atlantique nord-est [MCC-02 ; LIN-03 ; KER-04].

Pour les sédiments, les valeurs de  $K_d$  sont généralement très faibles ( $< 1 \text{ Bq.kg}^{-1}$  de solide sec par  $\text{Bq.L}^{-1}$  d'eau). Néanmoins, des valeurs de  $K_d$  de l'ordre de  $1.10^3$  sont observées expérimentalement sur des sédiments très réducteurs [MAS-81].

Les bactéries et la matière organique jouent un rôle important dans la sorption du technétium par les sédiments : un sédiment réducteur placé en condition stérile ne fixe pas le technétium [MAS-81]. Le rôle des micro-organismes dans la réduction du technétium a été étudié expérimentalement avec des souches bactériennes en culture [LLO-98 ; LLO-00].  $\text{TcO}_4^-$  est réduit en formes insolubles mais aussi en formes solubles [WIL-00]. Tc(IV) forme ainsi des complexes avec les oxydes de fer et d'aluminium, la matière organique et les sulfures [HEN-89 ; WIL-00]. Après réduction, le technétium est piégé entre les grains sédimentaires. La matière organique est la phase de fixation majeure en milieu réducteur, les ions sulfure jouant un rôle secondaire.



La géochimie du technétium est complexe et dépend essentiellement de la concentration en matière organique [KEI-03 ; KEI-04].

Parmi les végétaux et notamment les algues, seules les algues brunes (en particulier les fucales) fixent le technétium [MAS-81 ; APR-83 ; TOP-84]. Les activités dues aux retombées des essais nucléaires sont de l'ordre de 1 Bq.kg<sup>-1</sup> sec dans les fucales [HOL-86]. En Manche, des concentrations maximales de 3 700 Bq.kg<sup>-1</sup> sec ont été mesurées à Goury en 1985 [MAS-95]. En mer d'Irlande des concentrations de 213 kBq.kg<sup>-1</sup> sec ont été observées près de Sellafield en 1995 [MCC-97].

Les facteurs de concentration FC (Bq.kg<sup>-1</sup> de végétal frais par Bq.L<sup>-1</sup> d'eau), de l'ordre de 10<sup>4</sup> à 10<sup>5</sup> ont été déterminés, avec des différences inter-spécifiques pour les trois espèces de fucus les plus communes sur les côtes européennes [MAS-95] (Tableau I-7). La fixation de <sup>99</sup>Tc varie en fonction de la saison [PAT-90]. De ce fait, les longues séries temporelles d'analyses des concentrations en <sup>99</sup>Tc dans les fucales sont des outils précieux pour :

- déterminer l'extension et la vitesse de propagation des masses d'eau depuis les points de rejets,
- établir des relations entre les quantités rejetées et les activités mesurées en divers points des côtes européennes [DAH95 ; MAS-95 ; DAH-97] et
- prédire un impact en fonction de scénarii de rejets [NAW-04].

**Tableau I-7. Facteurs de concentration dans les végétaux (Bq.kg<sup>-1</sup> de végétal frais par Bq.L<sup>-1</sup> d'eau [MAS-95]).**

| Types d'algues brunes       | FC                   |
|-----------------------------|----------------------|
| Fucus serratus (in situ)    | 1,5.10 <sup>5</sup>  |
| Fucus vesiculosus (in situ) | 1,75.10 <sup>5</sup> |
| Fucus spiralis (in situ)    | 6,1.10 <sup>4</sup>  |

L'accumulation et la rétention du technétium ont été étudiées expérimentalement au cours des années 1970-1980 chez plusieurs variétés d'organismes marins comme les annélides, mollusques, crustacés, poissons [FOW-81 ; MAS-81 ; APR-83 ; BEA-82].

Les facteurs de concentration pour l'organisme entier sont généralement faibles (FC < 10). Cependant, des valeurs plus élevées (10 à 100) sont observées pour certains polychètes [MAS-81] et pour des mollusques, particulièrement l'orveau [BEA-82 ; BLA-82 ; MAS-86]. Des facteurs de

concentration très élevés ( $FC > 1\ 000$ ) sont rapportés pour les homards [PEN-81 ; MAS-81 ; SWI-85] ainsi que pour les langoustines [SWI-01]. Les autres crustacés décapodes (crabes, crevettes) ne présentent pas les mêmes capacités à concentrer le technétium.

La glande verte et l'hépatopancréas des homards sont les organes qui accumulent le plus le technétium, avec des facteurs de concentration compris respectivement entre 25 000 et 65 000 et entre 7 500 et 16 000 [BUS-97 ; MAS-89]. Dans l'hépatopancréas  $^{99}\text{Tc}$  est essentiellement présent dans le cytosol des cellules où il est associé à des protéines moléculaires de faible poids moléculaire [DUR-94 ; GOU-91]. La voie de contamination, par l'eau ou par la nourriture, affecte la cinétique d'excrétion. En effet, l'épuration est plus rapide après une contamination par l'eau (environ 51 jours) que par la nourriture (environ 108 jours). La mue et la maturité sexuelle jouent un rôle primordial sur le métabolisme du technétium [SWI-85 ; SMI-98 ; OLS-03].

Tc présente une bio-accumulation dans les algues brunes, les membranes cellulaires et autres organismes aquatiques [FIS-00 ; HAT-01]. Les études en milieu aquatique sont plus nombreuses qu'en milieu terrestre et montrent que le technétium est très biodisponible.

### **I-3-3. Technétium dans les sols**

A l'heure actuelle la plupart des études recensées sur le technétium dans les sols concernent son comportement dans les milieux naturels notamment grâce à des calculs de  $K_d$ . Ces études sont principalement menées sous l'égide de l'ANDRA dans le cadre du stockage en profondeur (*cf. Annexe I*). Elles sont entre autres réalisées pour évaluer la migration du technétium dans les argilites.

#### **I-3-3-1. Mobilité et biodisponibilité**

A l'exception de quelques zones géographiques limitées, les concentrations en technétium mesurées dans les divers compartiments du milieu continental sont négligeables. A Tchernobyl, dans les zones les plus touchées par l'accident (zone des 30 km autour du réacteur), les concentrations mesurées varient entre 1,1 et 14,1  $\text{Bq.kg}^{-1}$  de sol sec [UCH-99]. Les mesures relatives aux échantillons de sol sont peu nombreuses [UCH-00].

Les propriétés intrinsèques du technétium et les conditions d'oxydoréduction du milieu sont les principaux facteurs qui contrôlent sa mobilité dans le sol. En règle générale, le technétium se trouve sous forme d'anion pertechnate. C'est la forme la plus mobile, car sa

sorption sur la phase solide du sol est à la fois faible et réversible <sup>[ECH-97]</sup>. De ce fait, pour des conditions normales de sol (aéré et neutre à basique), le coefficient de distribution Kd du technétium est proche de 0 <sup>[KRU-02 ; SHE-90]</sup>.

Quand les conditions deviennent réductrices (anoxie et pH < 4), le technétium est susceptible d'être réduit en des formes insolubles et/ou précipités sous forme de sulfure ou d'oxyde de technétium (TcS<sub>2</sub>, Tc<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, TcO<sub>2</sub>, nH<sub>2</sub>O ...) moins mobiles et moins biodisponibles. Par exemple, dans les sols de rizière, le technétium s'accumule en surface sous une forme extrêmement peu remobilisable <sup>[TAG-99]</sup>. Dans certains cas, il peut y avoir fixation totale, irréversible ou très lentement réversible, de ces formes réduites aux sites de liaison des acides humiques <sup>[LAN-77]</sup>. Dans le cas des sols très acides (pH < 4), la part de technétium fixée par des argiles ou complexée avec la matière organique peut atteindre 60 % <sup>[YOS-96]</sup>, contre moins de 10 % <sup>[COU-83]</sup> dans les autres cas.

La sorption du technétium est corrélée principalement aux teneurs en carbone organique, en oxydes de fer et d'aluminium et en argiles des sols <sup>[GU-91]</sup> (Tableau I-8).

**Tableau I-8.** Coefficients de distribution Kd eau-sol (Bq.kg<sup>-1</sup> de sol sec par Bq.L<sup>-1</sup> d'eau <sup>[IAEA-94]</sup>

| Types de sols                   | Kd                   |
|---------------------------------|----------------------|
| Sol sableux et/ou acide         | 1,4.10 <sup>-1</sup> |
| Sol argileux                    | 1,0.10 <sup>-1</sup> |
| Sol limoneux ou texture moyenne | 1,2.10 <sup>-1</sup> |
| Sol organique (> 30 % de M.O.)  | 1,5.10 <sup>0</sup>  |

Les formes réduites du technétium forment des complexes avec la matière organique <sup>[SEK-97]</sup>, à moins que celle-ci ne réduise directement l'anion pertechnétate <sup>[GAS-78]</sup>. Les complexes formés avec la matière organique des sols sont très stables, en particulier avec les acides humiques <sup>[HEN-88 ; STA-86]</sup>. Le technétium est ainsi majoritairement présent dans les horizons organiques du sol. En revanche, la présence de complexants solubles tels que les acides organiques favorise sa mobilité <sup>[YOS-96]</sup>. D'autre part, les micro-organismes anaérobies, en particulier les bactéries ferri-réductrices et sulfato-réductrices, réduisent le technétium et contribuent à diminuer sa mobilité <sup>[LLO-98 ; LLO-00 ; DEN-03]</sup>. Les horizons riches en matières organiques constituent donc des zones d'accumulation de technétium.

La sorption du technétium sur des oxydes de fer et d'aluminium peut être forte. En revanche, les minéraux argileux dont la charge surfacique est globalement négative ne fixent pas directement le technétium car celui-ci, sous forme anionique, subit un phénomène d'exclusion [KAP-98]. C'est aussi la raison pour laquelle il est généralement plus mobile dans les sols calcaires que dans les sols acides [SAA-82]. Par contre, l'enrobage (plus communément appelé « coating ») de minéraux argileux, comme la kaolinite ou l'illite, par des oxydes de fer et d'aluminium augmente la sorption du technétium sur la fraction argileuse.

Sa forte disponibilité dans les sols lorsqu'il est à l'état d'ion pertechnétate fait que l'absorption du technétium par les plantes (feuilles, tiges,...) est importante, très largement supérieure à celle d'autres éléments non indispensables. Le seuil de toxicité du technétium pour le végétal, généralement compris entre 50 et 100 mg.kg<sup>-1</sup> sol sec, est fortement variable selon les espèces [ECH-97]. Cette toxicité pourrait découler d'un dysfonctionnement métabolique lors de la synthèse d'acides aminés soufrés comme la cystéine où Tc remplacerait le soufre S [CAT-86 ; KRI-99]. L'absorption racinaire, ainsi que la translocation vers les parties aériennes dépendent de mécanismes de transport membranaires pour lesquels les ions sulfate, molybdate, phosphate et nitrate sont compétiteurs [ECH-98].

Toutes ces données vont nous permettre de comprendre le comportement du technétium dans des sols et plus particulièrement sur une argilite.

### **I-3-3-2. Cas particulier de l'argilite de Bures**

Il est utile de définir la notion d'argilite, employée par l'ANDRA pour la couche ciblée du Callovo-Oxfordien à Bures se situant entre 422 et 552 mètres de profondeur.

Cette couche ne comprend en fait qu'environ 50 % de minéraux argileux.

L'argilite est une roche détritique (qualificatif de tout sédiment provenant de la désagrégation de roches). Elle est formée de particules minérales issues de l'altération de roches préexistantes. Comme il s'agit d'un matériau issu de la terre, on les appelle aussi « terrigènes ». Ces particules sont transportées par l'eau, la glace, le vent, des courants de gravité et se déposent lorsque la vitesse de l'agent de transport diminue ou lors de la fonte des glaces.

Les trois principaux constituants de l'argilite sont les argiles, les carbonates et le quartz. L'analyse minéralogique de quelques échantillons d'argilite de Bures a permis de dégager les proportions suivantes <sup>[GHO-99]</sup> :

- 30 à 60 % d'argiles, essentiellement des interstratifiés illite-smectite (50 à 90 % de la fraction argileuse, selon les résultats de la diffraction aux rayons X). La proportion de smectite est plus importante dans la partie supérieure,
- du quartz en proportions légèrement inférieures à celles de l'argile,
- 20 à 40 % de carbonates, essentiellement du CaCO<sub>3</sub>,
- moins de 5 % de minéraux divers tels que la pyrite.

Et plus précisément par rapport à la référence géologique de l'ANDRA, la composition minéralogique de l'argilite est (proportions pondérales) :

- muscovite 12,5 %,
- illite 22,5 %,
- montmorillonite Cu 15 %,
- daphnite (chlorite Fe) 1,5 %,
- kaolinite 0,5 %,
- quartz 25 %,
- calcite 17 %,
- dolomite 3 %,
- feldspath-K 2 % et
- pyrite 1 %.

Des études dans le cadre du projet de stockage ANDRA ont montré l'évolution de la valeur du Kd de Tc dans des argilites en fonction de la concentration initiale en technétium (IV).

### **I-3-3-3. Etudes de spéciation**

Des études ont été menées par Maes *et al.* <sup>[MAE-04]</sup> sur la spéciation de Tc(IV) en présence de matière organique par EXAFS/XANES. Ces études ont montré que Tc(VII) est réduit en Tc(IV) dans des systèmes naturels réducteurs contenant des substances humiques <sup>[GER-02]</sup>. Une grande fraction de Tc(IV) s'est révélée être une forme colloïdale associée à la matière organique grâce à un mécanisme d'interaction « hydrophobe ». Les études précédentes ont montré qu'en présence de petites molécules organiques, différents spectres de Tc(IV) indiquent une disparition des formes colloïdales de Tc(IV).

D'autres études ont montré que la présence d'ions sulfure pouvait immobiliser  $\text{TcO}_4^-$  dissous par la formation de  $\text{Tc}_2\text{S}_7$ . Le fer peut également retenir Tc selon les étapes suivantes <sup>[VIN-06]</sup>:

- réduction de Tc(VII) mobile en Tc(IV) immobile,
- sorption des espèces réduites sur les surfaces oxydées et
- précipitation de Tc avec les oxydes de fer en surface.

Les expériences avec les minéraux ferriques ou avec du fer à plusieurs degrés d'oxydation, comme la magnétite et le sulfure de fer ont montré que la précipitation et la sorption de Tc est possible soit en conditions aérobiques soit en conditions anarébiques <sup>[LIA-96 ; KUN-96]</sup>.

Les travaux de Vinsova *et al.* <sup>[VIN-06]</sup> ont montré que le principal mécanisme observé pour le technétium sur une bentonite est la sorption. Ce mécanisme a été confirmé par polarographie à pulse différencié (DPP). La réduction de Tc(VII) en Tc(IV) est suivie du changement de degré d'oxydation de Tc(IV) en Tc(III) et de la réduction finale de Tc(III) en Tc(0).

De nombreuses études sont donc en cours pour comprendre les mécanismes d'interaction du technétium avec la matière et pour déterminer les formes qui se créent. L'étude avec le fer est importante dans le cadre du stockage des déchets en profondeur et nécessite plus de connaissances afin de déterminer le comportement du technétium dans les sols.

#### **I-4. Techniques d'analyse applicables au technétium**

Les principales techniques analytiques utilisées pour l'analyse du technétium sont la scintillation liquide ou encore l'ICP-MS pour lesquelles il est nécessaire d'effectuer une séparation de  $^{99}\text{Tc}$  de l'échantillon avant la mesure. En effet, en scintillation liquide, les spectres correspondants à d'autres émetteurs bêta peuvent recouvrir le spectre du technétium. D'autre part, dans le cas de la mesure par ICP-MS, la présence de molybdène et / ou de ruthénium interfère au rapport masse sur charge ( $m/z$ ) égal à 99.

L'électrophorèse capillaire est une autre technique plus récemment utilisée pour l'étude de la spéciation de Tc dans un échantillon.

##### **I-4-1. Scintillation liquide bêta**

Les radionucléides ayant le même spectre énergétique bêta que  $^{99}\text{Tc}$  sont les principaux obstacles pour une détermination de sa teneur par les méthodes radiométriques. Un traitement radiochimique de l'échantillon avant mesure est donc nécessaire.

##### **I-4-1-1. Traitement chimique de l'échantillon avant mesure**

Il est nécessaire, avant de séparer  $^{99}\text{Tc}$  des autres radionucléides, de procéder à l'élimination de la matrice organique.

La plupart des protocoles chimiques comportent donc trois grandes étapes :

- minéralisation de la matrice organique dans de l'acide sulfurique concentré,
- élimination des radionucléides émetteurs  $\alpha$  et  $\beta$  présents à des concentrations trop importantes ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Po}$  et  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{110\text{m}}\text{Ag}$ , ...) et susceptibles d'interférer avec la mesure de  $^{99}\text{Tc}$ ,
- fabrication d'une source pour la mesure  $\beta$ .

##### **I-4-1-2. Mesure**

Pour la mesure, la solution aqueuse contenant le technétium est mélangée avec un liquide organique scintillant miscible à l'eau. Les électrons émis lors de la désintégration interagissent avec les molécules scintillantes conduisant à l'émission de photons lumineux. Ceux-ci sont détectés par la photocathode du photomultiplicateur qui les convertit en électrons. Ces derniers sont ensuite multipliés dans le photomultiplicateur.

La quantification de  $^{99}\text{Tc}$  dans un échantillon environnemental peut être réalisée en ajoutant le traceur  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  à l'échantillon. A l'issue des étapes radiochimiques, deux comptages sont réalisés, le premier immédiatement et le second après la décroissance significative du traceur (environ 2 semaines) afin de déterminer le rendement.

Pour 10 g d'échantillon et une durée de 2 h de comptage, la limite de détection de cette technique est de  $1,7 \text{ Bq.kg}^{-1}$  en  $^{99}\text{Tc}$  [WIG-99].

La scintillation liquide est une technique rapide adaptée à la mesure de  $^{99}\text{Tc}$  à de fortes concentrations. Dans notre cas, elle pourrait être utilisée dans l'étude sur l'argilite de Bures pour laquelle des concentrations en Tc de l'ordre  $10^{-4}$  M seront considérées. Pour des concentrations inférieures, il faut utiliser une technique de mesure plus sensible comme l'ICP-MS.

#### **I-4-2. Mesure par ICP-MS**

La présence d'éléments ou de molécules interférents à la masse étudiée est le principal obstacle pour une détermination par spectrométrie de masse d'un radionucléide présent à l'état de traces. Un traitement de l'échantillon avant mesure est dans ce cas nécessaire.

##### **I-4-2-1. Traitement chimique de l'échantillon avant mesure**

Pour  $^{99}\text{Tc}$ , la présence de  $^{99}\text{Mo}$  radioactif et de  $^{99}\text{Ru}$  naturel peut interférer la mesure à  $m/z = 99$  par ICP-MS. De plus, en présence d'une grande quantité de Mo stable dans l'échantillon, les isotopes  $^{98}\text{Mo}$  et  $^{100}\text{Mo}$  peuvent également interférer la mesure par ICP-MS de  $^{99}\text{Tc}$ . Une chimie séparative est donc nécessaire préalablement à la mesure. En général, les rendements en Tc aux différentes étapes sont déterminés grâce à l'utilisation d'un traceur,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  ou  $^{95\text{m}}\text{Tc}$ .

L'extraction sélective de Tc(VII) à l'aide d'une résine chromatographique est la méthode séparative la plus couramment utilisée.

La séparation du molybdène, du ruthénium dans une solution contenant Tc est difficile étant donné leur chimie proche. Fisher *et al.* [FIS-52] ont séparé le rhénium, analogue chimique du technétium, du molybdène dans une solution à 10 % en NaOH au moyen d'une colonne échangeuse d'anion basique. Le molybdène n'est pas fixé et est donc récupéré en pied de colonne et dans les solutions de rinçage. Le rhénium est fixé sur la résine puis élué par une



solution de HCl à 7-8 M. Meloche *et al.* <sup>[MEL-54]</sup> préconisaient l'oxalate de potassium pour l'élimination du molybdène suivi de l'éluion du rhénium par l'acide perchlorique.

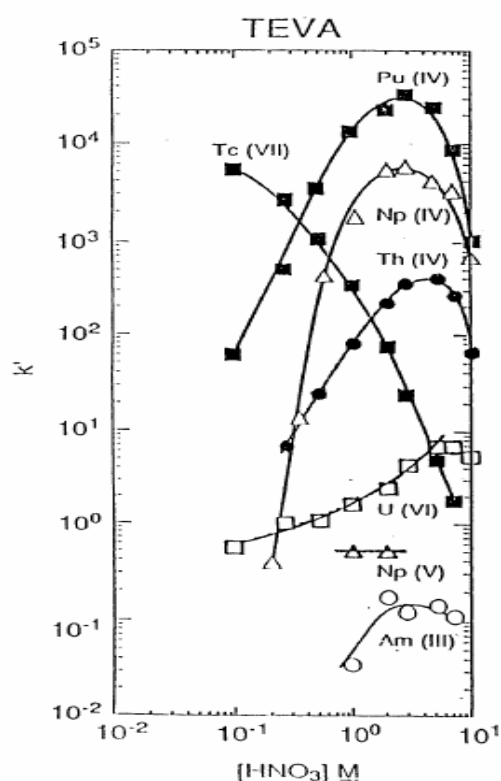
Des réactions d'échange anionique dans des systèmes phosphatés <sup>[RYA-58]</sup> ont aussi été utilisées pour séparer le rhénium du molybdène. Hiroshi *et al.* <sup>[HIR-64]</sup> ont étudié la fixation de Re(VII) sur la résine DOWEX 1-X8 en milieu NH<sub>4</sub>SCN/HCl et ont montré que les écarts entre les coefficients de distribution de Re(VII), Tc(VII) et Mo(VI) étaient suffisants pour réaliser une séparation effective. Le mode opératoire développé est le suivant, Re(VII) n'est pas fixé avec une solution de NH<sub>4</sub>SCN 0,5 M / HCl 0,5 M tandis que Tc(VII) et Mo(VI) sont fortement fixés sur la colonne. Mo(VI) est ensuite élué par une solution de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 2,5 M. Finalement Tc(VII) est élué par une solution de HNO<sub>3</sub> 4 M (rendement de l'ordre de 60 %).

Ishida *et al.* <sup>[ISH-66]</sup> ont développé une méthode similaire utilisant une colonne DEAE (diéthylaminoethyl) cellulose en milieu thiocyanate. Re(VII) est élué de la colonne par une solution de NH<sub>4</sub>CNS 0,02 M (pH = 3) puis Mo(VI) est élué par une solution de NH<sub>4</sub>CNS 0,1 M (pH = 5).

Une extraction quantitative du ruthénium tétraoxyde par le tétrachlorure de carbone peut être obtenue à partir de solutions aqueuses à pH = 4 <sup>[MEA-62]</sup>. Foti *et al.* <sup>[FOT-72]</sup> ont réalisé une séparation par échange anionique suivie d'une extraction du technétium dans le cyclohexanone. La méthode de Golchert *et al.* <sup>[GOL-69]</sup> pour déterminer <sup>99</sup>Tc dans de l'eau douce inclut une extraction finale dans 5 % de TIOA (triisooctylamine) xylene. Holm *et al.* <sup>[HOL-84]</sup> ont extrait <sup>99</sup>Tc d'une solution d'acide sulfurique dans le tributyl phosphate. Qingjiang *et al.* <sup>[QIN-90]</sup> ont développé une méthode pour concentrer <sup>99</sup>Tc à partir de 200 à 400 L d'eau de mer par échange anionique. D'autres décontaminations en Ru ont été réalisées par évaporations successives de RuO<sub>4</sub> par acide sulfurique à 0,05 M à 373 K, suivi de l'extraction de Tc(VII) dans 5 % de triisooctylamine-xylène à des degrés d'oxydation contrôlés. Le rendement en <sup>99</sup>Tc est de l'ordre de 70 % et le facteur de décontamination pour Ru est compris entre 2.10<sup>5</sup> et 3.10<sup>5</sup>.

Plus récemment, la résine TEVA a été développée par Horwitz *et al.* <sup>[HOR-95]</sup>. L'extractant d'une résine TEVA est une amine quaternaire aliphatique, trialkyl, methylammonium nitrate (ou chloride). Tagami *et al.* <sup>[TAG-99]</sup> ont utilisé cette résine pour séparer le technétium du ruthénium <sup>[UCH-97]</sup> et du molybdène <sup>[TAG-03]</sup>. Ces études ont montré qu'avec la résine TEVA, dans un échantillon aqueux de 200 mL, Ru et Mo pouvaient être

séparés de Tc. La fixation de Tc(VII) se fait par de l'acide nitrique à 0,1 M et son élution par le même acide à 12 M (Figure I-7).



**Figure I-7.** Courbes de rétention de différents éléments dans  $HNO_3$ , 296 K [HOR-95].

#### I-4-2-2. Mesure

L'ICP-MS est une technique intéressante en termes de limite de détection pour l'analyse de  $^{99}Tc$  et a fait l'objet de nombreuses études [MOR-91 ; TAG-93 ; NIC-93]. Le principe de fonctionnement de l'ICP-MS est la dispersion de l'échantillon à analyser dans un courant gazeux (argon) et son injection au cœur d'un plasma à très haute température (7 000 K). L'énergie transférée du plasma à l'échantillon entraîne tour à tour une dissociation, une atomisation et une ionisation de ce dernier. Une partie du plasma contenant les ions est ainsi extraite vers le spectromètre de masse pour une sélection grâce à un filtre de masse (quadripolaire ou secteur magnétique) qui transmet les ions d'un rapport masse sur charge sélectionné à un détecteur. Le nombre de coups enregistré pour un isotope défini est ainsi directement fonction de la concentration de ce dernier dans l'échantillon.

L'ICP-MS quadripolaire est le seul à avoir été utilisé pour l'analyse de  $^{99}Tc$ . Mas *et al.* [MAS-02] ont déterminé une limite de détection égale à  $47.10^{-9} \text{ g.L}^{-1}$  dans les conditions automatiques d'optimisation de l'appareil. En effet, le logiciel de l'ICP-MS permet de faire une

optimisation automatique du signal. Cependant, ces auteurs ont comparé cette optimisation à leurs propres réglages en optimisant différents paramètres comme les valeurs des lentilles, la position de la torche, la valeur de la nébulisation. Ils ont alors abaissé la limite de détection jusqu'à  $0,2 \cdot 10^{-9} \text{ g.L}^{-1}$ .

Cependant, la possibilité de déterminer des radionucléides à vie longue à l'état de traces, pour des concentrations proches de  $10^{-12} \text{ g.g}^{-1}$ , dans les matrices de l'environnement par ICP-MS à secteur magnétique haute résolution (ICP-MS HR) a déjà fait l'objet de nombreuses études [KIM-91 ; STU-98 ; PAR-99]. Cet intérêt croissant est suscité par les récents développements de machines de plus en plus performantes en termes de limite de détection. Quelle que soit la géométrie que présente ces spectromètres à double focalisation, ils ont tous en commun un bruit de fond très bas ( $< 0,2 \text{ cps}$  à la masse 220 [AGA-99]) et en basse résolution une sensibilité importante, au moins dix fois supérieure à celles des machines équipées de quadripôles. Ces caractéristiques font de ces spectromètres des outils très adaptés à la détection d'ultra-traces de radionucléides à vie longue [KIM-91 ; CRA-96].

L'utilisation d'un ICP-MS HR pour la détection de  $^{99}\text{Tc}$  dans des échantillons environnementaux par rapport à la scintillation liquide permet d'abaisser la limite de détection d'un facteur compris entre 2 et 15. Cependant, comme en scintillation liquide, il est également nécessaire d'isoler l'élément à étudier des interférents éventuels à la masse étudiée. Toutefois, une autre technique analytique, l'électrophorèse capillaire, associant une séparation anionique ou cationique à une mesure par détection UV visible permet de s'affranchir d'une chimie séparative pas toujours quantitative et souvent longue à mettre en œuvre.

### **I-4-3. Mesure par Electrophorèse Capillaire**

L'électrophorèse capillaire (EC) est une technique principalement employée dans le domaine biologique pour l'analyse des macromolécules comme les protéines, les peptides et les acides nucléiques. Depuis plusieurs années, le domaine d'applications de l'EC s'est étendu à l'analyse quantitative et la spéciation des ions inorganiques métalliques et de leurs différents complexes [LIU-99 ; PAC-99 ; KAN-99]. C'est une technique séparative qui utilise le principe de mobilité des ions sous l'effet d'un champ électrique. Elle permet de séparer le technétium de ses analogues chimiques et principaux interférents rencontrés avec les autres techniques de mesure.

Il existe plusieurs techniques d'EC, EC micellaire, EC sur gel et EC de zone. L'électrophorèse capillaire de zone (ECZ) est une technique analytique moderne qui permet des analyses

rapides et efficaces de composés ioniques. Cette technique possède plusieurs avantages et spécialement pour l'analyse d'ions inorganiques comparée aux techniques classiques comme la chromatographie ionique, la spectroscopie d'absorption atomique ou encore la chromatographie liquide. En effet, les temps d'analyse sont très courts et les volumes d'échantillons très faibles (quelques nanolitres).

Plusieurs modes de détection peuvent être associés à l'électrophorèse capillaire comme les détections spectrométriques UV ou fluorimétrique, directe ou indirecte, et plus rarement la détection conductimétrique.

Il est en général nécessaire d'utiliser une détection spectrométrique indirecte en raison de la transparence des ions inorganiques dans le domaine UV (exceptés quelques anions inorganiques comme les ions nitrate ou les ions bromure). De même, le sens du flux électro-osmotique doit être le même que celui de la mobilité électrophorétique des ions analysés afin de minimiser leur temps de migration. Cette approche analytique est similaire pour l'analyse des cations ou des anions. Le technétium est principalement présent sous la forme anion pertechnétate, il va donc falloir développer une méthode de séparation par EC pour cet anion. Pour cela, il existe principalement deux méthodes, la méthode dite « directe » et la méthode dite « indirecte ».

Lors d'une détection photométrique indirecte, le constituant principal du tampon électrophorétique doit être un composé cationique absorbant en UV et ayant une mobilité électrophorétique semblable à celle des cations à analyser afin d'obtenir des pics électrophorétiques symétriques, une très bonne résolution et donc un pouvoir séparatif important.

La plupart des séparations d'anions inorganiques sont réalisées en présence d'un tampon électrophorétique comprenant un agent chromophore et un inverseur de flux électro-osmotique. En effet, contrairement à la séparation des cations, le flux électro-osmotique doit être diminué ou inversé lors de la séparation des anions afin de réduire le temps d'analyse. Le chromate de potassium est l'agent chromophore le plus employé <sup>[ROM-91]</sup>. Le modificateur ou l'inverseur de flux électro-osmotique est un tensioactif de type ammonium quaternaire la diéthylènetriamine <sup>[DIO-91 ; HAR-92]</sup> (TTAB, CIA-Pak OFM Anion BT), ou encore l'hydroxyde d'hexamethonium <sup>[HAR-93]</sup>.

La spéciation d'un élément ou encore la détermination des différentes formes physico-chimiques anioniques ou cationiques sous lesquelles l'élément est engagé est étudiée par ECZ. La sélectivité de la séparation repose sur une ionisation différenciée des différentes espèces, permise par une valeur optimisée du pH du tampon électrophorétique. Ainsi la

spéciation de l'arsenic [MOR-92 ; ALB-92] ou du sélénium [ALB-93] ont été étudiées en séparant plusieurs de leurs formes organiques et/ou inorganiques.

Des études ont déjà été menées par EC sur la réduction de l'ion perrhénate et la complexation du rhénium avec des ligands sélectionnées par EC [KOH-00], la complexation du rhénium avec HEDP [CON-96 ; KOU-03].

Dans le cadre de la séparation des déchets radioactifs liquides de haute activité à vie longue, un mélange Mo(VI)/Re(VII)/Ru(III) et  $\text{NO}_3^-$  a été étudié en solution aqueuse par ECZ équipé d'un détecteur UV en mode direct [FOU-03]. La valeur de la mobilité électrophorétique de Ru(III) dans une solution de  $\text{NaHCO}_3$  0,1 M a été déterminée égale à  $6,0 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  à 298 K. Les conditions analytiques optimales de la méthode développée sont obtenues avec un électrolyte contenant 100 mM de carbonate, 0,3 mM TTAB, un pH de 9,8 et un potentiel de 10 kV. Sous ces conditions, une relation linéaire entre l'absorbance mesurée (pour une longueur d'onde de 230 nm) et la concentration des espèces étudiées est observée. Les limites de détection ont été déterminées égales à  $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  pour  $\text{NO}_3^-$ ,  $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  pour Mo(VI) (contre  $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  par Padaruskas *et al.* [PAD-96]),  $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  pour Re(VII) et  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  pour Ru(III). Ces études avec le rhénium sont extrapolables aux études avec Tc(VII) car les caractéristiques électrocinétiques de Tc(VII) et Re(VII) sont suffisamment similaires [SHV-64].

Pour le technétium, les investigations ont principalement porté sur la détermination des constantes de dissociation de  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  pour ses propriétés radiopharmaceutiques [JAN-99] et sur la spéciation de Tc(IV) dans des solutions chlorées.

Ainsi dans une étude sur la spéciation du technétium,  $\text{TcO}_4^-$  et  $\text{TcCl}_6^{2-}$  ont pu être séparés en milieu chloro-sulfaté [VIC-01]. Avec un électrolyte sulfate à 10 mM, pH = 4,2 et un potentiel de 20 kV, la mobilité électrophorétique de  $\text{TcO}_4^-$  a été déterminée égale à  $8,13 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$  contre  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$  par Krijger *et al.* [KRI-96].

$\text{TcCl}_6^{2-}$  et  $\text{TcCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$  ont aussi pu être séparés sans être ni hydrolysés ni polymérisés. Avec un électrolyte à 1 M en HCl/NaCl (pH = 1), les mobilités électrophorétiques ont été déterminées égales à  $5,47 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  pour  $\text{TcCl}_6^{2-}$  et  $2,13 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  pour  $\text{TcCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$  à 298 K [LIU-05].

L'électrophorèse capillaire semble donc être une technique adaptée pour séparer le technétium de ses principaux interférents. Cependant les détecteurs classiques utilisés comme les détecteurs UV-visible ne permettent pas d'atteindre des limites de détection suffisantes ( $> 10^{-6} \text{ M}$ ) pour étudier le technétium dans des échantillons de l'environnement.

L'utilisation de l'EC permet de s'affranchir d'un traitement chimique lourd mais les détecteurs actuellement associés présentent des performances moins bonnes que l'ICP-MS en

terme de sensibilité. Il paraît indispensable de coupler l'efficacité de séparation par EC à la sensibilité de détection de l'ICP-MS. Le couplage EC/ICP-MS apparaît prometteur pour la mesure du technétium aux concentrations environnementales.

#### **I-4-4. Mesure par couplage EC/ICP-MS**

A ce jour il n'existe pas d'appareillage commercialisé couplant l'EC à l'ICP-MS.

De par les spécificités de ces 2 techniques, le couplage de l'EC avec l'ICP-MS requiert l'emploi d'une interface.

L'interface EC/ICP-MS que nous allons développer doit remplir les conditions suivantes :

- fournir une connexion et un courant électrique stable pour une séparation électrophorétique reproductible car le maintien du capillaire sous tension lorsque l'une de ses extrémités est insérée dans le nébuliseur devient difficile ;
- compenser le débit du flux électroosmotique (ou encore EOF : ElectroOsmotic Flow) à l'intérieur du capillaire de l'EC pour l'adapter au débit d'injection du nébuliseur ICP-MS utilisé. Il est à noter que le débit de l'EOF dépend des dimensions du capillaire ainsi que de la tension appliquée ;
- empêcher un effet d'aspiration entre le nébuliseur et le capillaire de l'EC. En effet, une haute résolution requiert un flux non laminaire.

Actuellement, peu d'interfaces sont commercialisées. Une interface est donc à développer pour la mesure du technétium dans l'environnement. Les études menées précédemment par le CEA/DASE montrent la faisabilité du système pour l'analyse des actinides et des lanthanides <sup>[DEL-03]</sup>. Nous nous inspirerons donc de ces travaux.

##### **I-4-4-1. Technologie du couplage EC/ICP-MS**

###### **I-4-4-1-1. Mise sous tension du capillaire**

Durant les dernières années, plusieurs développements d'interfaces pour le couplage de l'EC avec l'ICP-MS ont été décrits.

Les interfaces ont été conçues afin d'assurer la compatibilité entre les deux techniques. Les deux approches principales pour réaliser le système couplé sont :

- soit la connexion directe du capillaire de l'EC au nébuliseur de l'ICP-MS [SCHR-99 ; CHA-99],
- soit la connexion avec l'apport d'un liquide de compensation. Celui-ci permet d'augmenter le débit d'injection à l'entrée du nébuliseur de l'ICP-MS [SCHA-99 ; SIL-00 ; LIU-95 ; COS-00 ; LI-01 ; VAN-99 ; BEN-01 ; LU-95 ; SUT-98 ; TAY-98 ; PRA-99 ; DAY-00]. En général ce liquide est soit de l'acide nitrique (1 à 2 %) soit l'électrolyte. Un étalon interne ( $^{115}\text{In}$  [SCHA-99],  $^{89}\text{Y}$  [CAS-02 ; LI-01]) est ajouté à ces liquides afin de vérifier la stabilité du signal par ICP-MS lors de l'analyse via le système couplé.

Dans les deux cas, une perte du signal ICP-MS est attendue du fait respectivement d'un débit d'injection trop faible ( $0,1 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ou d'une dilution de l'échantillon.

La connexion avec apport d'un liquide de compensation est la méthode actuellement retenue par la plupart des équipes. Elle permet de compenser le faible débit en sortie de l'électrophorèse et d'obtenir ainsi un débit total compatible avec le fonctionnement de l'ensemble des nébuliseurs ( $1 \text{ à } 2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pour des nébuliseurs classiques, quelques dizaines de  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  pour des micronébuliseurs).

#### **I-4-4-1-2. Introduction dans le plasma**

Un autre paramètre important est le faible volume de l'échantillon injecté dans le capillaire (10 à 100 nL) associé à un faible débit dans le capillaire. Le transport de l'analyte dans le plasma doit ainsi être maximal si l'on veut atteindre des limites de détection basses.

Afin d'ajuster au mieux les débits des deux techniques, une variété de nébuliseurs a été utilisée pour les interfaces : un nébuliseur microconcentrique standard MCN [TAY-98], des nébuliseurs « cross flow » [MAJ-98 ; LI-01], un nébuliseur à injection directe (ou encore DIN Direct Injection Nebulizer) [TAN-98], un nébuliseur ultra sonore [QIN-96], des nébuliseurs concentriques en verre type Meinhard [LU-95].

*Avec le nébuliseur concentrique Meinhard*, classique en ICP-MS, l'aérosol est produit par le gaz qui sort du nébuliseur avec une grande vitesse. Lorsqu'il est utilisé en couplage avec l'électrophorèse capillaire, une dégradation de la résolution des pics est observée, liée à l'aspiration générée par ce nébuliseur. La position du capillaire dans le nébuliseur et le débit du gaz de nébulisation ont une grande importance sur ce phénomène [OLE-95 ; LU-95 ; MIC-97]. L'aspiration a aussi pour conséquence l'entrée d'air dans le capillaire durant l'injection de

l'échantillon, entraînant la rupture du courant électrique. Aussi le gaz de nébulisation doit être coupé durant l'injection [LU-95]. Une contre-pression, appliquée à la sortie du capillaire de l'EC, permet d'annuler cet inconvénient [LU-95;TAY-98]. Avec ces modifications, les limites de détection obtenues sont de l'ordre du  $\mu\text{g.L}^{-1}$  [MIC-97].

**Avec un nébuliseur à flux croisé**, l'aérosol est produit par arrivée du flux du gaz de nébulisation perpendiculairement au capillaire d'introduction de l'échantillon. Les débits de liquide conventionnels sont de l'ordre de 1 à 3  $\text{mL.min}^{-1}$  et l'efficacité du transport de l'aérosol dans le plasma similaire à celle du nébuliseur concentrique. En couplage avec l'EC, il exerce également une aspiration qui peut être éliminée en modifiant le débit de gaine liquide [MAJ-98].

Compte tenu du faible volume d'échantillon injecté en EC, le faible rendement de nébulisation inhérent aux nébuliseurs pneumatiques (1 à 2 %) est un facteur limitant de sensibilité.

**Les nébuliseurs pneumatiques microconcentriques, MCN-100 et MicroMist**, sont prévus pour fonctionner à des débits d'introduction d'échantillon très faibles (10-150  $\mu\text{L.min}^{-1}$ ). Du fait de la plus grande efficacité du transport de l'échantillon dans le plasma (20 à 30 % de l'échantillon atteignent le plasma), ils permettent d'atteindre des limites de détection équivalentes à celles obtenues avec un nébuliseur concentrique [VAN-99]. Ces micronébuliseurs induisent également une dégradation de la résolution électrophorétique apportée par le flux laminaire. L'application d'une contre-pression améliore la résolution sans diminuer la sensibilité [TAY-98]. D'autre part, le MCN-100 du fait de sa configuration, est facilement obstrué par des sels contenus dans l'électrolyte et les performances varient au cours du temps et d'un nébuliseur à l'autre [BAK-99;CAS-99]. Le MicroMist a permis d'atteindre après optimisation des paramètres d'aspiration (position du capillaire dans le nébuliseur, débit du gaz de nébulisation et de la gaine conductrice) des limites de détection de l'ordre de quelques dizaines de  $\text{mg.L}^{-1}$  pour la spéciation de métalloïdes [CAS-01].

**Avec un nébuliseur ultrasonique** (USN : UltraSonic Nebuliser), la résolution électrophorétique n'est pas dégradée puisqu'il n'engendre pas d'aspiration. Malgré une efficacité de transport dans le plasma proche de 100 % pour les faibles débits il n'a pas été observé d'amélioration en sensibilité par rapport au nébuliseur concentrique du fait d'une augmentation simultanée du bruit de fond [LU-96].



**Le nébuliseur à injection directe (DIN)**, de faible volume mort, compatible avec de faibles débits d'introduction d'échantillon (25-200  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) a donné d'excellents résultats en couplage avec l'EC. Aucune aspiration n'est observée et le transport dans le plasma est de 100 %. Les limites de détection obtenues sont inférieures au  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  [LU-95]. Cependant, ce nébuliseur, très onéreux, est facilement obstrué et son optimisation est complexe.

Selon le nébuliseur utilisé, le couplage entre l'EC et l'ICP-MS doit donc être optimisé pour limiter ou éliminer :

- l'éventuel flux laminaire (en jouant sur la position du capillaire dans le nébuliseur, les débits de gaz de nébulisation et de la gaine conductrice ou encore en appliquant une contre pression),
- le volume mort (inexistant en détection UV située sur le capillaire) apporté par le système de nébulisation.

Des améliorations ont été proposées pour le MCN-100 en utilisant des chambres de nébulisation d'un volume mort réduit, spécifiquement dessinées pour le couplage EC/ICP-MS [PRA-99].

#### **I-4-4-2. Principales applications du couplage EC/ICP-MS**

L'EC/ICP-MS est souvent utilisé pour les analyses de spéciation. En effet, la spéciation nécessite l'emploi de techniques sophistiquées pour séparer les différentes formes chimiques d'un élément et les détecter spécifiquement. L'avantage de l'EC est qu'elle permet d'y accéder, sans étape de dérivation ni prétraitement important de l'échantillon, ce qui limite le risque d'erreur. L'utilisation de l'ICP-MS comme détecteur permet une analyse élémentaire sensible et spécifique, indispensable dans ce domaine compte tenu de la complexité des matrices.

L'arsenic et le sélénium sont les deux éléments sur lesquels ont été réalisées la plupart des études. Les limites de détection obtenues sont très variables selon le nébuliseur utilisé. Ainsi pour les espèces arseniées, elles sont de l'ordre de 10 à 20  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  avec un nébuliseur Meinhard modifié [MIC-98]. Elles peuvent être abaissées d'un facteur 10 avec le MicroMist [VAN-99] et d'un facteur 100 à 1 000 avec le DIN [LIU-95]. Pour les espèces du sélénium, l'amélioration apportée par la détection ICP-MS est nette puisque les limites de détection sont selon l'espèce séléniée de 200 à 1 000  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en détection UV directe [HAG-97] ou de 270 à 375  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en détection UV indirecte [GIL-96].

Le nombre d'études concernant les autres métaux est plus limité et il est difficile de pouvoir comparer les performances des différents couplages.

Les formes inorganiques et organiques du mercure ont été analysées par EC/ICP-MS sous forme de leurs complexes avec la cystéine. Les limites de détection obtenues avec un Meinhard modifié <sup>[SIL-00]</sup> ou un MCN 100 <sup>[LEE-00]</sup> sont améliorées d'un facteur 3 à 6 selon l'espèce par rapport à une détection UV.

La spéciation du platine et de l'iode a aussi été étudié via l'EC/ICP-MS <sup>[MIC-98 ; MIC-99]</sup>.

L'EC/ICP-MS est aussi utilisé pour l'analyse des biomolécules <sup>[MAJ-98 ; TAY-98 ; BAK-99 ; LU-96]</sup>.

Le couplage EC/ICP-MS est aussi utilisé pour l'étude de lanthanides et des actinides avec un PFA-50 <sup>[DEL-03]</sup> mais pas encore pour l'étude du technétium et encore moins sa spéciation dans des échantillons environnementaux. En général, un gain en limite de détection par rapport à la scintillation liquide est obtenu ainsi qu'une bonne reproductibilité des mesures.

Le couplage de l'électrophorèse capillaire et de l'ICP-MS semble être une technique adaptée à la quantification du technétium aux bas niveaux et à l'étude de sa spéciation.

Cette étude bibliographique montre l'intérêt de quantifier le technétium dans l'environnement et plus particulièrement dans l'objectif d'appréhender son comportement dans le cadre du stockage des déchets radioactifs en profondeur. L'anion pertechnétate  $TcO_4^-$  est la forme la plus stable chimiquement, cette espèce est donc prédominante dans l'environnement.

Pour quantifier le technétium à l'état de traces, les techniques actuellement utilisées imposent une séparation radiochimique avant mesure pour isoler ce radioélément. En effet, dans les échantillons environnementaux, des interférents comme Mo et Ru sont présents en quantité non négligeable.

Toutefois, en l'absence de ces interférents, l'ICP-MS est la technique qui permet d'obtenir la meilleure limite de détection en Tc. Par ailleurs, l'utilisation d'une technique séparative des anions comme l'EC évite la mise en œuvre de lourds protocoles radiochimiques. Les performances intrinsèques de ces 2 techniques (séparation et détection) laissent entrevoir l'intérêt qu'apportera leur couplage. Le couplage EC/ICP-MS a pour objectif non seulement de quantifier le technétium mais aussi d'aboutir en parallèle à sa spéciation dans des matrices environnementales.



**CHAPITRE II :**  
***MATERIEL***  
***ET***  
***METHODOLOGIES DEVELOPPEES***

## CHAPITRE II

|   |           |
|---|-----------|
| <b>II-1. Electrophorèse Capillaire (EC) équipée d'un détecteur UV visible.....</b>    | <b>55</b> |
| <b>II-1-1. Principe.....</b>  | <b>55</b> |
| <b>II-1-2. Instrumentation .....</b>  | <b>57</b> |
| II-1-2-1. Mode d'injection.....   | 57        |
| II-1-2-2. Modes de détection UV .....   | 58        |
| <b>II-1-3. Méthodologie.....</b>  | <b>59</b> |
| II-1-3-1. Composition des électrolytes et des solutions .....                         | 59        |
| II-1-3-2. Traitement du capillaire avant mesure.....                                  | 59        |
| II-1-3-3. Loi d'Ohm (test de linéarité) .....   | 60        |
| <b>II-2. Spectromètre de Masse à Couplage Plasma Inductif (ICP-MS) .....</b>          | <b>61</b> |
| <b>II-2-1. Principe de fonctionnement .....</b>                                       | <b>62</b> |
| <b>II-2-2. Le système d'introduction de l'échantillon .....</b>                       | <b>63</b> |
| <b>II-2-3. La torche à plasma .....</b>   | <b>64</b> |
| <b>II-2-4. L'interface de l'ICP-MS .....</b>  | <b>64</b> |
| <b>II-2-5. Les lentilles .....</b>  | <b>64</b> |
| <b>II-2-6. Le système d'analyse .....</b>   | <b>64</b> |
| II-2-6-1. L'analyseur quadripolaire.....  | 64        |
| II-2-6-2. L'analyseur de masse à secteur magnétique.....                              | 65        |
| <b>II-2-7. Le détecteur.....</b>  | <b>65</b> |
| <b>II-2-8. Modes d'acquisition des données .....</b>                                  | <b>66</b> |
| <b>II-2-9. Réglage de l'appareil et critères de performance .....</b>                 | <b>66</b> |
| <b>II-3. Scintillation liquide bêta.....</b>  | <b>67</b> |
| <b>II-3-1. Principe.....</b>  | <b>67</b> |
| <b>II-3-2. Instrumentation .....</b>  | <b>68</b> |
| II-3-2-1. Nature chimique du scintillateur.....                                       | 68        |
| II-3-2-2. L'affaiblissement lumineux ou « Quenching » .....                           | 68        |
| <b>II-3-3. Mise en œuvre et résultats .....</b>                                       | <b>69</b> |
| <b>II-4. Spectroscopie UV-visible .....</b>   | <b>69</b> |
| <b>II-4-1. Principe.....</b>  | <b>69</b> |
| <b>II-4-2. Instrumentation .....</b>  | <b>70</b> |
| <b>II-4-3. Mise en œuvre et résultats .....</b>                                       | <b>70</b> |
| <b>II-5. Séparation sélective du technétium par chromatographie d'extraction.....</b> | <b>71</b> |
| <b>II-5-1. Principe.....</b>  | <b>71</b> |
| <b>II-5-2. Résine utilisée.....</b>   | <b>71</b> |
| <b>II-5-3. Protocole .....</b>  | <b>72</b> |
| II-5-3-1. Préparations .....  | 72        |
| II-5-3-2. Fixation sur la colonne .....   | 72        |
| II-5-3-3. Elution de Tc .....   | 72        |
| <b>II-6. Protocole utilisé pour l'étude sur des sols argileux.....</b>                | <b>74</b> |
| <b>II-6-1. Conditions opératoires .....</b>   | <b>74</b> |
| <b>II-6-3. Protocole utilisé.....</b>   | <b>75</b> |

Dans ce chapitre, nous présentons les principes de fonctionnement des différentes techniques de mesure utilisées dans ce travail et nous décrivons les protocoles appliqués pour la mesure des échantillons.

## II-1. Electrophorèse Capillaire (EC) équipée d'un détecteur UV visible

### II-1-1. Principe

L'Electrophorèse Capillaire (EC) est une technique séparative qui utilise les propriétés de mobilité des ions sous l'effet d'un champ électrique, en fonction de leur charge et de leur taille. Les ions migrent ainsi en fonction de leur vitesse  $v$  qui est liée à la mobilité électrophorétique  $\mu_e$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) par :

$$v = \mu_e \cdot E$$

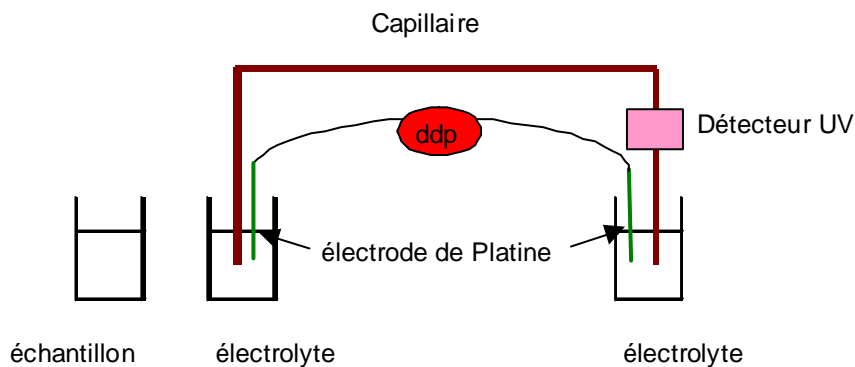
où

$E$  est le champ électrique (Volt)

et  $\mu_e$  est proportionnelle au rapport de la force électrique sur la force de frottement.

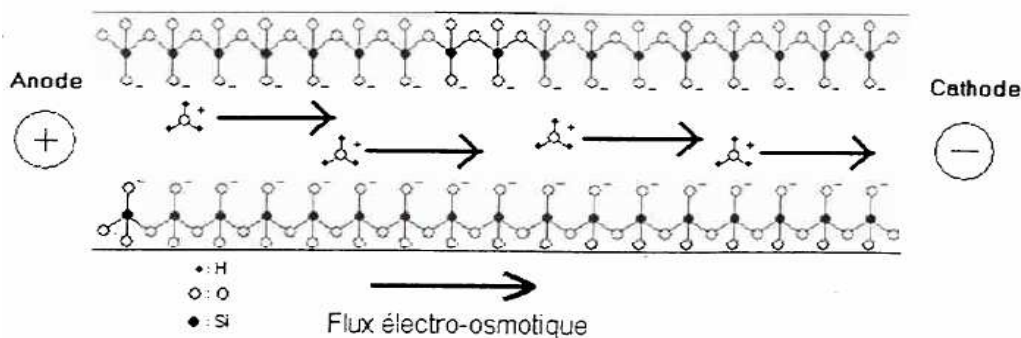
Une particularité de l'EC est l'utilisation d'un capillaire en silice de très faible diamètre (compris entre 50 et 100  $\mu\text{m}$ ) et de longueur inférieure à 1 m qui ne permet pas de déplacement de liquide par convection.

Les extrémités du capillaire plongent dans une solution d'électrolyte, à laquelle des tensions de valeurs élevées (jusqu'à 30 kV) peuvent être appliquées sans provoquer de forte augmentation de chaleur (cf. figure II-1).



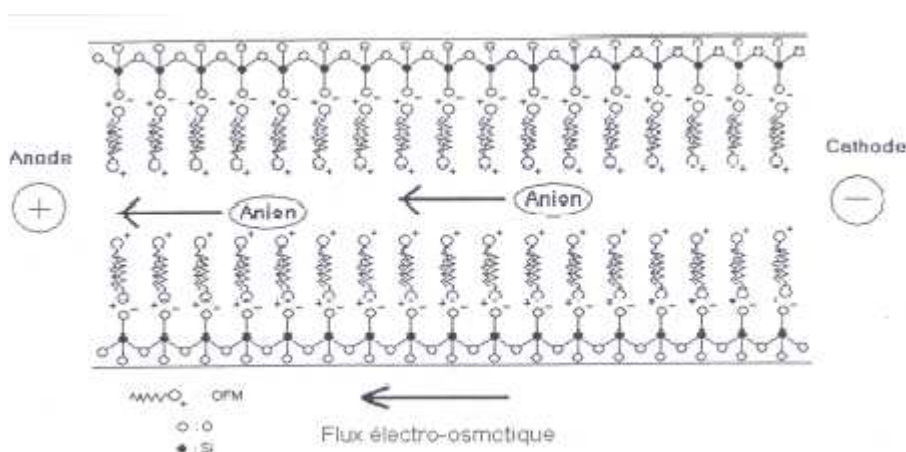
**Figure II-1.** Schéma du système d'électrophorèse capillaire, lors de la séparation.

La séparation des ions est donc rapide et efficace. Sous l'effet du champ électrique et lorsque le pH de l'électrolyte est supérieur à 3, les sites silanol présents à la surface interne du capillaire s'ionisent et créent une couche négative tandis qu'une couche d'ions  $H^+$  se forme au sein de l'électrolyte provoquant le déplacement de l'électrolyte vers la cathode, ce phénomène illustré figure II-2 est appelé le flux électro-osmotique.



**Figure II-2.** Représentation schématique du flux électro-osmotique [KOK-00].

Le déplacement des ions est la résultante de ce flux et de leur mobilité propre. Pour l'analyse des anions, ce flux impose un débit opposé à leur migration. Pour contrer ce phénomène, un modificateur de flux osmotique (OFM : Osmotic Flow Modifier), tensioactif cationique, est additionné en quantité suffisante, à l'électrolyte pour créer une polarité positive en surface et engendrer un flux électro-osmotique inversé. La figure II-3 illustre ce phénomène.



**Figure II-3.** Schéma représentant l'inversion du flux électro-osmotique grâce à l'utilisation d'un inverseur de flux [KOK-00].



## II-1-2. Instrumentation

L'appareil d'EC utilisé est le modèle P/ACE Système MDQ de la société Beckman-Coulter<sup>®</sup>. Il est composé de deux compartiments reliés entre-eux par une colonne capillaire de silice fondue recouverte extérieurement de polymère (polyimide) pour faciliter la manipulation en assurant souplesse et solidité.

Un système de refroidissement du capillaire permet de limiter la dérive de la ligne de base. La détection est effectuée par absorption UV (détecteur près de l'extrémité du capillaire).

L'échantillon à analyser est injecté dans le capillaire. Afin de forcer la migration des ions et leur séparation, une différence de potentiel (ddp) de 10 à 30 kV est appliquée à l'aide de deux électrodes de platine entre les deux flacons d'électrolyte.

Un pouvoir de résolution élevé permet de séparer des espèces de taille et de charge voisines. L'analyse par EC impose un ordre de migration basé sur la mobilité des ions dans l'électrolyte. Il ne peut donc pas se produire d'interférences de la part des molécules neutres ou moins mobiles puisqu'elles sont toutes détectées l'une après l'autre selon leur taille et leur charge.

Les flacons utilisés le plus couramment sont ceux de 2,5 mL en verre.

### II-1-2-1. Mode d'injection

Le mode d'injection utilisé est le « mode hydrodynamique ». Il utilise l'application d'une différence de pression entre le flacon d'injection et le flacon réceptacle situés à chaque extrémité du capillaire.

Le volume injecté s'exprime selon l'équation suivante :

$$V = \frac{\Delta P \cdot d^4 \cdot \Pi \cdot t}{128 \cdot \eta \cdot L}$$

où  $\Delta P$  représente la différence de pression en Pa,

$d$  la valeur du diamètre interne du capillaire en m,

$t$  le temps d'injection en s,

$\eta$  la viscosité de l'électrolyte et du tampon en Pa.s,

et  $L$  la longueur totale du capillaire en m.

Dans ce travail, une pression de 0,5 p.s.i. (Pound force per Square Inch et 1 p.s.i. est égal à 6894,76 Pa.s) est appliquée pendant 5 s sur les flacons contenant les échantillons.

En supposant que l'électrolyte est principalement constitué d'eau, sa masse volumique est de l'ordre de  $1 \text{ g.cm}^{-3}$  et sa viscosité est égale à 1,002 mPa.s.

Le diamètre interne du capillaire utilisé est de 75  $\mu\text{m}$  et sa longueur totale est de 60 cm. La longueur entre le réservoir injecteur et le détecteur est de 50 cm. Le volume injecté est donc de l'ordre de 27  $\eta\text{L}$ .

Pour la détection des espèces, le polymère recouvrant le capillaire est retiré au niveau du détecteur.

#### II-1-2-2. Modes de détection UV

Deux types de détecteurs peuvent être utilisés, le détecteur UV visible ou la barette de diode. Avec le détecteur UV, l'absorption UV est réalisée à une longueur d'onde donnée pour avoir le maximum de sensibilité (214 nm ou 254 nm pour une lampe de mercure). La détection UV-visible au moyen d'une barrette de diode permet quant à elle de balayer l'ensemble du spectre UV-visible. Elle sera plus couramment utilisée en mode direct afin d'éviter une éventuelle coloration du capillaire au niveau de la fenêtre de détection entraînant une perte de sensibilité.

Il existe deux modes de détection UV selon les propriétés chromophores des ions, le mode indirect ou le mode direct.

**Le mode indirect** est utilisé pour des espèces qui n'absorbent pas à la longueur d'onde de travail (par exemple les ions chlorure n'absorbent pas à 254 nm) ; il consiste à employer un électrolyte (ions chromate par exemple) qui génère une absorbance continue en vue de détecter les « ombres » créées lors du passage de chaque espèce séparée.

**Le mode direct** est celui utilisé pour des ions qui possèdent un chromophore. L'électrolyte (ions sulfate par exemple) ne doit donc pas absorber.

La détection des composés peut être améliorée en jouant sur les facteurs suivants, la composition de l'électrolyte, les dimensions du capillaire, la ddp appliquée aux extrémités du capillaire, la durée d'injection, le mode de détection UV et la température de l'enceinte.

L'acquisition des données se fait en obtenant un électrophérogramme de l'absorbance en fonction du temps de migration.

## II-1-3. Méthodologie

### II-1-3-1. Composition des électrolytes et des solutions

La composition chimique des électrolytes utilisés est un paramètre prépondérant car elle a un impact direct sur la séparation des éléments constitutifs de l'échantillon. Par exemple, l'utilisation d'une solution tampon dont le pKa est proche du pH de l'électrolyte est absolument indispensable afin de stabiliser le courant électrique. En effet, du fait de l'application d'un champ électrique et de la migration excessivement rapide des protons qui en résulte, un gradient de pH apparaît le long du capillaire lors des séparations. Ce gradient crée une hétérogénéité du champ électrique entraînant une forte instabilité du courant qui conduit principalement à une mauvaise répétabilité.

Lors de cette étude, deux principaux électrolytes ont été utilisés :

- en mode indirect : l'électrolyte chromate,
- en mode direct : l'électrolyte sulfate contenant un OFM.

L'électrolyte chromate est constitué de 5 mM de chromate, 0,5 mM d'OFM anion BT de Waters, et d'eau ultrapure. Le pH de l'électrolyte est ajusté à 8.

L'électrolyte sulfate est constitué de 0,5 mM d'OFM anion BT de Waters, 10 mM de sulfate et d'eau ultrapure. Les solutions de sulfate sont préparées à partir d'un sel de sodium de sulfate anhydre 99 % de Sigma-Aldrich. Le pH de l'électrolyte est ajusté à 5,5 avec une solution de NaOH (0,1 M ou 1 M) et/ou une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M ou 1 M).

Avant utilisation, les électrolytes sont filtrés à 0,45 µm par filtres Minisart et dégazés 10 min dans une cuve à ultra sons pour supprimer les bulles d'air susceptibles de diminuer le courant et donc d'altérer la séparation.

Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau ultrapure (18,2 MΩ).

### II-1-3-2. Traitement du capillaire avant mesure

Le pKa des groupements silanol, principaux constituants de la surface des capillaires en silice fondue, est égal à 5,3 <sup>[SCH-91]</sup>. Le phénomène de déprotonation des groupements silanol s'amorce dès pH = 1,5 <sup>[KOK-00]</sup> et conduit à l'augmentation du flux électroosmotique jusqu'à sa stabilisation à pH > 8-9. La cinétique de la réaction de déprotonation des silanols est rapide.

Un nouveau capillaire est conditionné par rinçage à 20 p.s.i. successivement par :

- une solution de NaOH 1,0 M (5 min),
- une solution de NaOH 0,1 M (5 min),
- eau ultrapure (10 min),
- électrolyte (15 min).

Ensuite entre chaque séparation, le capillaire est régénéré par un rinçage avec l'électrolyte durant 5 min. Ce conditionnement et ces régénérations assurent des temps de migration répétables de mesure en mesure.

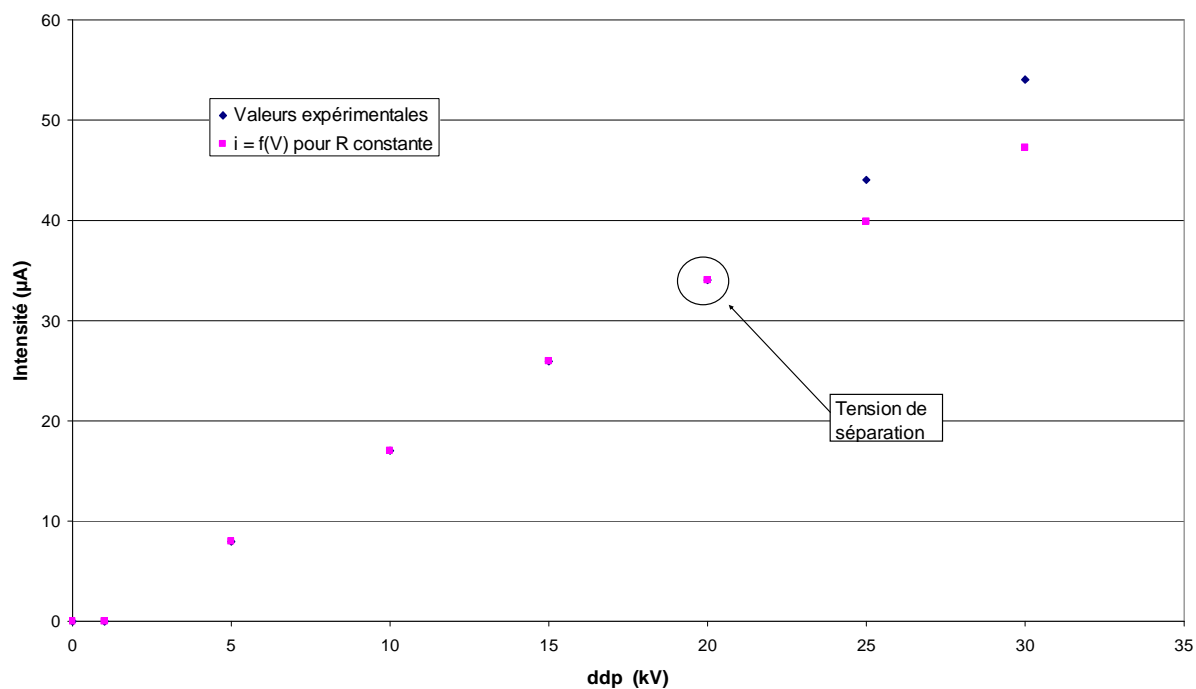
Pour un échantillon donné, la mesure est répétée 3 fois.

### II-1-3-3. Loi d'Ohm (test de linéarité)

La relation entre la tension imposée  $V$  aux bornes du capillaire et l'intensité du courant électrique  $i$  est régie par l'intermédiaire de la résistance électrique  $R$  de l'électrolyte par la loi d'Ohm :

$$V = R \times i \text{ (V)}$$

Cette relation est linéaire si  $R$  est une constante, c'est-à-dire lorsque la température au sein du capillaire ne varie pas. Celle-ci est maintenue constante grâce à un fluide thermorégulateur enveloppant le capillaire. Cependant, la puissance dissipée par unité de longueur  $P_L$  par ce fluide connaît une limite supérieure au-delà de laquelle on observe un échauffement du capillaire et donc une diminution de  $R$ . Cette variation de  $R$  entraîne une non-linéarité de la loi d'Ohm qui se traduit par une mauvaise répétabilité des mesures. Les séparations étant effectuées sous la tension maximale permise par l'électrolyte, il faut toujours s'assurer de la linéarité de la loi d'Ohm à la tension choisie en traçant le graphique  $i = f(V)$  (figure II-4).



**Figure II-4. Vérification de la loi d'Ohm, électrolyte sulfate 10 mM dont OFM 0,5 mM, pH = 5,5, T = 298 K.**

## II-2. Spectromètre de Masse à Couplage Plasma Inductif (ICP-MS)

Le principe de fonctionnement de l'ICP-MS est la dispersion de l'échantillon à analyser et son injection au cœur d'un plasma qui entraîne tour à tour une dissociation, une atomisation et une ionisation de ce dernier. Une partie du plasma contenant les ions est ainsi extraite vers le spectromètre de masse pour une sélection grâce à un filtre de masse (quadripolaire ou secteur magnétique) qui transmet les ions d'un rapport masse sur charge sélectionné à un détecteur.

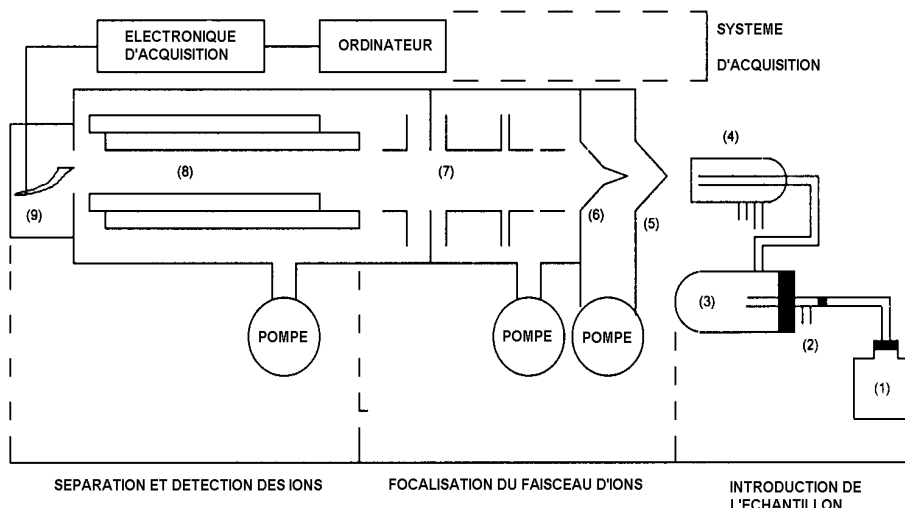
Le spectromètre de masse à plasma induit utilisé au LMRE est un Thermo Optek Axiom SC (Single Collector) Haute Résolution à secteur magnétique équipé d'un PFA 50 µL (PFA-50) comme système d'introduction de l'échantillon en amont de deux chambres de nébulisation (une chambre cyclonique montée en série avec une chambre à bille d'impact). Il fonctionne en mode basse résolution ( $R = 300$ ). Pour les mesures, l'ICP-MS opère à 1250 W avec un débit d'argon de  $15,0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  et un débit de gaz auxiliaire de  $0,79 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ .

L'ICP-MS disponible au laboratoire SUBATECH est un Thermo Optek Elemental PQ muni d'un quadripôle et d'une pompe péristaltique pour l'introduction de l'échantillon. Le système d'introduction est un nébuliseur Meinhart  $1000 \text{ }\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  ou un PFA-50.

## II-2-1. Principe de fonctionnement

La technique de l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) associe une source plasma horizontale et un spectromètre de masse, quadripolaire ou à secteur magnétique, par l'intermédiaire d'une interface à double étage permettant de récupérer les ions formés entre 6 000 K et 8 000 K à la pression atmosphérique et de les amener dans un spectromètre de masse sous vide ( $10^{-6}$  bar) à température ambiante.

Le schéma de principe de l'ICP-MS quadripolaire est présenté sur la figure II-5.



**Figure II-5.** Schéma de principe d'un ICP-MS quadripolaire (Quad ICP-MS).

Un spectromètre de masse est constitué des éléments suivants : **un système d'introduction de l'échantillon**, **une source d'ions** permettant la fabrication d'atomes ou de molécules ionisés, **un séparateur d'ions** qui peut être un quadripôle, un champ magnétique, la combinaison d'un champ électrique et magnétique, et enfin **un détecteur** pour compter les ions.

En amont de la chaîne analytique, divers systèmes comme le nébuliseur (2) et la chambre de nébulisation (3) produisent un aérosol de l'échantillon (1) à analyser. Cet aérosol est injecté dans un plasma, généralement d'argon, entretenu dans une torche (4) par des champs de radiofréquences. L'énergie du plasma est transférée à l'échantillon provoquant successivement l'évaporation du solvant, la dissociation en atomes et l'ionisation de ces derniers.

Le centre du plasma, où sont concentrés les ions de l'échantillon à analyser, est extrait dans une région à pression réduite. Cette extraction est réalisée à travers l'orifice, d'un diamètre proche de 1 mm, d'un cône appelé échantillonneur (5) percé au sommet (Sampler cone). Ce cône en contact avec le plasma chaud est en permanence refroidi par une circulation d'eau.

Une portion du plasma échantillonné passe ensuite à travers l'orifice d'un second cône appelé écrêteur (6) (skimmer cone). Comme précédemment, le cône est percé à son sommet et le diamètre de l'orifice est inférieur à 1 mm. Le flux d'ions est à nouveau soumis à une chute de pression.

Situé en aval des deux cônes, un ensemble de lentilles électrostatiques (7) arrête les photons qui pourraient pénétrer dans l'analyseur, extrait les ions positifs et les dirige vers le filtre de masse quadripolaire (8). Ce dernier transmet seulement les ions ayant un rapport masse sur charge déterminé. On parle de ségrégation massique. Le détecteur d'ions (9), le plus souvent un multiplicateur d'électrons, permet le comptage des ions transmis. Le nombre d'ions enregistrés à partir d'un isotope donné, est directement fonction de la concentration de l'élément présent dans l'échantillon.

L'essentiel des résultats a été obtenu avec un ICP-MS à secteur magnétique dont l'unique différence se situe au niveau du système d'analyse comme cela est explicité au paragraphe II-2-6-2.

## **II-2-2. Le système d'introduction de l'échantillon**

Le principe de fonctionnement du nébuliseur consiste à produire une vaporisation de fines gouttelettes en disloquant la solution échantillon par un flux de gaz à grande vitesse.

L'effet Venturi (phénomène de contre pression existant lors du passage à grande vitesse du jet de gaz vecteur par l'orifice du nébuliseur) produit une aspiration naturelle de la solution, mais la stabilité à long terme est améliorée en régulant le débit à l'aide d'une pompe péristaltique. La vitesse d'aspiration peut alors être contrôlée par le choix de la vitesse de la pompe et par le diamètre de la tubulure.

Le rôle de la chambre de nébulisation est d'assurer que seules les plus fines gouttelettes (inférieures à 10  $\mu\text{m}$ ) atteignent le plasma, lui conservant ainsi un chargement uniforme sans pour autant le refroidir de façon significative. Il en résulte un rendement faible avec environ 1 % de la solution vaporisée transmise au niveau de la torche où est généré le plasma.

Une enveloppe de refroidissement par circulation d'eau réfrigérée englobe la quasi-totalité de la chambre pour abaisser d'une part la charge en eau et augmenter la sensibilité et la stabilité de l'instrument par une meilleure introduction.

La solution inutilisée se condense, puis le condensât est pompé vers l'extérieur par la pompe péristaltique.

### **II-2-3. La torche à plasma**

Le plasma à couplage inductif est une flamme entourée d'une bobine. Le courant alternatif dans cette bobine engendre un champ magnétique longitudinal qui fait tourner circulairement les ions du plasma. L'interaction est optimale si les fréquences ainsi que les impédances du générateur et du plasma sont adaptées. Il en résulte un échauffement du plasma qui peut atteindre 9 000 K d'où une ionisation proche de 100 %. L'utilisation de l'argon comme gaz vecteur (dont le potentiel d'ionisation est de 15,7 eV) favorise les rendements d'ionisation des ions simplement chargés.

### **II-2-4. L'interface de l'ICP-MS**

La fonction de l'interface est de transférer un échantillon du plasma vers une région basse pression, où les lentilles de focalisation peuvent fonctionner.

L'entrée et la sortie des ions dans l'interface sont contrôlées par les cônes décrits au paragraphe II-2-1.

La région à l'arrière du cône d'échantillonnage est évacuée par une pompe rotative à simple étage produisant une pression proche de 2 mbar.

Dans certains cas, l'interface est soumise à un vide encore plus poussé grâce à l'addition d'une pompe supplémentaire permettant l'augmentation de l'efficacité d'extraction des ions. Ce dispositif est connu sous le nom de l'Option S<sup>®</sup> pour les spectromètres de la société Thermo Optek.

### **II-2-5. Les lentilles**

Les espèces chargées présentes dans la région derrière la pointe du cône écrêteur sont séparées des espèces neutres, sont focalisées puis sont dirigées par le système d'optique ionique dans l'ouverture d'entrée du quadripôle ou du secteur magnétique. Ce système est formé de lentilles électrostatiques empilées symétriquement par rapport à l'axe du système et à l'unité d'alimentation.

### **II-2-6. Le système d'analyse**

Il existe deux types de système d'analyse, le quadripolaire et le secteur magnétique.

#### **II-2-6-1. L'analyseur quadripolaire**

Le quadripôle est composé de quatre barres cylindriques en métal parallèles et équidistantes par rapport à un axe central. Les barres opposées sont reliées à un même



potentiel. Une paire est reliée à un potentiel négatif, l'autre à un potentiel positif de même amplitude et déphasé de  $\Pi$ .

Le flux d'ions est introduit le long de l'axe central à une des extrémités du quadripôle avec des vitesses déterminées par leur masse et leur énergie respectives.

L'application d'un potentiel choisi donne une trajectoire à un ion de rapport masse sur charge ( $m/z$ ) défini, permettant à cet ion de traverser le quadripôle. Les autres ions sont déviés et définitivement perdus.

#### II-2-6-2. L'analyseur de masse à secteur magnétique

Cet analyseur est la combinaison d'un analyseur à champ magnétique et d'un analyseur à champ électrostatique (double focalisation). Ce principe est décrit dans l'*Annexe II*.

Il permet d'obtenir des résolutions élevées éliminant ainsi de nombreux problèmes d'interférence. Quand le secteur électrique est placé avant le secteur magnétique, on parle d'une géométrie Nier Johnson ou d'une géométrie « Forward ». Elle permet d'effectuer un premier tri des ions par leur énergie puis par leur masse. Dans la configuration opposée, Nier Johnson inverse, le champ magnétique est placé avant le champ électrostatique.

#### II-2-7. Le détecteur

Les ions transmis en sortie du système d'analyse sont détectés par un ensemble multiplicateur d'électrons (channeltron). Toute particule heurtant la surface interne du détecteur provoque l'émission d'électrons qui sont alors accélérés par ce champ vers l'intérieur du tube pour venir à nouveau frapper la paroi et provoquer l'émission d'un plus grand nombre d'électrons secondaires. Le signal de sortie est détecté sur une plaque collectrice à la sortie du tube.

Dans les systèmes plus récents à double focalisation, le système de détection est double. Il comprend une cage de Faraday permettant la détection des ions les plus abondants, et un multiplicateur d'électrons pour les ions mineurs. La détection est réalisée sur l'un ou l'autre suivant l'abondance des ions (cage de Faraday pour une concentration des ions supérieure à  $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

### II-2-8. Modes d'acquisition des données

L'acquisition peut s'effectuer selon 3 modes :

- le mode « **scan** » (*balayage rapide*) dans lequel le spectre de masse entier ou une portion sélectionnée de celui-ci est balayé selon des conditions définies,
- le mode « **peak jumping** » (*saut de pic*) dans lequel les éléments sont mesurés pendant des temps d'intégration choisis, en sautant séquentiellement d'une masse (isotope donné) à une autre,
- le mode « **single ion** » (*ion seul*) dans lequel un seul élément (tous ses isotopes) est mesuré.

L'option « **time resolved** » peut également être utilisée pour suivre en temps réel l'évolution du taux de comptage de différentes masses présélectionnées. Dans le cadre de cette étude, le mode *peak jumping* avec l'option *time resolved* a été utilisé pour obtenir un « électrophérogramme » du nombre de coups à une masse donnée en fonction du temps.

### II-2-9. Réglage de l'appareil et critères de performance

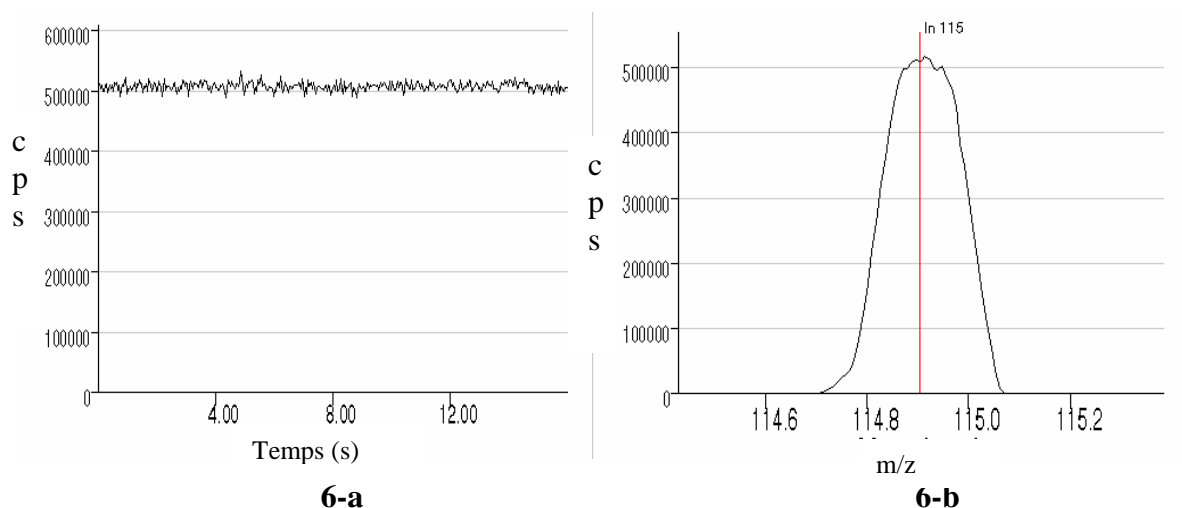
Le spectromètre à secteur magnétique est placé en salle blanche de classe 1000. Dans un local de classe 1000, la concentration de l'air en particules de diamètre inférieur ou égal à 0,5  $\mu\text{m}$  ne dépasse pas 35300 particules par mètre cube.

Avant toute mesure d'échantillon, il est nécessaire d'optimiser le signal de l'instrument.

Il convient de laisser chauffer le plasma pendant environ une heure afin qu'il atteigne une température stable. Le vide doit également atteindre des valeurs stables.

Une solution multi-élémentaire à 200  $\text{ng.L}^{-1}$  contenant les isotopes  $^{238}\text{U}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{59}\text{Co}$  et  $^9\text{Be}$  est utilisée pour, successivement, l'optimisation du signal, la calibration en masse de l'appareil et la stabilité à court terme. La position de la torche, celle des lentilles et le débit de nébulisation sont successivement réglés jusqu'à obtenir un signal de grande intensité et stable pour l'un des isotopes de la solution.

Le signal est optimisé à l'aide d'un étalon interne (isotope stable de préférence) dont la masse est la plus proche possible des masses à détecter. Dans cette étude, la solution multiélémentaire est utilisée et l'optimisation du signal se fait en se plaçant à la masse 115 correspondant au pic de  $^{115}\text{In}$  (*cf.* figure II-6).



**Figure II-6. Pics de  $^{115}\text{In}$  (6-a en fonction du temps ; 6-b en fonction de  $m/z$ ) après optimisation du signal, Axiom SC, option S, PFA 50.**

Une fois le signal à la masse 115 optimisé, nous réalisons l'étalonnage en masse des différents éléments présents dans la solution multiélémentaire. Ensuite nous effectuons une stabilité à court terme (11 acquisitions en 15 minutes) afin de nous assurer de la sensibilité, de la stabilité et de la répétabilité du signal à toutes les masses. L'écart-type relatif sur le signal acquis à chaque masse ne doit pas dépasser 2 %.

A la fin de ces réglages, le système est rincé avec  $\text{HNO}_3$  0,5 M et est prêt pour les analyses à mener. Dans cette étude, hormis spécification, la plupart des solutions analysées par ICP-MS sont en milieu  $\text{HNO}_3$  0,5 M. Pour un échantillon donné, la mesure est répétée 5 fois.

### II-3. Scintillation liquide bêta

#### II-3-1. Principe

Le radionucléide est mélangé au liquide scintillant, transformant les électrons émis lors de la désintégration en photons lumineux. Ceux-ci sont réceptionnés sur une photocathode. Les photons sont convertis en électrons puis multipliés via le photomultiplicateur. Le comptage des électrons se fait en coïncidence, c'est-à-dire que lorsque des impulsions électriques se produisent simultanément ou dans un intervalle de temps de 0 à 18 ns, elles sont considérées comme issues d'une émission radioactive. Ceci permet d'éliminer en grande partie le bruit de fond provenant notamment du mouvement propre du photomultiplicateur pour lequel les impulsions électriques ne sont pas simultanées (décalage de temps supérieurs à 18 ns). Le circuit de sommation additionne les impulsions

détectées en coïncidence dans chaque PM. Les impulsions électriques sont ensuite amplifiées afin de donner un signal permettant d'être analysé.

Les particules  $\beta^-$  ont un très faible parcours dans la matière. Afin de pouvoir les détecter, il faut les mettre en contact avec un « produit » permettant d'amplifier les événements produits lors de ce parcours. La source radioactive est diluée dans un liquide possédant des propriétés de fluorescence. Il est à noter que cette méthode peut également servir à détecter des émissions  $\alpha$ ,  $\gamma$ , X et des neutrons.

## II-3-2. Instrumentation

### II-3-2-1. Nature chimique du scintillateur

Le scintillateur est un liquide composé d'un solvant, d'un soluté primaire et d'un soluté secondaire. Le solvant S est un composé aromatique tel que le toluène, le xylène, ... possédant un grand nombre d'électrons  $\Pi$  délocalisés. Ce sont ces électrons qui lors du transfert d'énergie émettent des photons. Ces composés n'ont pas de bons rendements de fluorescence ce qui en fait des scintillateurs médiocres (la longue d'onde du photon émis dans le solvant est située dans l'ultra-violet, à 270 nm). Pour cette raison, des solutés de molécules fluorescentes sont additionnés au solvant (270 nm) jusque dans la partie visible du spectre (entre 450 et 500 nm).

L'ensemble des photons émis à la suite du passage d'une particule  $\beta^-$  dans le scintillant constitue la scintillation.

### II-3-2-2. L'affaiblissement lumineux ou « Quenching »

L'affaiblissement lumineux entraîne une sous-estimation de l'activité d'un échantillon mesuré, c'est-à-dire une variation du rendement de comptage pour des conditions de mesure similaires. Il peut être provoqué par certains composés chimiques présents dans l'échantillon.

Il existe différents types de *quenching* :

- Quenching chimique : il est dû aux composés qui agissent sur les transferts d'énergie entre les molécules de scintillant et les molécules fluorescentes. Ils captent l'énergie et la restituent non pas sous forme fluorescence mais sous forme de chaleur.
- Quenching de couleur : la solution à mesurer peut contenir des espèces colorées qui constituent une sorte de filtre absorbant pour les photons, entre leur point d'émission

et la photocathode. La coloration de l'échantillon peut également provenir des produits de dégradation du liquide scintillant.

- Quenching d'ionisation : ce type de quenching survient lorsque la densité locale d'espèces excitées est forte. En effet, les espèces excitées en concentration élevée localement ont une probabilité plus grande à réagir entre elles et donc à revenir à un état stable sans émission radiative. Ce phénomène augmente avec des particules présentant des transferts d'énergie linéique (TEL) importants (particules  $\alpha$ ).

Le rendement de scintillation est donc dépendant du TEL de la particule étudiées et l'énergie absorbée par le scintillant n'est donc pas proportionnelle au nombre moyen de photons détectés par les PM.

L'influence du *quenching* sur le spectre d'un échantillon par rapport au même échantillon non quenché se traduit par un déplacement du spectre vers les basses énergies et par une diminution de la surface intégrée du spectre. L'indicateur de quenching, dans notre cas, est le tSIE (Transformed Spectral Index of the External Standard).

Le compteur à scintillation liquide utilisé est un TRI-CARB 3170 TR/SL commercialisé par Packard.

### **II-3-3. Mise en œuvre et résultats**

Cet appareillage est utilisé pour vérifier et suivre l'évolution temporelle des activités en Tc présentes dans les solutions étudiées. Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés aux activités en Tc en solution aqueuse dans un système eau/argile en présence ou non de FeS.

## **II-4. Spectroscopie UV-visible**

### **II-4-1. Principe**

Le principe de la spectroscopie UV-visible repose sur la mesure de l'absorption par une ou plusieurs espèces chimiques d'un faisceau lumineux en fonction de la longueur d'onde. Chaque espèce présente une ou plusieurs bandes d'absorption de longueur d'onde caractéristique. Le spectre de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, donne peu d'informations sur la structure des composés.

L'absorbance **A** des espèces chimiques en solution dans le proche UV et le visible est reliée à la concentration des espèces suivant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon.l.C = \log(I/I_0)$$

où  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire en  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ,

**l** est l'épaisseur de la cuve en cm,

**C** est la concentration en  $mol.L^{-1}$  et

**I<sub>0</sub>** et **I** sont les intensités lumineuses avant et après le passage du faisceau à travers l'échantillon.

#### **II-4-2. Instrumentation**

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est un Shimadzu 2101PC à double faisceau qui opère entre 190 et 800 nm (du proche ultraviolet au très proche infrarouge). Il nécessite l'enregistrement préalable d'une ligne de base avec le solvant. Les cuves utilisées sont en quartz de trajet optique de 1 cm.

Les éléments optiques, les sources lumineuses exceptées, sont hermétiquement isolés de l'atmosphère par des fenêtres en quartz pour les protéger de la poussière. La lumière émise par la source (lampe au deutérium ou halogène) est réfléchiée par deux miroirs et est projetée sur le monochromateur. Les positions des sources lumineuses sont réglées automatiquement assurant l'arrivée d'un maximum d'intensité sur le monochromateur. Puis, le faisceau lumineux traversant le monochromateur est divisé en deux par un demi-miroir avec une fréquence modulée par un « chopper » créant un faisceau de référence et un faisceau de mesure. Après le passage au travers des cellules de référence et de mesure, chaque faisceau lumineux est détecté par le photomultiplicateur. Un spectre de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde est ainsi obtenu.

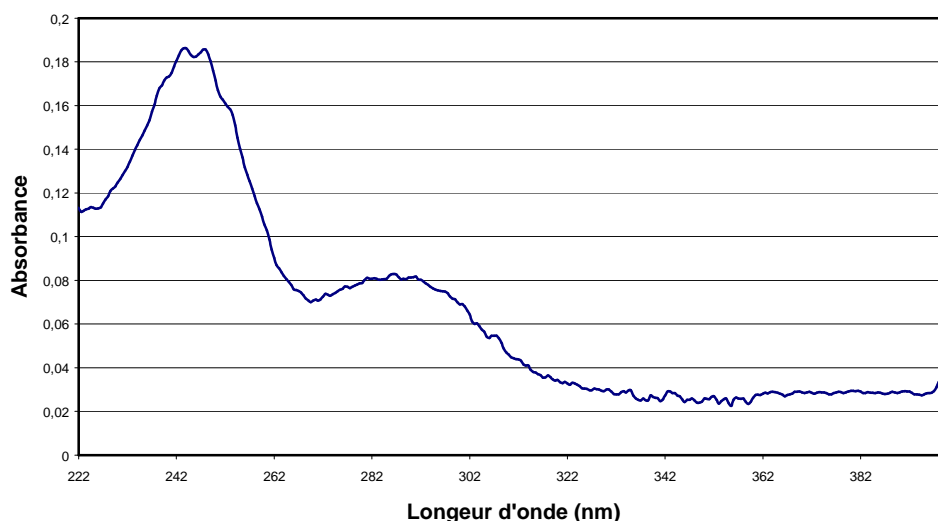
#### **II-4-3. Mise en œuvre et résultats**

Cet appareillage est utilisé pour vérifier et suivre l'évolution temporelle des espèces présentes dans les solutions étudiées par d'autres techniques. Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés aux solutions de  $ReO_4^-$ ,  $TcO_4^-$ ,  $MoO_4^{2-}$ , à l'évolution dans le temps des spectres de solutions de ruthénium et au suivi de la disparition ou de la formation de Tc(VII) en milieu argileux.

Les bandes caractéristiques <sup>[BOY-59]</sup> de Tc(VII) en solution sont (cf. figure II-7) :

$\lambda = 244 \text{ nm}$ ;  $\varepsilon = 62200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,

et  $\lambda = 287 \text{ nm}$  ;  $\varepsilon = 23600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .



**Figure II-7.** Spectre UV-visible d'une solution de TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

## II-5. Séparation sélective du technétium par chromatographie d'extraction

### II-5-1. Principe

La chromatographie d'extraction fait intervenir une phase solide, inorganique ou organique, et une phase liquide. Les phases solides inorganiques sont en général des complexes dont le contre-ion est facilement échangeable avec un ion de rapport  $q/r^2$  ( $q$  = charge de l'ion et  $r$  son rayon) similaire et présent dans la phase aqueuse. En ce qui concerne les phases solides organiques, elles sont composées d'un support polymérique inerte (styrène/divinylbenzène ou polyacrylate) sur lequel sont fixés par liaison covalente des groupements fonctionnels ionisables. Les ions mobiles de charge opposée assurent l'électroneutralité du système et sont échangeables avec les ions présents dans la phase mobile.

### II-5-2. Résine utilisée

Pour notre étude, la résine TEVA est utilisée. Elle a été développée par Horwitz *et al.* <sup>[HOR-95]</sup> et est commercialisée par la société Eichrom. L'agent extractant est une amine quaternaire, Aliquat<sup>®</sup> 336, imprégnée sur un support Amberchrom<sup>™</sup> CG-71. Les colonnes

utilisées sont conditionnées avec l'équivalent de 2 mL de résine (diamètre externe 1 cm, diamètre interne 0,8 cm, hauteur 3,7 cm).

### II-5-3. Protocole

Le protocole utilisé est celui de la procédure TCW01 de Eichrom Technologies [EIC-98].  $^{99}\text{TcO}_4^-$  est extrait des échantillons en utilisant la résine TEVA avant mesure par ICP-MS. Le protocole est décrit sur la figure II-8.

#### II-5-3-1. Préparations

L'ajout de 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à l'échantillon permet d'accélérer la réaction d'oxydation de Tc en Tc(VII). Le chauffage après ajout permet de finaliser l'oxydation de Tc, d'oxyder certaines des espèces organiques présentes en solution et de détruire l'excès d'eau oxygénée.

La colonne est conditionnée avec 5 mL de  $\text{HNO}_3$  0,1 M, conditions qui correspondent au milieu de fixation de Tc(VII).

#### II-5-3-2. Fixation sur la colonne

L'échantillon est percolé sur la colonne. Puis la colonne est rincée avec 25 mL de  $\text{HNO}_3$  0,01 M.

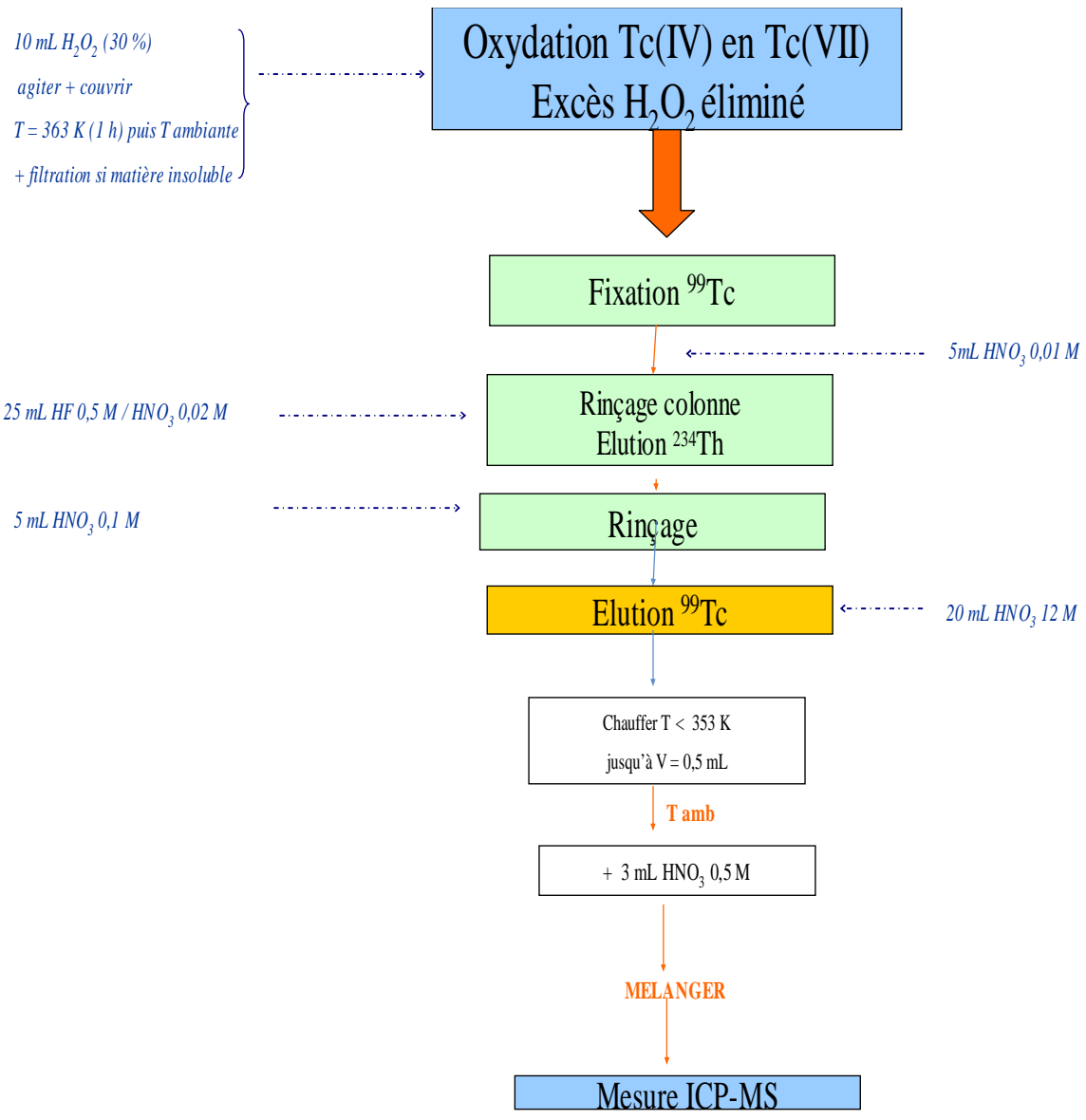
Pour les échantillons contenant des concentrations élevées en  $^{234}\text{Th}$  et/ou en uranium naturel, trois rinçages sont réalisés :

- 5 mL de  $\text{HNO}_3$  0,01 M,
- 25 mL de  $\text{HF}$  0,5 M /  $\text{HNO}_3$  0,02 M afin d'éluer  $^{234}\text{Th}$  résiduel de la colonne,
- 5 mL de  $\text{HNO}_3$  0,1 M.

#### II-5-3-3. Elution de Tc

L'élution de Tc se fait par 20 mL de  $\text{HNO}_3$  12 M. Le volume de solution obtenu est évaporé jusqu'à obtenir environ 0,5 mL. Pour la mesure par ICP-MS, nous ajoutons 3 mL de  $\text{HNO}_3$  0,5 M ultrapur.





**Figure II-8.** Schéma du protocole <sup>[EIC-98]</sup>.

## II-6. Protocole utilisé pour l'étude sur des sols argileux

Les batchs en boîte à gants ont été utilisés afin d'étudier la spéciation de Tc sur des sols argileux de Bures et notamment sur des argilites EST 212 de l'ANDRA en milieu fortement réducteur. L'évolution des solutions sur ces sols est réalisée en fonction de plusieurs paramètres (concentration, température, pH, Eh,...).

### II-6-1. Conditions opératoires

L'argilite est fournie par l'ANDRA. La quantité disponible a été stockée rapidement sous atmosphère contrôlée en absence d'oxygène. Le taux initial d'hydratation de cette argilite était d'environ 10 %. La quantité d'eau présente dans l'argilite a été contrôlée constante dans le temps.

Les expériences sous atmosphère contrôlée sont réalisées dans une boîte à gants MBRAUN 150B-G (figure II-9). La concentration d'oxygène est contrôlée par un analyseur d'oxygène sensible au ppm. Elle possède également un système de purificateur de gaz à double colonne. La mesure du pH des solutions, l'ajout de Tc(VII) et l'agitation du système eau-argilite sont effectués à l'intérieur de la boîte à gants. Le gaz utilisé est de l'azote pur.



**Figure II-9.** Photo de la boîte à gants utilisée.

### II-6-3. Protocole utilisé

L'option choisie est la préparation d'une solution équilibrée de l'argilite E212 dans des conditions définies qui servira comme matériel de départ pour les expériences de sorption.

Les solutions sont préparées de deux manières :

- **Eaux argileuses** : mélange direct d'une quantité de solide (avec ajout ou non de FeS) avec de l'eau ultra pure pour atteindre un rapport m(sèche)/V donné, mise en équilibre de 3 jours puis filtration de la solution à 0,22  $\mu\text{m}$ .
- **Suspensions argileuses** : mélange direct d'une quantité de solide (avec ajout ou non de FeS) avec de l'eau ultra pure pour atteindre un rapport m(sèche)/V donné, mise en équilibre de 3 jours (durée pour laquelle les suspensions argilite/eau peuvent être considérées comme homogènes).

Une fois ces solutions préparées, une quantité de Tc(VII) est ajoutée et son évolution en solution dans le temps est suivie par spectro UV, EC, EC/ICP-MS ou encore scintillation liquide bêta suivant les teneurs en solution.



**CHAPITRE III :**  
***ETUDES DU TECHNETIUM***  
***PAR ICP-MS ET EC/UV***

## CHAPITRE III

|  |    |
|--|----|
| <b>III-1. ICP-MS</b> .....   | 79 |
| <b>III-1-1. Mesures des blancs de réactifs</b> .....   | 80 |
| <b>III-1-2. <sup>99</sup>Tc</b> .....  | 80 |
| III-1-2-1. Sensibilité.....  | 80 |
| III-1-2-2. Effet mémoire.....  | 82 |
| III-1-2-3. Etalonnage.....   | 82 |
| III-1-2-4. Sensibilité en abondance.....   | 83 |
| <b>III-1-3. Isobares</b> .....   | 84 |
| <b>III-1-4. Interférences à la masse 99</b> .....  | 85 |
| III-1-4-1. <sup>98</sup> Mo.....   | 85 |
| III-1-4-1-1. Influence du débit de nébulisation.....   | 85 |
| III-1-4-1-2. Influence de la concentration en <sup>98</sup> Mo.....  | 86 |
| III-1-4-1-3. Comparaison du signal à la masse 99 dans une solution de technétium et dans un mélange <sup>98</sup> Mo / <sup>99</sup> Tc.....   | 87 |
| III-1-4-2. <sup>99</sup> Ru.....   | 88 |
| III-1-4-2-1. Influence de la concentration en <sup>99</sup> Ru.....  | 88 |
| III-1-4-2-2. Comparaison des signaux à la masse 99 dans une solution de technétium et dans un mélange <sup>99</sup> Ru / <sup>99</sup> Tc..... | 89 |
| <b>III-1-5. Limite de détection</b> .....  | 91 |
| <b>III-2. Electrophorèse Capillaire</b> .....  | 93 |
| <b>III-2-1. Etude du rhénium par EC</b> .....  | 93 |
| <b>III-2-2. Etude du ruthénium par EC</b> .....  | 94 |
| .....  |    |
| III-2-2-1. Choix de l'électrolyte / formes stables de Ru.....  | 94 |
| III-2-2-2. Détection des formes de ruthénium via EC/UV-visible.....  | 96 |
| <b>III-2-3. Etude du mélange Mo(VI), Re(VII) et Tc(VII) via l'EC/UV-visible</b> .....  | 96 |
| III-2-3-1. Limites de détection.....   | 96 |
| III-2-3-2. Séparation Mo(VI)/Re(VII)/Tc(VII).....  | 96 |

Des méthodes radiométriques traditionnelles telles que la scintillation liquide requièrent un traitement chimique avant la mesure et n'ont pas de limite de détections suffisamment basses pour mesurer le technétium dans l'environnement.

Le spectromètre de masse à source plasma (ICP-MS) dont la détection est basée sur les propriétés physiques des atomes a semblé être la meilleure solution pour l'étude d'éléments à l'état de traces. En effet, la limite de détection observée est suffisamment basse pour correspondre aux critères environnementaux : environ  $10^{-12}$  mol.L<sup>-1</sup> pour le technétium [MAS-98] et la résolution en masse offre la possibilité de s'affranchir des problèmes de co-migration. Mais la quantification de <sup>99</sup>Tc par ICP-MS peut être perturbée par le recouvrement isobarique de <sup>99</sup>Ru et les interférences induites par la matrice de l'échantillon, incluant celles associées à la formation d'hydrures (<sup>98</sup>Mo<sup>1</sup>H, <sup>98</sup>Ru<sup>1</sup>H).

Parmi les diverses techniques séparatives, l'électrophorèse capillaire (EC) semble être la plus adaptée aux études de spéciation. Cependant, les détecteurs conventionnels basés sur l'absorption UV qui lui sont associés sont totalement inadaptés aux études de spéciation des éléments à l'état de traces, du fait de leur limite de détection élevée ( $10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>).

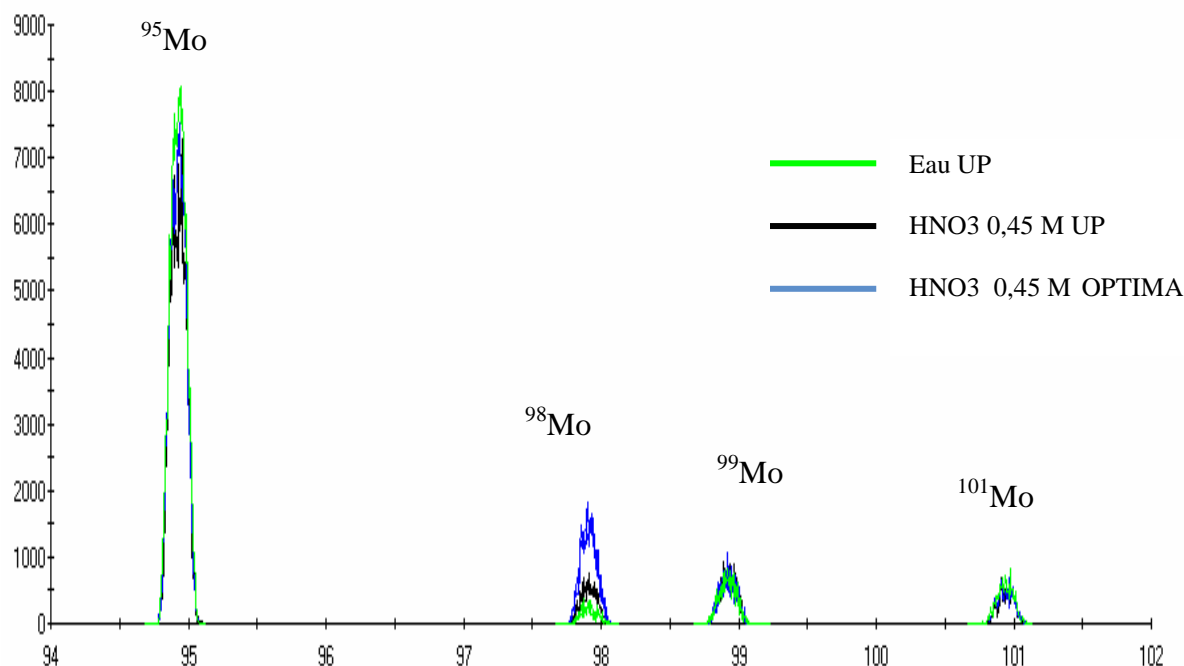
Dans ce chapitre sont développés les résultats obtenus pour la détection du technétium par ICP-MS seul et ceux obtenus pour sa spéciation par EC/UV. Une étude sur les interférents potentiels a été menée avec les deux techniques afin d'optimiser la détection du technétium.

### III-1. ICP-MS

Pour tous les résultats, les conditions d'introduction de l'échantillon sont toujours les mêmes : nébuliseur PFA-50 permettant un débit d'introduction de l'échantillon de 50 µL.min<sup>-1</sup>, suivi d'une chambre cyclonique en série avec une chambre à bille d'impact pour l'ICP-MS à secteur magnétique et d'une chambre à bille d'impact seule pour l'ICP-MS quadripolaire. Excepté pour les limites de détection, toutes les études ont été menées avec l'Axiom SC à secteur magnétique.

### III-1-1. Mesures des blancs de réactifs

La figure III-1 illustre les niveaux aux différentes masses par ICP-MS dans l'eau UP, dans HNO<sub>3</sub> UP à 0,45 M et dans HNO<sub>3</sub> OPTIMA à 0,45 M.



**Figure III-1.** Spectres ICP-MS de l'eau ultra pure, de HNO<sub>3</sub> UP et de HNO<sub>3</sub> OPTIMA.

Nous remarquons qu'à  $m/z = 99$ , les niveaux dans les 3 solutions sont semblables. Cependant, à  $m/z = 98$ , le niveau dans l'acide OPTIMA augmente d'un facteur 2 par rapport aux deux autres solutions.

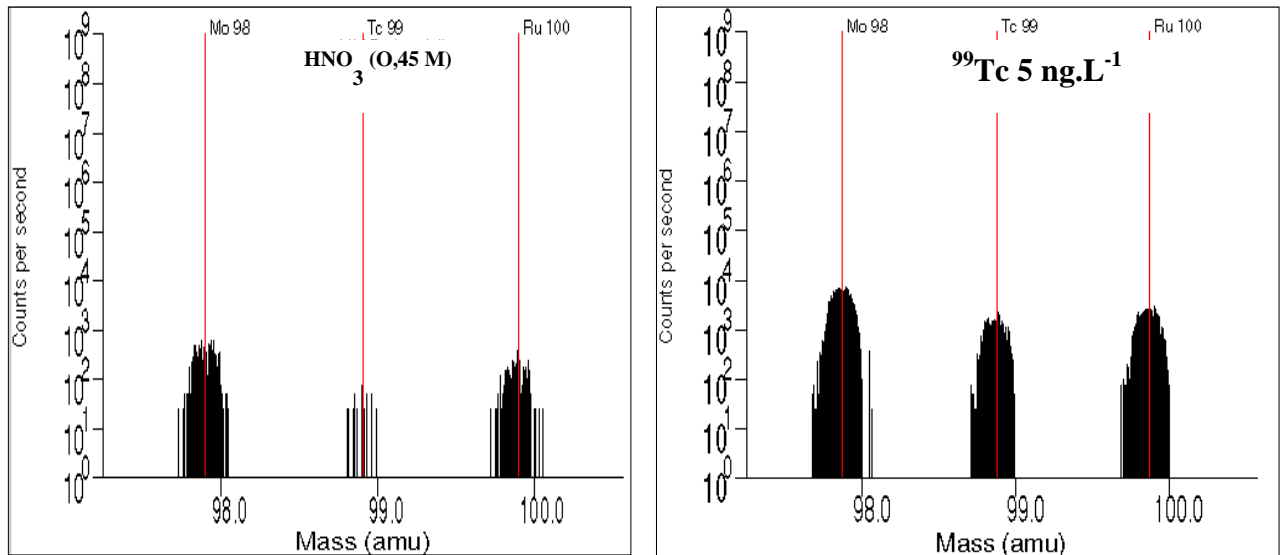
Dans l'ensemble des expérimentations, l'acide nitrique ultra pur a systématiquement été utilisé pour nos dilutions.

### III-1-2. <sup>99</sup>Tc

#### III-1-2-1. Sensibilité

Nous comparons le signal obtenu à la masse 99 pour l'échantillon blanc (HNO<sub>3</sub> UP pur 0,45 M), à celui d'une solution HNO<sub>3</sub> UP 0,45 M surchargée en <sup>99</sup>Tc à 5 ng.L<sup>-1</sup> équivalent à 3,1 Bq.L<sup>-1</sup> (Figure III-2).





(a)

(b)

**Figure III-2.** Comparaison du spectre du blanc ( $\text{HNO}_3$  UP, 0,45 M) (a) avec celui d'une solution contenant  $5 \text{ ng.L}^{-1}$  de  $^{99}\text{Tc}$  (b).

Nous constatons que le bruit de fond est très faible ( $< 100$  cps) donc des concentrations très faibles ( $> 2 \text{ ng.L}^{-1}$ ) en  $^{99}\text{Tc}$  sont aisément détectées par l'Axiom SC.

A partir d'une solution de  $^{99}\text{Tc}$  à  $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ , nous déterminons la valeur du signal obtenu à la masse 99. La sensibilité en  $^{99}\text{Tc}$  indiquée en coups par seconde (cps)/ppb est comparée aux sensibilités de  $^{98}\text{Mo}$ ,  $^{115}\text{In}$  et de  $^{238}\text{U}$  dans le tableau III-1.

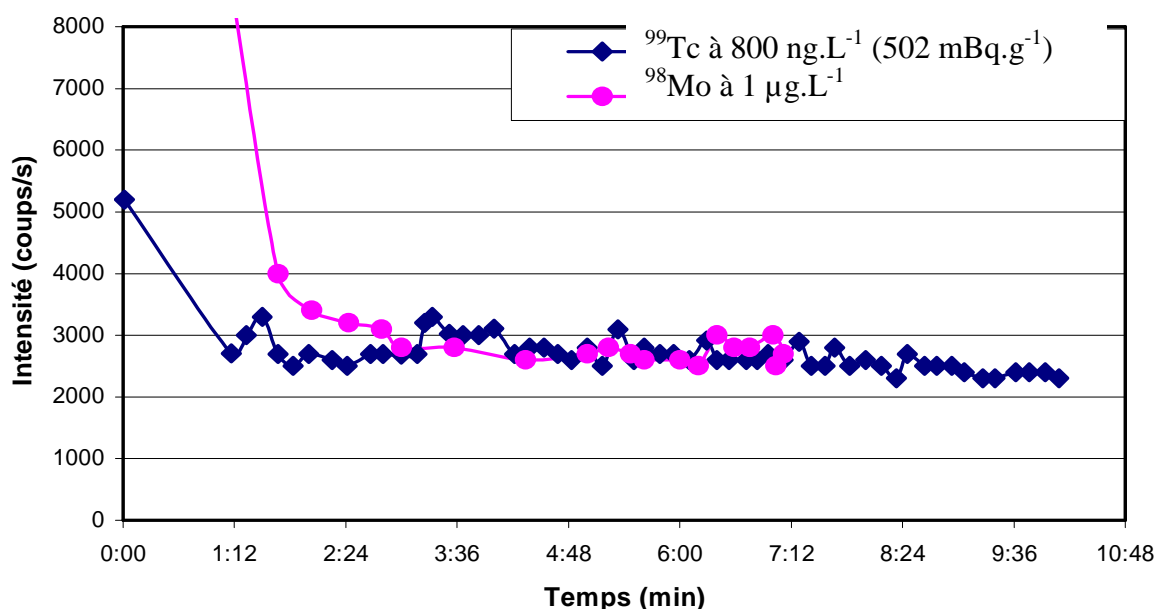
**Tableau III-1.** Sensibilité pour différents isotopes, Axiom SC, Option S, PFA 50.

| Sensibilité (cps/ppb) |                  |                   |                   |
|-----------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| $^{99}\text{Tc}$      | $^{98}\text{Mo}$ | $^{115}\text{In}$ | $^{238}\text{U}$  |
| $0,46 \cdot 10^6$     | $1,2 \cdot 10^6$ | $2 \cdot 10^6$    | $2,25 \cdot 10^6$ |

Les valeurs obtenues correspondent à l'intensité du signal (cps) pour une concentration donnée en l'élément considéré. Les sensibilités obtenues pour les différents éléments avec l'Axiom SC, dans les conditions précédemment décrites, nous permettent d'étudier des éléments à l'état de traces.

### III-1-2-2. Effet mémoire

Avant d'optimiser les séquences d'analyses futures de Tc par ICP-MS, il est utile de connaître le temps de rinçage nécessaire par HNO<sub>3</sub> (0,45 M) UP pour un retour au signal résiduel.

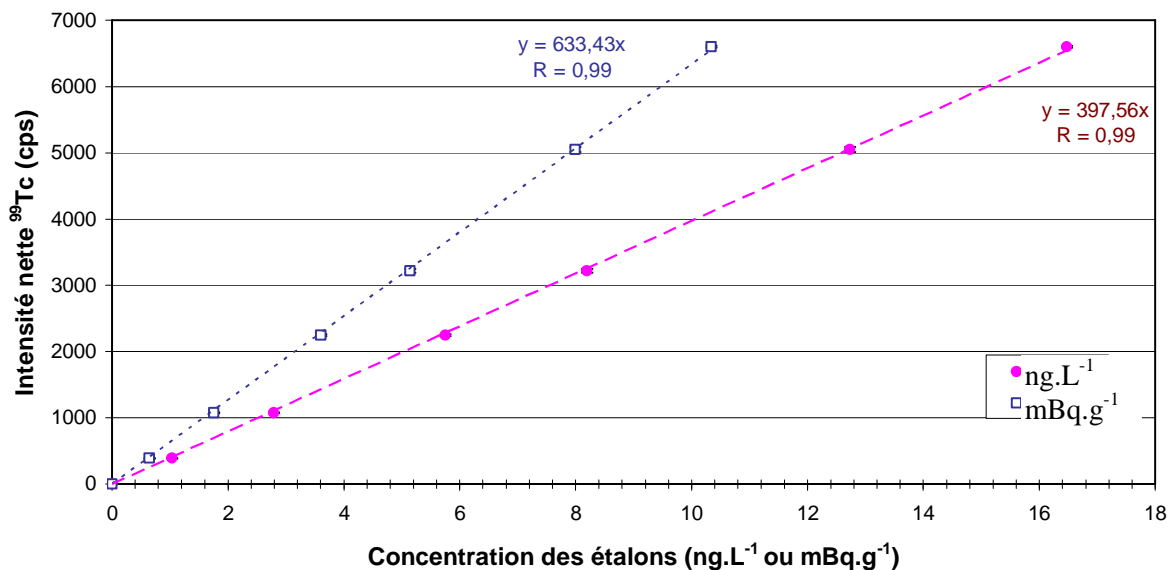


**Figure III-3.** Effet mémoire dans HNO<sub>3</sub> UP (0,45 M) d'une solution de <sup>99</sup>Tc à 800 ng.L<sup>-1</sup> et d'une solution de <sup>98</sup>Mo à 1 µg.L<sup>-1</sup>.

La figure III-3 illustre l'évolution du signal à la masse 99 et à la masse 98 pendant le rinçage avec HNO<sub>3</sub> (0,45 M) UP. Au bout de 4 minutes, le signal revient à la valeur du signal résiduel (environ 2 000 cps). Cette valeur de temps de rinçage est retenue pour les séquences d'analyse futures.

### III-1-2-3. Etalonnage

Une gamme étalon de 1 ng.L<sup>-1</sup> à 15 ng.L<sup>-1</sup> en <sup>99</sup>Tc est préparée. Ces différentes solutions sont mesurées en mode e-scan (valeur au sommet du pic et non intégrale du pic) (figure III-4).



**Figure III-4.** Courbe d'étalonnage de  $^{99}\text{Tc}$ ,  $\text{neb} = 0,78 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , Axiom SC, Option S, PFA- 50.

La limite de détection en  $^{99}\text{Tc}$  déterminée est de  $0,08 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  équivalent à  $0,05 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$ .

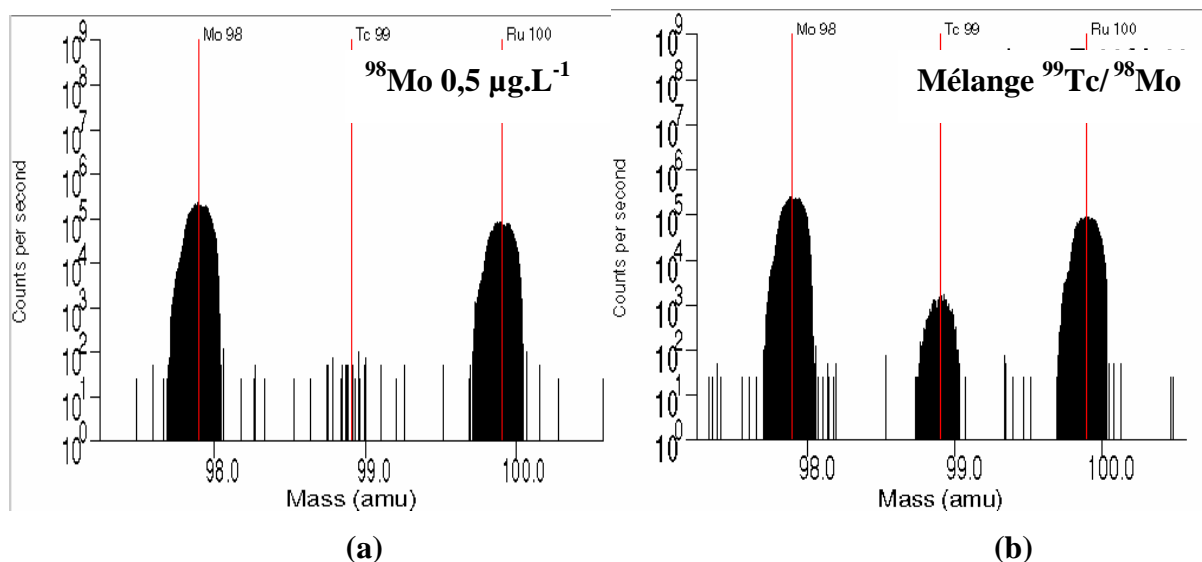
Cette valeur est d'au moins un ordre de grandeur plus faible que celle obtenue en scintillation liquide ( $1 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$ ), technique radiométrique couramment utilisée pour la détection de cet isotope.

#### III-1-2-4. Sensibilité en abondance

La sensibilité en abondance mesure la capacité du spectromètre de masse à détecter un pic adjacent à la masse supérieure ( $m+1$ ) à un pic abondant. La détection de ce pic peu abondant ne doit pas être gênée par la présence d'une traîne provenant du pic adjacent.

Nous avons donc préparé un mélange de  $^{99}\text{Tc}/^{98}\text{Mo}$  de concentrations respectives égales à  $4,85 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  et à  $0,49 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Les figures III-5(a) et III-5(b) illustrent les intensités des pics aux masses 98 et 99 respectivement pour une solution de  $^{98}\text{Mo}$  à  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  et pour le mélange  $^{98}\text{Mo}/^{99}\text{Tc}$  de concentrations respectives égales à  $4,85 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  et à  $0,49 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**Figure III-5.** Spectre d'une solution de  $^{98}\text{Mo}$  à  $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  (a) et d'un mélange de  $^{99}\text{Tc}/^{98}\text{Mo}$  avec concentrations respectives de  $0,49 \mu\text{g.L}^{-1}$  et de  $4,85 \text{ ng.L}^{-1}$  (b),  $\text{neb} = 0,77 \text{ L.min}^{-1}$ .

Nous remarquons que le signal à la masse 99 est détecté même si l'élément  $^{98}\text{Mo}$  est présent dans le mélange en quantité 100 fois plus importante que  $^{99}\text{Tc}$ . Il n'y a donc pas de problème de sensibilité en abondance dû à la présence de molybdène dans la solution pour des concentrations inférieures à  $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  en  $^{98}\text{Mo}$ .

### III-1-3. Isobares

Les sources potentielles d'interférences à la m/z (masse/charge) égal à 99 sont indiquées dans le tableau III-2.

**Tableau III-2.** Interférences possibles à la masse 99 [MAS-02].

| Oxyde                                   | Dimère                                 | Hydrure                             | Recombinaisons                 |                                | Isobares                  | Ions doublement chargés    |
|---|--|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|----------------------------|
|   |  |                                     | Ar                             | Cl                             |                           |                            |
| $^{83}\text{Kr}^{16}\text{O}$ (11,5 %)  | $^{59}\text{Ti}^{40}\text{Ti}$ (5,5 %) | $^{98}\text{Mo}^1\text{H}$ (23,8 %) | $^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}$ | $^{62}\text{Ni}^{37}\text{Cl}$ | $^{99}\text{Ru}$ (12,7 %) | $^{198}\text{Pt}$ (7,2 %)  |
| $^{81}\text{Br}^{18}\text{O}$ (49,5 %)  |  | $^{98}\text{Ru}^1\text{H}$ (1,9 %)  | (100 %)                        | (3,6 %)                        |                           | $^{198}\text{Hg}$ (10,0 %) |
| $^{67}\text{Zn}^{16}\text{O}_2$ (4,1 %) |  |                                     | $^{63}\text{Cu}^{36}\text{Ar}$ | $^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$ |                           |                            |
| $^{51}\text{V}^{16}\text{O}_3$ (99,8 %) |  |                                     | (69,1 %)                       | (48,6 %)                       |                           |                            |

Les interférences les plus plausibles avec l'Axiom SC–Option S ne sont a priori pas différentes de celles identifiées par Más en 2002 pour un système quadripolaire <sup>[MAS-02]</sup>. Ce sont les hydrures <sup>98</sup>Mo<sup>1</sup>H et <sup>98</sup>Ru<sup>1</sup>H et la recombinaison <sup>59</sup>Co<sup>40</sup>Ar (la solution multi-élémentaire utilisée pour optimiser la détection des éléments contient <sup>59</sup>Co à 200 ng.L<sup>-1</sup>), ou encore <sup>99</sup>Ru dont l'abondance naturelle est de 12,7 %.

Le molybdène et le ruthénium ont donc été étudiés afin de déterminer s'ils interféraient dans la réponse à la masse 99.

### III-1-4. Interférences à la masse 99

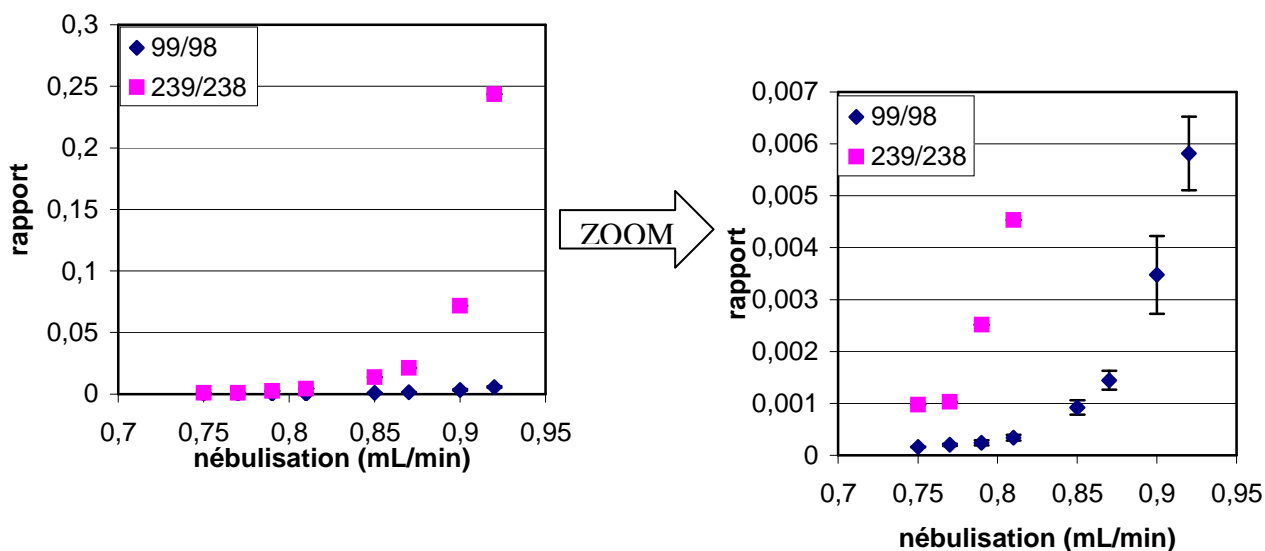
#### III-1-4-1. <sup>98</sup>Mo

Le molybdène possède plusieurs isotopes à l'état naturel. <sup>98</sup>Mo est présent à 24,13 %.

##### III-1-4-1-1. Influence du débit de nébulisation

Nous étudions l'évolution du rapport 99/98 en fonction de la nébulisation pour une solution de <sup>98</sup>Mo à 0,5 µg.L<sup>-1</sup> afin de déterminer les conditions de nébulisation pour lesquelles le signal résiduel à la masse / charge 99 est atténué.

Sur la figure III-6, nous comparons l'évolution du rapport 239/238 qui a déjà fait l'objet de publications pour l'hydrure <sup>238</sup>U<sup>1</sup>H <sup>[AGA-99]</sup> avec celle du rapport 99/98 (l'uranium étant souvent pris comme référence pour l'optimisation du signal via l'ICP-MS).



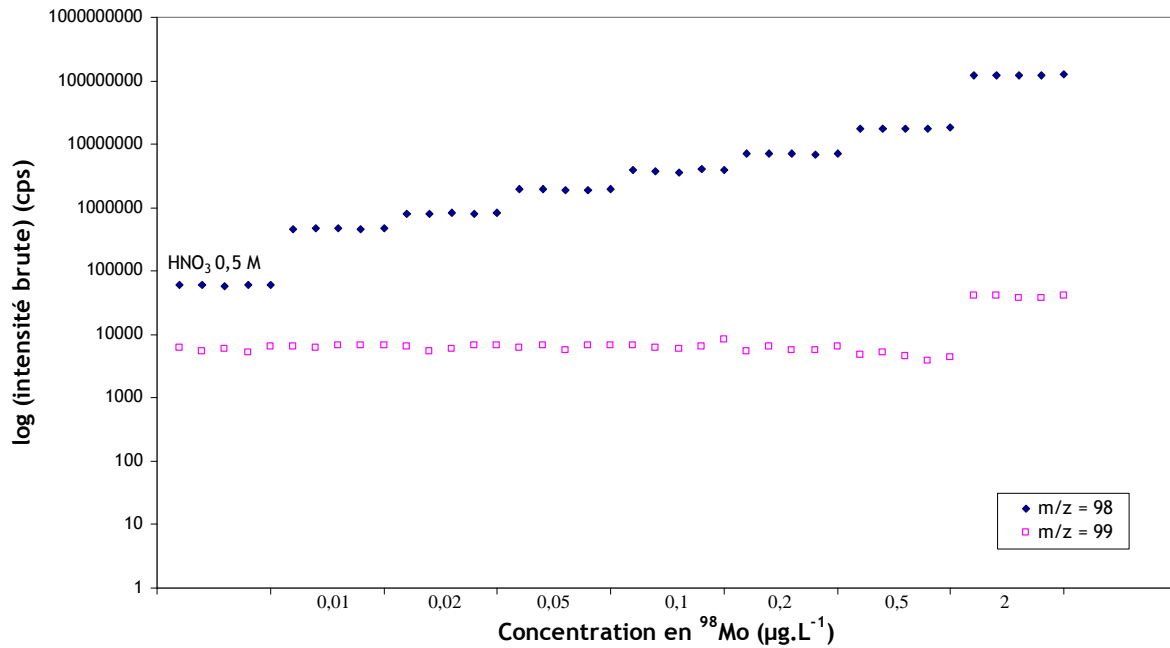
**Figure III-6. Rapport des intensités 99/98 et 239/238 ( $^{238}\text{U}^1\text{H}/^{238}\text{U}$ ) en fonction du débit de nébulisation ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), solution de  $^{98}\text{Mo}$  à  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , nébulisation optimale à  $0,75 \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .**

Entre  $0,75 \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $0,82 \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , les deux courbes suivent la même évolution. Le rapport 99/98 ne dépasse pas  $5\cdot 10^{-4}$  et le rapport 239/238 est inférieur à  $4,5\cdot 10^{-3}$ .

Nous pouvons donc conclure que le signal résiduel à la masse 99 est atténué pour des nébulisations allant de  $0,75$  à  $0,82 \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  car dans cet intervalle, les rapports sont faibles et stables. Cet intervalle de valeurs de nébulisation sera choisi pour les études ultérieures afin de minimiser le signal résiduel à  $m/z = 99$ .

#### III-1-4-1-2. Influence de la concentration en $^{98}\text{Mo}$

Dans l'intervalle de débit de nébulisation optimal ( $0,8 \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), nous examinons l'influence de la concentration en  $^{98}\text{Mo}$  (figure III-7). La concentration en  $^{98}\text{Mo}$  varie de 0 ( $\text{HNO}_3$   $0,45 \text{M}$ ) à  $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Une gamme étalon en molybdène a été mesurée pour des concentrations variant de  $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

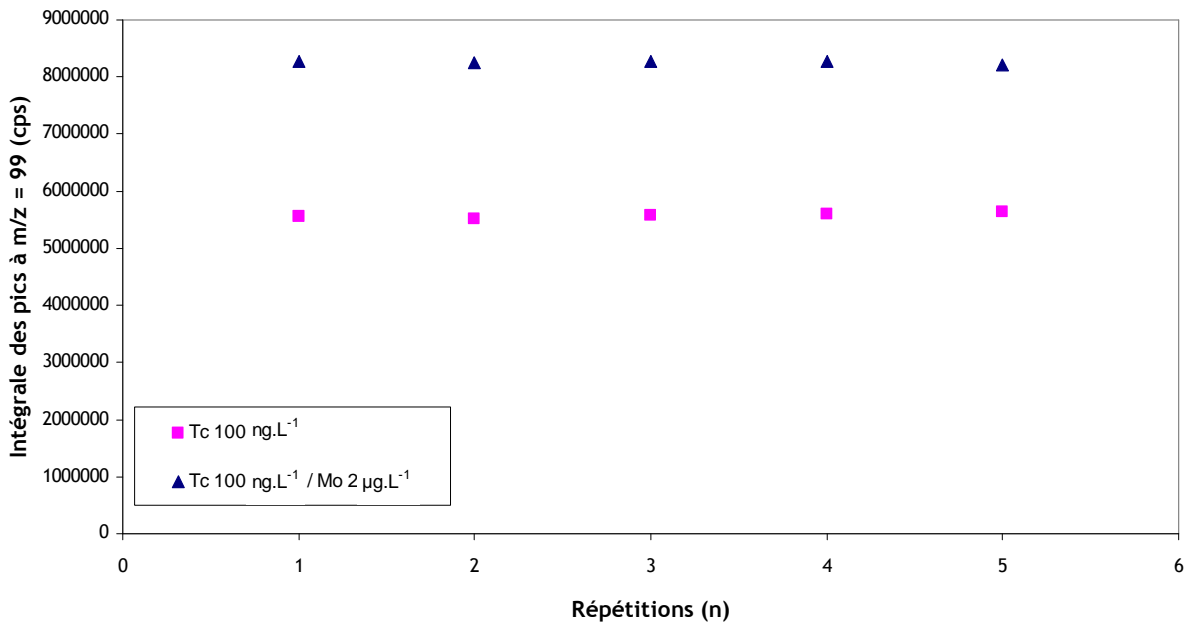


**Figure III-7.** Evolution des intensités aux masses 99 et 98 pour des solutions de concentrations croissantes en  $^{98}\text{Mo}$ , neb = 0,8 mL.min<sup>-1</sup>.

Nous observons que le signal à la masse 99 est quasiment constant quand la concentration en  $^{98}\text{Mo}$  augmente. Ce signal ne semble donc pas être dû à une impureté amenée par la solution de  $^{98}\text{Mo}$ , ni à une espèce polyatomique qui serait formée dans le plasma à partir de  $^{98}\text{Mo}$  comme l'espèce  $^{98}\text{Mo}^1\text{H}$ . Cependant pour une concentration en  $^{98}\text{Mo}$  égale à 2  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , le signal à la masse 99 augmente. Ceci pourrait être dû à un problème de sensibilité en abondance et non à une formation d'hydrures.

III-1-4-1-3. Comparaison du signal à la masse 99 dans une solution de technétium et dans un mélange  $^{98}\text{Mo} / ^{99}\text{Tc}$

Afin de confirmer la nécessité de séparer Mo et Tc avant la détection de  $^{99}\text{Tc}$  par ICP-MS, nous allons comparer le signal obtenu pour un mélange  $^{98}\text{Mo} / ^{99}\text{Tc}$  à celui obtenu pour une solution de  $^{99}\text{Tc}$  seul (figure III-8).



**Figure III-8.** Evolution des intensités à la masse 99 pour des solutions de concentrations à 100 ng.L<sup>-1</sup> en <sup>99</sup>Tc seul et un mélange à 100 ng.L<sup>-1</sup> en <sup>99</sup>Tc et 2 µg.L<sup>-1</sup> en <sup>98</sup>Mo.

Nous observons que le signal à la masse 99 augmente d'un facteur 1,5 (il passe de 5,5.10<sup>6</sup> à 8,2.10<sup>6</sup> cps) en présence de <sup>98</sup>Mo en solution. Pour des concentrations égales à 2 µg.L<sup>-1</sup> en <sup>98</sup>Mo, concentrations proches de celles rencontrées dans l'environnement, nous rencontrons un problème de sensibilité en abondance pour la mesure de <sup>99</sup>Tc. Nous remarquons une bonne stabilité du signal lors des répétitions des mesures ainsi qu'une bonne répétabilité.

Un traitement de l'échantillon avant la mesure par ICP-MS est donc nécessaire en présence de <sup>98</sup>Mo en solution pour la mesure de <sup>99</sup>Tc.

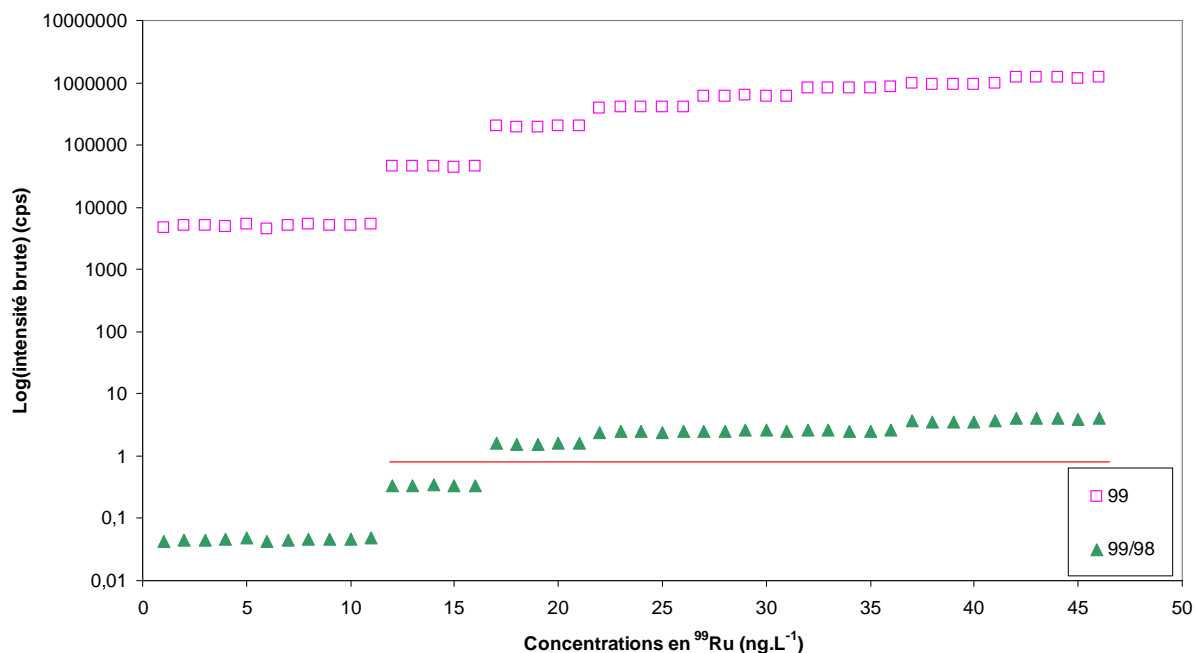
#### III-1-4-2. <sup>99</sup>Ru

Le ruthénium possède plusieurs isotopes à l'état naturel. <sup>99</sup>Ru est présent à 12,7 %.

##### III-1-4-2-1. Influence de la concentration en <sup>99</sup>Ru

Nous examinons l'influence de la concentration en <sup>99</sup>Ru (figure III-9). La concentration en <sup>99</sup>Ru varie de 0,1 à 3,9 ng.L<sup>-1</sup>.



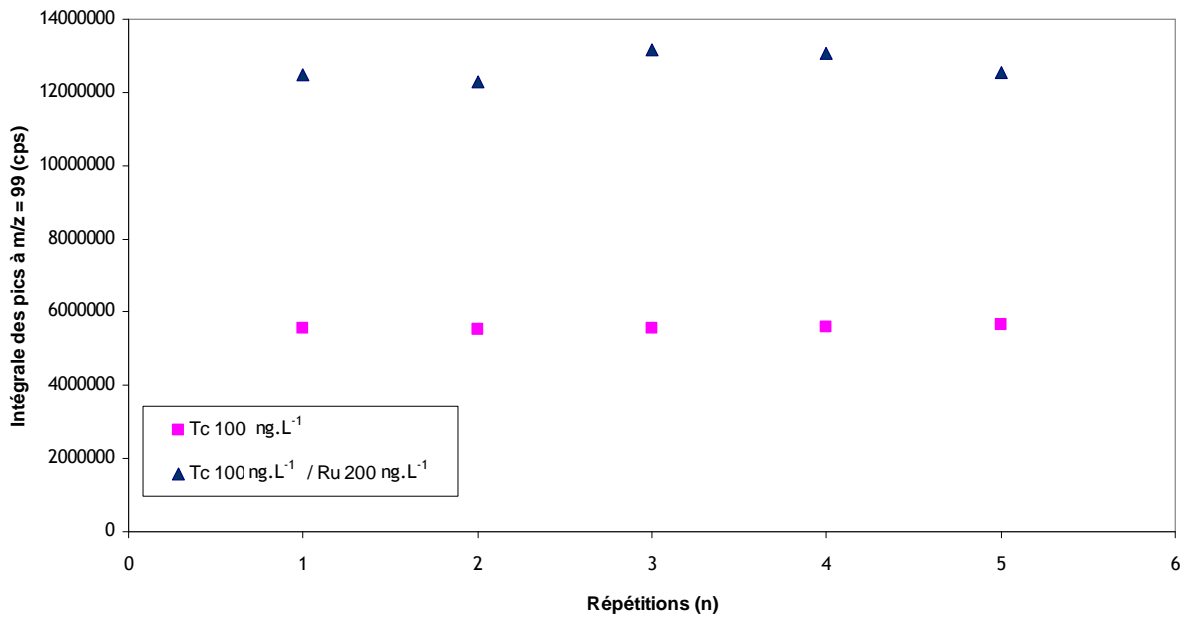


**Figure III-9.** Evolution des intensités aux masses 99 et 98 pour des solutions de concentrations croissantes en  $^{99}\text{Ru}$  et évolution du rapport des intensités 99/98.

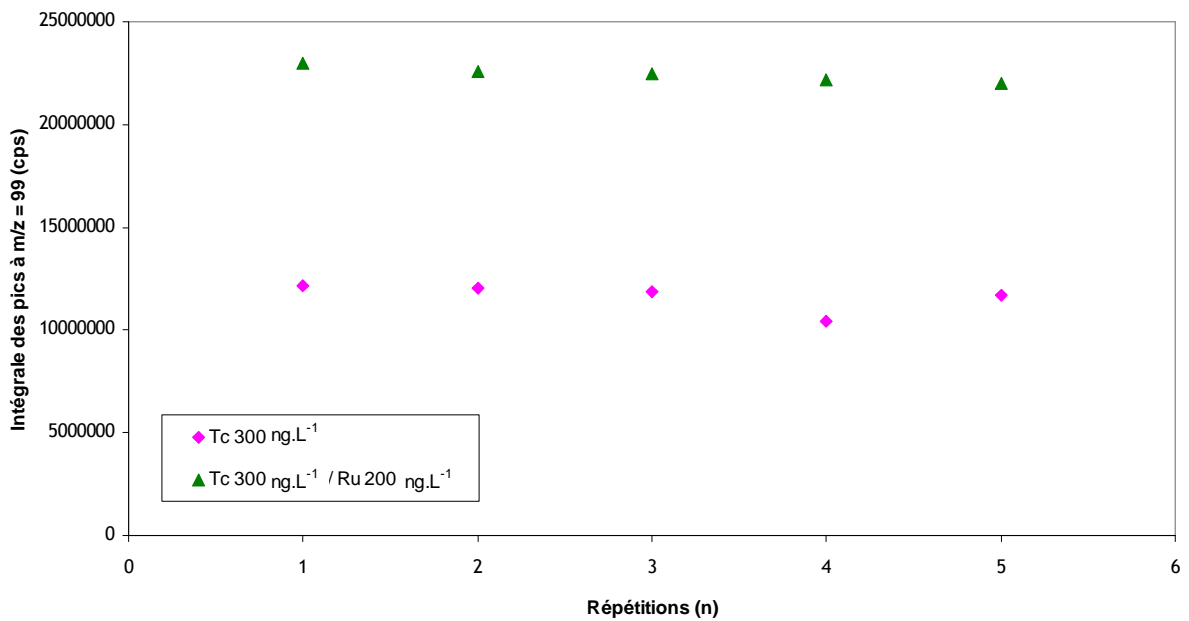
Nous observons que le signal à la masse 99 augmente quand la concentration en  $^{99}\text{Ru}$  augmente. D'autre part, le rapport 99/98 (de l'ordre de 320) augmente en fonction du rapport des isotopes naturels  $^{99}\text{Ru}/^{98}\text{Ru}$  (de l'ordre de 6,9). Il y a donc une interférence minimale à la masse 99 qui peut correspondre à la formation de  $^{98}\text{Ru}^1\text{H}$  (< 2 %). L'incertitude prise en compte sur les mesures (de l'ordre de 2 %) minimise cet effet.

#### III-1-4-2-2. Comparaison des signaux à la masse 99 dans une solution de technétium et dans un mélange $^{99}\text{Ru} / ^{99}\text{Tc}$

Pour vérifier l'interférence Ru lors de la détection de  $^{99}\text{Tc}$  par ICP-MS, nous comparons le signal obtenu pour un mélange  $^{99}\text{Ru} / ^{99}\text{Tc}$  à celui obtenu pour une solution de  $^{99}\text{Tc}$  seul (figure III-10).



(a)



(b)

**Figure III-10.** Evolution des intensités à la masse 99 pour des solutions de concentrations à 100 ng.L<sup>-1</sup> en <sup>99</sup>Tc seul et un mélange à 100 ng.L<sup>-1</sup> en <sup>99</sup>Tc et 200 ng.L<sup>-1</sup> en <sup>99</sup>Ru (a), et 300 ng.L<sup>-1</sup> en <sup>99</sup>Tc seul et un mélange à 300 ng.L<sup>-1</sup> en <sup>99</sup>Tc et 200 ng.L<sup>-1</sup> en <sup>99</sup>Ru (b).

Nous observons que le signal dans une solution contenant Ru augmente par rapport à celui obtenu pour une solution de Tc seul et ceci est vrai quel que soit le rapport Tc/Ru (0,5 ou 1,5).

### III-1-5. Limite de détection

La limite de détection (**LD**) est la plus petite concentration détectable. Elle dépend de l'importance du bruit de fond et de sa dispersion. Elle fait intervenir le rapport signal sur bruit du blanc, c'est-à-dire les fluctuations du signal du blanc.

Elle correspond à la valeur en concentration donnée par l'équation de la droite étalon considérée (où **a** est le coefficient directeur et **b** l'ordonnée à l'origine), pour une ordonnée valant trois fois l'écart-type (**SD**) du blanc utilisé.

$$LD = ((3 \times SD) - b) / a$$

Les solutions mères monoélémentaires utilisées pour les gammes étalon sont regroupées dans le tableau III-3.

**Tableau III-3. Solutions mères monoélémentaires PlasmaCal des différents éléments utilisés pour les gammes d'étalonnage.**

| Eléments         | Milieu               | Concentration ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) |
|------------------|----------------------|---|
| <b>Indium</b>    | HNO <sub>3</sub> 1 M | 1 000                                   |
| <b>Molybdène</b> | H <sub>2</sub> O     |   |
| <b>Ruthénium</b> | HCl 3 M              |   |
| <b>Rhénium</b>   | H <sub>2</sub> O     |   |

Les limites de détection obtenues avec l'Axiom SC et le VG elemental pour les différents éléments étudiés sont regroupées dans le tableau III-4.

**Tableau III-4. Limites de détection pour différents isotopes pour l’Axiom SC, Option S, et le VG Elemental équipés d’un PFA 50.**

| <b>Eléments</b>   | <b>Isotopes</b> | <b>LD ICP-MS HR<br/>Axiom SC<br/>(ng.L<sup>-1</sup>)</b> | <b>LD ICP-QMS<br/>VG Elemental<br/>(ng.L<sup>-1</sup>)</b> |
|-------------------|-----------------|--|--|
| <b>Indium</b>     | 115             | 20   |  |
|                   | 117             |  |  |
| <b>Molybdène</b>  | 95              | 10   |  |
|                   | 98              | 1,9  |  |
| <b>Ruthénium</b>  | 98              | 0,26   |  |
|                   | 99              | 0,42   |  |
|                   | 101             | 0,78   |  |
| <b>Rhénium</b>    | 185             |  |  |
|                   | 187             | 0,6  | 8,2  |
| <b>Technétium</b> | 99              | 0,08   | 10   |

Nous avons une amélioration d’un facteur 125 pour la limite de détection lorsque nous utilisons un ICP-MS à secteur magnétique à la place d’un ICP-MS quadripolaire pour la détection de <sup>99</sup>Tc contre un facteur 15 pour la détection du rhénium.

Par ailleurs, à partir de la gamme étalon en Mo dans HNO<sub>3</sub> UP (0,45 M), nous avons déterminé une concentration de 5 ng.L<sup>-1</sup> en <sup>98</sup>Mo dans HNO<sub>3</sub> (0,45 M) Supra Pur.

La limite de détection observée via l’ICP-MS pour le technétium (0,08 ng.L<sup>-1</sup>) est suffisamment basse pour correspondre aux critères environnementaux. Mais la quantification de <sup>99</sup>Tc par ICP-MS peut être perturbée par le recouvrement isobarique de <sup>99</sup>Ru et les interférences induites par la matrice de l’échantillon, incluant celles associées à la formation d’hydrures (<sup>98</sup>Mo<sup>1</sup>H, <sup>98</sup>Ru<sup>1</sup>H). L’étude de cet élément via une technique de séparation s’avère donc nécessaire.

## III-2. Electrophorèse Capillaire

L'EC, technique de séparation, a été utilisée pour déterminer la limite de détection en rhénium, technétium et molybdène par des gammes d'étalons en  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{TcO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , et pour séparer un mélange  $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-/\text{MoO}_4^{2-}$ .

Le capillaire utilisé a pour dimensions : 60 cm x 75  $\mu\text{m}$ .

### III-2-1. Etude du rhénium par EC

L'ion perrhénate  $\text{ReO}_4^-$  et l'ion pertechnétate  $\text{TcO}_4^-$  ont des comportements chimiques semblables. La bande d'absorption maximale du rhénium correspond à la longueur d'onde de 227 nm. Puisque le rhénium sous la forme  $\text{ReO}_4^-$  absorbe dans l'UV-visible, nous utilisons la méthode de détection « directe » (*cf.* chapitre II-1-2-2).

Afin de pouvoir assimiler une aire d'un pic à une concentration, nous réalisons une gamme étalon en rhénium (VII). Pour faire les solutions de cette gamme, un sel de perrhénate de sodium ( $\text{NaReO}_4$ ) est utilisé. Son poids moléculaire est de 273,19  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Une solution mère à  $10^{-2}$  M en Re(VII) est préparée à partir du sel.

Les solutions de la gamme de concentration allant de  $5\cdot 10^{-4}$  M à  $10^{-6}$  M sont faites à partir de la solution mère par dilution dans de l'eau ultrapure.

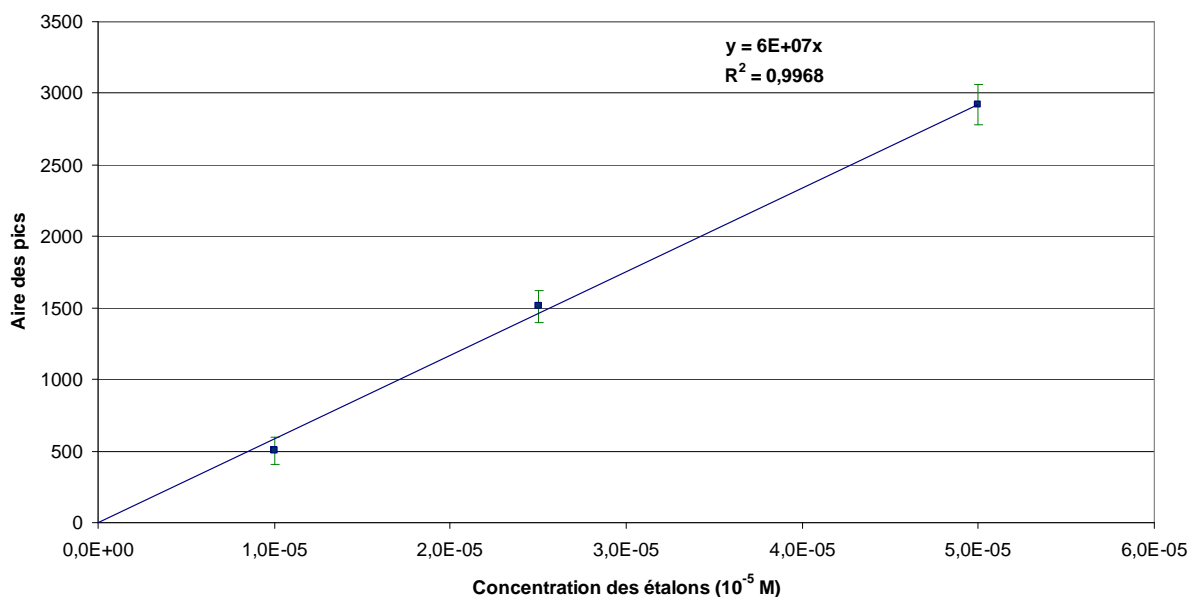
Nous nous plaçons à la longueur d'onde de 214 nm pour la détection UV-visible de l'électrophorèse capillaire. Le potentiel appliqué entre les deux électrodes est de 30 kV. Le courant est un paramètre à vérifier tout au long de la séparation. En effet, il doit rester stable. De plus, la puissance dégagée par un courant et une tension élevés peut altérer le capillaire. Pour une durée inférieure à 10 minutes, il est à noter qu'il n'y a pas ou peu d'échauffement du capillaire.

La température est fixée à 298 K.

Les mesures pour la gamme étalon en rhénium ont été triplées par EC équipée d'un détecteur UV-visible.

La courbe d'étalonnage est présentée sur la figure III-11.

La réponse est linéaire pour des concentrations allant de  $10^{-4}$  M à  $10^{-5}$  M. La linéarité pour une gamme de concentration donnée, assure la qualité de la séparation de l'anion au sein du capillaire.



**Figure III-11.** Courbe d'étalonnage de l'ion perrhénate  $\text{ReO}_4^-$ , électrolyte sulfate 10 mM, OFM 5 mM, pH = 5,5, 30 kV, UV- visible à 214 nm.

La limite de détection en Re(VII) par électrophorèse capillaire est de  $1,5 \cdot 10^{-5}$  M. Celle-ci reste faible pour l'étude d'éléments à l'état de traces.

L'étude sur un des analogues du technétium laisse envisager que la séparation du technétium avec ses interférents via l'EC est possible. Une autre étude a été menée sur le ruthénium (autre interférent potentiel).

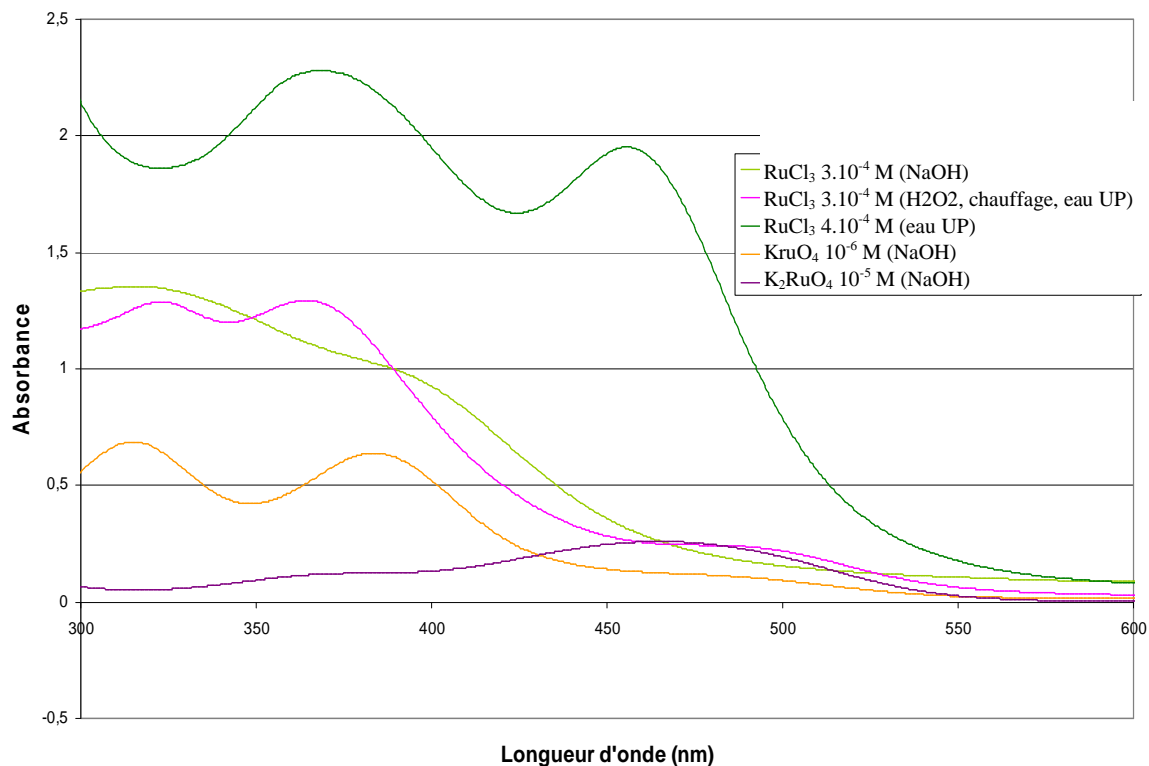
### III-2-2. Etude du ruthénium par EC

Le ruthénium est un autre élément abondant sur Terre. Il y a donc nécessité de l'étudier afin de le séparer du technétium.

#### III-2-2-1. Choix de l'électrolyte / formes stables de Ru

Nous avons étudié les formes de ruthénium en solution par UV-visible afin de réaliser les analyses par EC/UV-visible sur une forme stable de Ru.

La figure III-12 illustre les spectres des formes oxydées du ruthénium obtenues suivant les conditions (NaOH,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou eau UP) et les solutions ou poudres initiales ( $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{KRuO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{RuO}_4$ ).



**Figure III-12. Spectres UV des formes oxydées du ruthénium.**

Ces formes ne sont pas stables en fonction du temps. La plupart des formes obtenues sont cationiques. L'évolution des formes de ruthénium ont été suivies par UV-visible sur une journée. Et des pics négatifs observés par EC montrent la présence de formes cationiques.

**A partir de  $\text{RuCl}_3$ ,** en milieu  $\text{H}_2\text{O}_2$  suivi de chauffage, nous obtenons Ru(VII). En milieu NaOH, nous obtenons une espèce (Ru(VIII)) qui évolue au cours du temps. En milieu aqueux, nous avons un mélange entre Ru(VII) et Ru(VI). En effet, nous observons les 2 principaux pics de ces espèces (*cf.* figure I-6 du chapitre I).

**A partir de  $\text{KRuO}_4$ ,** en milieu NaOH, nous avons Ru(VII).

**A partir de  $\text{K}_2\text{RuO}_4$ ,** en milieu NaOH, nous observons Ru(VI).

Il nous reste à déterminer si ces espèces observées par UV sont stables dans l'électrolyte sulfate et si elles sont détectables par EC/UV-visible.

### III-2-2-2. Détection des formes de ruthénium via EC/UV-visible

Le ruthénium a une chimie compliquée. Il se polymérise assez facilement suivant les conditions du milieu. **Le ruthénium oxydé** (Ru(VIII), Ru(VII) et Ru(VI)) ainsi que les formes **réduites** (Ru(IV), Ru(III)) ne sont **pas stables dans l'électrolyte sulfate**. Par les spectres UV-visible des différentes espèces de ruthénium dans l'électrolyte sulfate, nous avons constaté que la forme change dans le milieu en moins d'une heure.

**Aucun pic** de ruthénium oxydé ou réduit n'a pour l'instant été **détecté par EC/UV sous forme anionique**. Nous n'avons pas trouvé de forme stable de ruthénium ni un électrolyte adapté. Par exemple, l'électrolyte carbonate pour la détection du Ru(III)nitrosyl nitrate ne permet pas de détecter une espèce anionique en solution.

Etant donné que cet élément n'est pas détectable sous forme anionique par EC, nous étudierons par la suite son impact éventuel lorsqu'il est présent en solution.

### III-2-3. Etude du mélange Mo(VI), Re(VII) et Tc(VII) via l'EC/UV-visible

#### III-2-3-1. Limites de détection

La détection des anions molybdate  $\text{MoO}_4^{2-}$ , perrhéate  $\text{ReO}_4^-$  et pertechnétate  $\text{TcO}_4^-$  est dans un premier temps réalisée dans des solutions monoélémentaires par EC-UV-visible à 250 nm (longueur d'onde correspondant à un compromis entre les maximums d'absorption des différents éléments). Ainsi, les droites d'étalonnage ont été tracées pour Mo(VI), Re(VII) puis Tc(VII).

Les limites de détection respectives pour une absorbance à 250 nm sont:

- $2 \cdot 10^{-6}$  M en Mo(VI),
- $4 \cdot 10^{-6}$  M en Re(VII) et
- $1 \cdot 10^{-5}$  M en Tc(VII).

Les limites de détection obtenues via l'EC pour ces différents anions sont donc de l'ordre de  $10^{-6}$  M. Il est intéressant d'étudier la séparation de ces 3 éléments dans un mélange.

#### III-2-3-2. Séparation Mo(VI)/Re(VII)/Tc(VII)

Pour un mélange Mo(VI)/Re(VII)/Tc(VII), la séparation électrophorétique des anions est possible grâce aux différentes mobilités électrophorétiques des espèces considérées dans



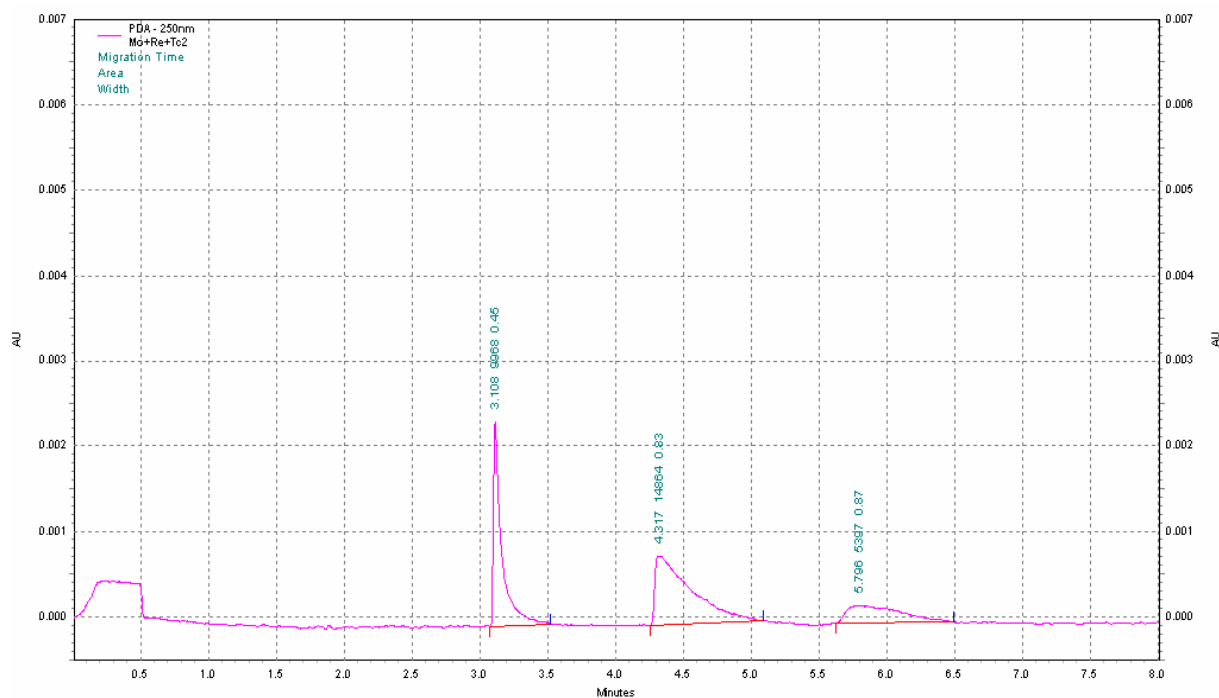
l'électrolyte utilisé, déterminées par un rapport taille sur charge de l'anion (cf. chapitre II-1-1).

Comme le rhénium et le molybdène sont des analogues chimiques du technétium, ces 3 éléments ont des mobilités proches entraînant a priori une séparation difficile.

Les conditions optimales pour la séparation sont les suivantes :

- pH = 5,5,
- injection hydrodynamique de l'échantillon durant 5 s à 0,5 p.s.i.,
- tension de 20 kV.

La figure III-13 est l'électrophérogramme obtenu pour un mélange de Mo(VI), Re(VII), Tc(VII) respectivement à  $10^{-3}$  M,  $10^{-3}$  M et  $10^{-4}$  M en électrolyte sulfate (10 mM  $\text{SO}_4^{2-}$  + 0,5 mM OFM) par EC/UV-visible.



**Figure III-13.** Séparation des anions molybdate ( $10^{-3}$  M), perrhénate ( $10^{-3}$  M) et pertechnétate ( $10^{-4}$  M) par EC/UV-visible à 20 kV, 278 K, 250 nm. Electrolyte : 10 mM  $\text{SO}_4^{2-}$ , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5.

Les temps de migration obtenus pour ces 3 anions, en électrolyte sulfate, sont les suivants :

- $\text{MoO}_4^{2-}$  :  $t_{\text{migration}} = 3,1$  min,
- $\text{ReO}_4^-$  :  $t_{\text{migration}} = 4,3$  min,
- $\text{TcO}_4^-$  :  $t_{\text{migration}} = 5,8$  min.

Les séparations ont été répétées 3 fois et l'écart-type sur les valeurs des temps de migration est inférieur à 5 % pour les 3 anions étudiés.

En électrolyte **sulfate**, ces anions sont stables et les écarts de mobilités deviennent suffisants pour séparer Mo(VI), Re(VII) et Tc(VII) dans un mélange.

Ces anions sont bien séparés et détectés par EC/UV-visible à des concentrations voisines de  $10^{-3}$  M dans nos conditions.

Les limites de détection obtenues par ICP-MS sont meilleures que celles obtenues par scintillation liquide (de l'ordre de  $10^{-12}$  M pour  $^{99}\text{Tc}$ ). Mais la quantification de  $^{99}\text{Tc}$  par ICP-MS peut être perturbée par le recouvrement isobarique de  $^{99}\text{Ru}$  et les interférences induites par la matrice de l'échantillon, incluant celles associées à la formation d'hydrures ( $^{98}\text{Mo}^1\text{H}$ ,  $^{98}\text{Ru}^1\text{H}$ ).

D'autre part, étant données les très faibles concentrations en  $^{99}\text{Tc}$  dans l'environnement, les limites de détection de l'EC/UV-visible pour Tc (de l'ordre de  $10^{-5}$  M) sont trop élevées. Néanmoins, cette technique permet de séparer le technétium de ses interférents potentiels présents dans l'environnement et nuisant aux mesures par spectrométrie de masse.

Afin de séparer le technétium de ses éléments interférents et, d'améliorer les limites de détection, nous allons étudier les potentialités du couplage de l'électrophorèse capillaire à l'ICP-MS à la place du détecteur UV-visible.



**CHAPITRE IV :**  
***APPORTS DU COUPLAGE EC/ICP-MS***  
***POUR LA QUANTIFICATION DE <sup>99</sup>Tc(VII)***

## CHAPITRE IV

|   |     |
|---|-----|
| <b>IV-1. Développement de l'interface</b> .....   | 103 |
| <b>IV-2. Etude préliminaire avec le rhénium</b> .....   | 106 |
| <b>IV-3. Etude avec le technétium</b> .....   | 108 |
| <b>IV-3-1. Optimisation du signal</b> .....   | 108 |
| IV-3-1-1. Effets de la pression d'injection .....   | 108 |
| IV-3-1-2. Effets de la pression durant la séparation à l'EC .....                                 | 109 |
| <b>IV-3-2. Limite de détection en <sup>99</sup>Tc</b> .....                                       | 112 |
| IV-3-2-1. Stabilité du signal via le couplage EC/ICP-MS .....                                     | 112 |
| IV-3-2-2. Séparation de l'anion pertechnétate par EC/ICP-MS .....                                 | 113 |
| <b>IV-4. Etude des éléments interférents</b> .....  | 115 |
| <b>IV-4-1. Séparation Tc(VII)/Re(VI)</b> .....  | 115 |
| <b>IV-4-2. Séparation Tc(VII)/Mo(VI)</b> .....  | 116 |
| <b>IV-4-3. Séparation Tc(VII)/Ru(III)</b> .....   | 117 |
| <b>IV-5. Comparaison du système couplé EC/ICP-MS vis-à-vis d'une technique classique</b><br>..... | 119 |
| <b>IV-5-1. Extraction de Tc(VII) par la résine TEVA suivie d'une mesure par ICP-MS</b><br>.....   | 119 |
| IV-5-1-1. Mesure par ICP-MS du blanc de procédure .....   | 120 |
| IV-5-1-2. Extraction de Tc .....  | 120 |
| IV-5-1-3. Rendements d'extraction .....   | 121 |
| <b>IV-5-2. Etude d'un mélange Tc/Mo</b> .....   | 122 |
| <b>IV-5-3. Discussion des résultats</b> .....   | 123 |

La limite de détection en Tc par l'EC est de  $10^{-6}$  M dans des conditions expérimentales optimales avec un détecteur UV-visible.

Par le couplage EC/ICP-MS, la limite de détection pourrait être abaissée d'un facteur 1000, voire supérieur, grâce à la détection par spectrométrie de masse. Ceci permettrait d'entreprendre des études de spéciation environnementale, étude des constantes de dissolution ou des facteurs de solubilité de certains éléments radioactifs, détection pour de très faibles concentrations dans l'environnement (eau, sols, végétaux,...).

Les principales contraintes liées au couplage entre une EC et un ICP-MS sont :

- l'incompatibilité entre le débit de sortie de l'EC (de l'ordre de  $0,1 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et le débit d'injection à l'entrée du nébuliseur ICP-MS utilisé ( $50 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  pour un PFA-50),
- l'impossibilité de maintenir le capillaire sous tension lorsque l'une de ses extrémités est insérée dans le nébuliseur.

Nous avons donc développé une interface pour ce couplage afin d'étudier la quantification du technétium en absence ou en présence d'interférents.

#### **IV-1. Développement de l'interface**

Le nébuliseur de l'ICP-MS fonctionne en aspiration naturelle. L'interface est constituée de deux arrivées de liquide de compensation du débit et est reliée à la masse de l'électrophorèse capillaire et à celle de l'ICP-MS (Figure IV-1).

Le liquide de compensation doit être un bon conducteur du courant électrique. Cependant, l'ajout d'un sel de fond du type NaCl n'est pas conseillé car ce dernier encrasse le nébuliseur et les cônes de l'ICP-MS. Dans les publications étudiées (*cf.* chapitre I-4-4), les liquides de compensation utilisés sont principalement constitués d'une solution d'acide nitrique (0,22 à 0,45 M) additionné d'un étalon interne (In, Y, Bi). Cet étalon permet également de suivre en temps réel la stabilité du signal. La composition du liquide de compensation n'a pas d'incidence sur la séparation des espèces car la dilution intervient en sortie de l'électrophorèse capillaire. Ainsi, des solutions de  $\text{HNO}_3$  à 0,45 M contenant  $200 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  en In et de  $\text{HNO}_3$  à 0,45 M ont été choisies respectivement pour le liquide de compensation provenant du pousse-seringue et pour celui par aspiration naturelle. L'interface est donc portée à la masse grâce aux propriétés conductrices des liquides de compensation (Figure IV-2).

Afin d'éviter le reflux du liquide de compensation dans le capillaire, le débit du liquide de compensation par pousse-seringue est choisi inférieur à celui nécessaire pour atteindre le débit requis par le nébuliseur PFA-50 ( $< 3 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$  soit  $< 50 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ). L'arrivée du liquide de

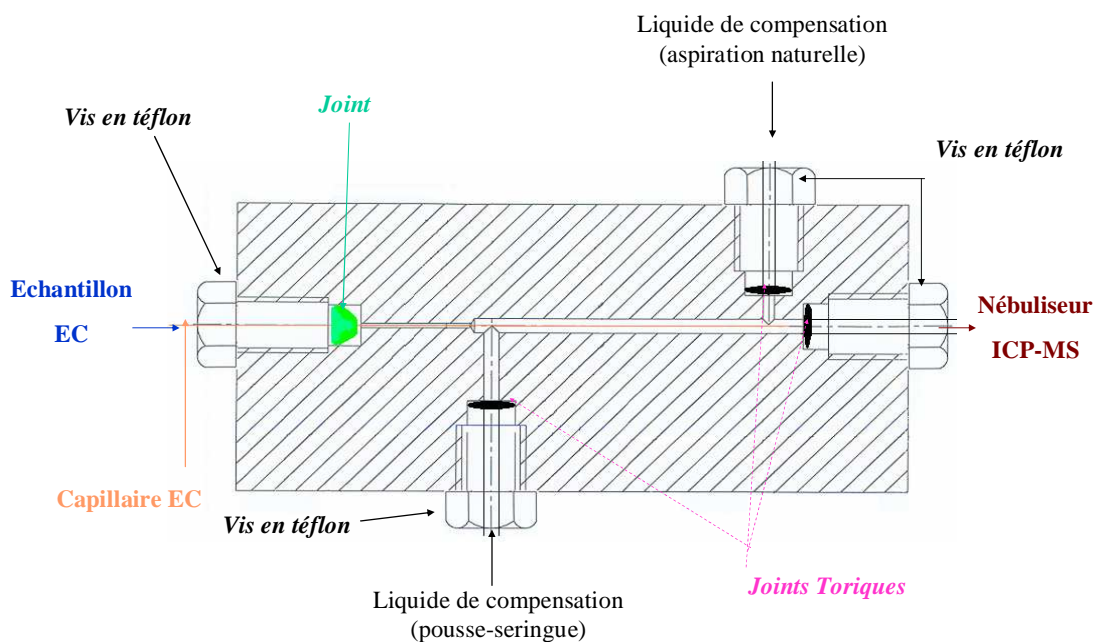
compensation par aspiration naturelle, générée par le nébuliseur, fait office de régulateur de pression interne et de débit au sein du système.

L'extrémité du capillaire de l'interface est disposée au plus près du nébuliseur afin de limiter les phénomènes de diffusion des composés dans le flux de liquide de compensation.

L'optimisation des propriétés mécaniques (nature et concentration en acide) des liquides de l'interface et l'application d'une faible pression négative à la sortie du capillaire évitent un éventuel effet de succion entre le nébuliseur et le capillaire.

D'autre part, il est nécessaire d'optimiser le débit d'arrivée de liquide de compensation par pousse-seringue afin de minimiser l'effet de succion provenant du nébuliseur et pour permettre une bonne résolution temporelle des pics de l'EC/ICP-MS. En effet, la succion des nébuliseurs par aspiration naturelle crée un effet sur la résolution de la séparation par EC en induisant un flux laminaire au sein du capillaire.

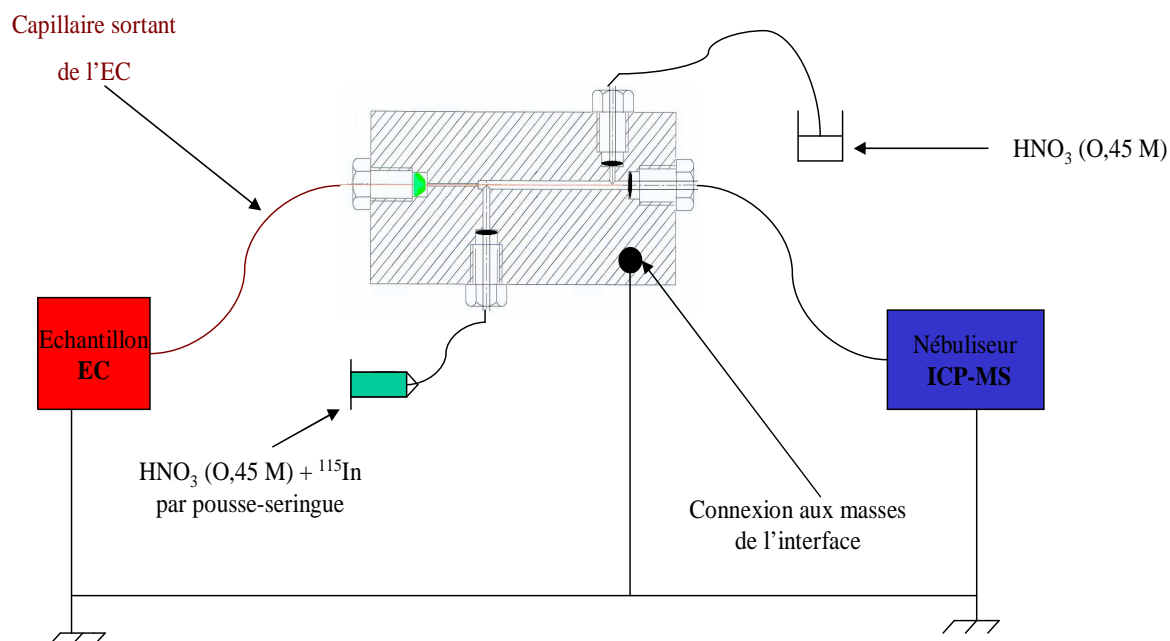
La figure IV-1 montre un schéma de l'interface EC/ICP-MS développée.



**Figure IV-1.** Schéma de l'interface EC/ICP-MS.



La figure IV-2 montre un schéma du couplage EC/ICP-MS.

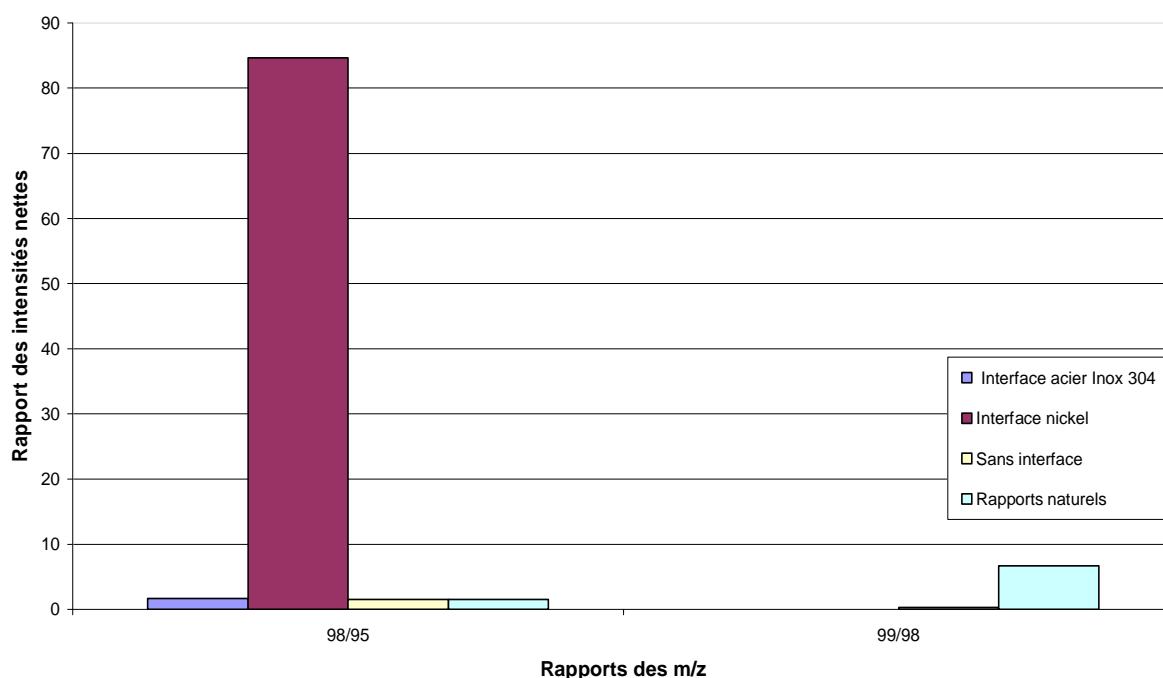


**Figure IV-2. Schéma du montage expérimental EC/ICP-MS.**

Deux interfaces ont été fabriquées pour étudier l'influence du matériau composite, une en acier inox 304 ne contenant théoriquement pas de molybdène (contrairement à l'inox 316) et une en nickel.

Le but essentiel de cette étude est d'évaluer l'impact du bruit de fond aux masses 98 et 99 et éventuellement de caractériser ces signaux.

La figure IV-3 regroupe les rapports des  $m/z$  98/95 et 99/98 obtenus suivant l'interface utilisée et comparés aux rapports des isotopes naturels ( $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$  et  $^{99}\text{Ru}/^{98}\text{Ru}$ ).



**Figure IV-3.** Histogramme des rapports des m/z 98/95 et 99/98 pour une solution de HNO<sub>3</sub> UP à 0,45 M contenant 200 ng.L<sup>-1</sup> en <sup>115</sup>In.

Pour le rapport 98/95, nous remarquons que les rapports des bruits de fond en ce qui concerne les signaux obtenus sans interface et avec l'interface acier inox 304 correspondent aux rapports des naturels <sup>98</sup>Mo/<sup>95</sup>Mo. Un rapport important est mesuré avec l'interface en nickel. Cette interface apporte donc un important signal à m/z = 98 dû à une recombinaison <sup>40</sup>Ar-<sup>58</sup>Ni dans le plasma. Ce signal peut fortement perturber la quantification du technétium à m/z= 99. Pour le rapport 99/98, quelle que soit l'interface, nous n'observons pas de pics significatifs. Ces interfaces ne semblent donc pas relarguer de ruthénium naturel. L'interface en acier inox 304 nous semble donc être la plus adaptée à la mesure du technétium par EC/ICP-MS.

#### IV-2. Etude préliminaire avec le rhénium

Afin de tester l'interface EC/ICP-MS et de valider ses performances, celle-ci est étudiée en premier lieu avec l'analogue chimique du technétium, le rhénium. Le rhénium a deux isotopes naturels, <sup>185</sup>Re (37,4 %) et <sup>187</sup>Re (62,6 %).

L'optimisation du signal en amont de la séparation se fait par la solution d'indium à  $200 \text{ ng.L}^{-1}$ . Le débit de nébulisation est de  $0,78 \text{ mL.min}^{-1}$  et le débit du liquide de compensation par pousse-seringue est de  $2,7 \text{ mL.h}^{-1}$  (soit  $45 \text{ }\mu\text{L.min}^{-1}$ ).

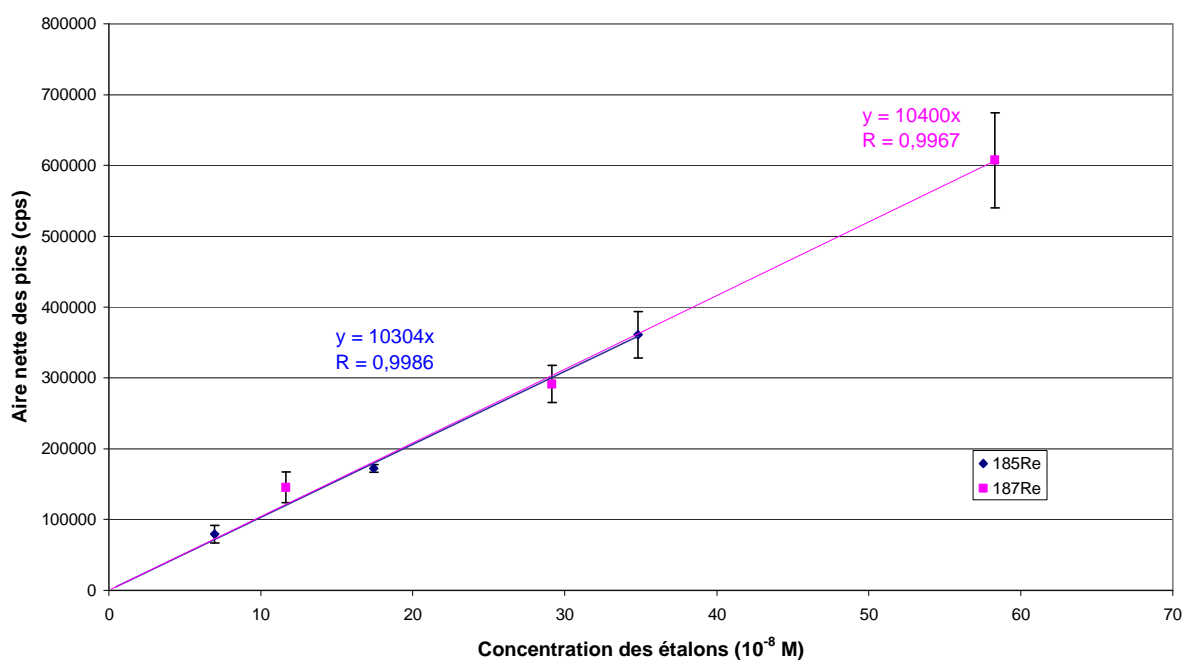
Comme lors de la détection par EC/UV-visible, une solution de perrhénate de sodium est injectée dans le capillaire par le mode d'injection hydrodynamique.

Afin de déterminer la limite de détection de l'ion perrhénate par EC/ICP-MS, une gamme étalon en rhénium a été utilisée avec des solutions de  $1.10^{-7} \text{ M}$  à  $5.10^{-7} \text{ M}$ . La droite d'étalonnage obtenue sous ces conditions optimales est représentée sur la figure IV-4.

Les limites de détection obtenue pour le rhénium par EC/ICP-MS sont de :

- $2,6.10^{-9} \text{ M}$  pour  $^{185}\text{ReO}_4^-$  et
- $1,4.10^{-8} \text{ M}$  pour  $^{187}\text{ReO}_4^-$ .

L'écart-type sur les mesures, déterminée par deux répétitions des séparations pour l'anion perrhénate étudié, est de 5 %.



**Figure IV-4. Droite d'étalonnage de  $\text{ReO}_4^-$  par EC/ICP-MS. Electrolyte :  $10 \text{ mM SO}_4^{2-}$ ,  $0,5 \text{ mM OFM Anion-BT}$ ,  $\text{pH} = 5,5$ .**

Des gains d'un facteur 1 100 ( $^{187}\text{Re}$ ) à 5 800 ( $^{185}\text{Re}$ ) pour les limites de détection sont obtenus pour le rhénium pour le système couplé EC/ICP-MS par rapport au système CE/UV-visible.

Cette étude préliminaire avec le rhénium montre la faisabilité de l'utilisation du couplage pour la détection de  $^{99}\text{Tc}$  par EC/ICP-MS.

### **IV-3. Etude avec le technétium**

Afin de quantifier le technétium dans des échantillons environnementaux, il est nécessaire d'optimiser le signal obtenu en Tc via le couplage EC/ICP-MS à  $m/z = 99$ . Nous avons donc étudié l'influence de deux paramètres essentiels, la pression d'injection de l'échantillon (relative à la quantité d'échantillon injectée) et la pression que l'on ajoute aux 15 kV lors de la séparation.

#### **IV-3-1. Optimisation du signal**

##### **IV-3-1-1. Effets de la pression d'injection**

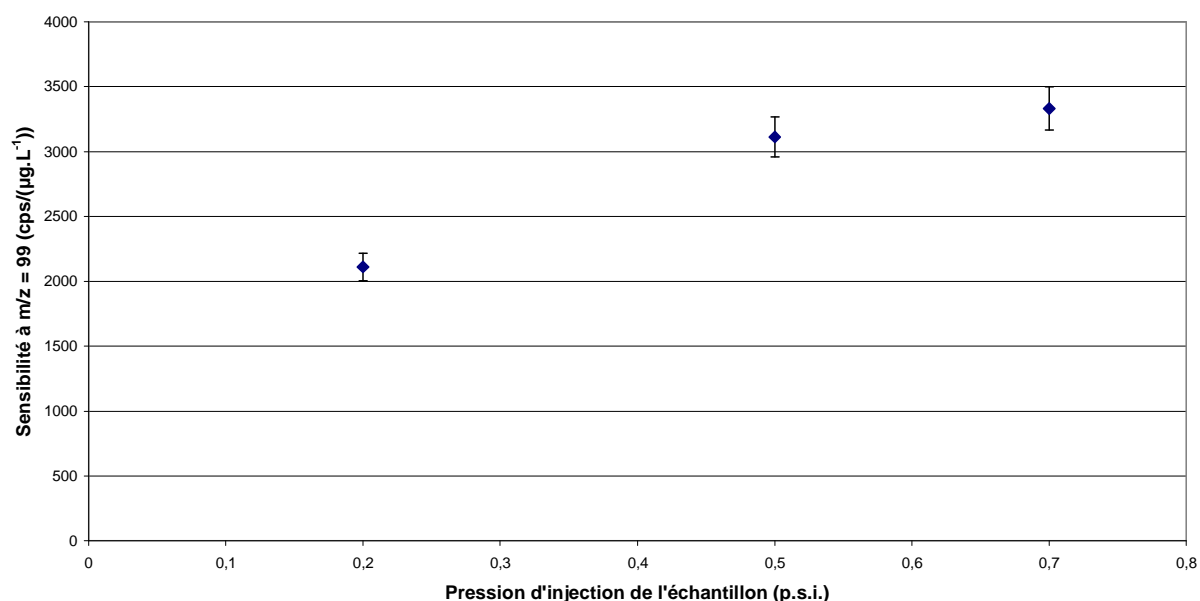
Pour les techniques de chromatographie actuelles, le type d'injection et le temps d'injection sont deux paramètres critiques qui peuvent entraîner un biais dans les résultats au niveau de la séparation et des temps de migration.

Le diamètre interne des capillaires étant très faible (75  $\mu\text{m}$ ) (basse tolérance pour le chargement de l'échantillon pouvant conduire à une saturation des sites (*cf.* chapitre II-1-1)), de longs temps d'injection de l'échantillon peuvent dégrader la résolution des pics de l'électrophérogramme.

Pour montrer ces effets (biais et mauvaise résolution des pics) et déterminer la pression d'injection optimale de l'échantillon, une solution contenant l'anion pertechnétate  $\text{TcO}_4^-$  à 15,9  $\mu\text{g.L}^{-1}$  est injectée dans le capillaire à différentes pressions d'injection comprises entre 0,2 p.s.i. et 0,7 p.s.i. pendant 5 s (en mode hydrodynamique) et à un potentiel constant (15 kV + 0,2 p.s.i.).

Le temps de migration de  $^{99}\text{TcO}_4^-$  obtenu est égal à 7,4 min avec une dispersion inférieure à 6 %.

La pression d'injection de l'échantillon est relative à la masse d'échantillon injectée dans le capillaire. La figure IV-5 montre l'effet de ce paramètre sur la sensibilité de l'ICP-MS à  $m/z = 99$ .



**Figure IV-5.** Effets de la pression d'injection de l'échantillon sur la sensibilité du signal par EC/ICP-MS. Echantillon :  $15,9 \mu\text{g.L}^{-1}$  en  $^{99}\text{Tc}$ , pression d'injection durant 5 s. Electrolyte :  $10 \text{ mM SO}_4^{2-}$ ,  $0,5 \text{ mM OFM Anion-BT}$ ,  $\text{pH} = 5,5$ .

Il n'y a pas, dans ces conditions, de relation linéaire entre la sensibilité et la quantité d'échantillon.

L'intervalle des pressions étudié ne montre pas les effets induits cités auparavant c'est-à-dire biais dans les résultats au niveau des temps de migration et de la séparation.

La valeur de  $0,5 \text{ p.s.i.}$  (équivalente à  $333,6 \cdot 10^{-15} \text{ g}$ ) pour la pression d'injection de l'échantillon est retenue pour les études suivantes car elle correspond au meilleur compromis entre la sensibilité et la quantité d'échantillon injectée pour la détection du technétium via EC/ICP-MS.

D'autres paramètres et notamment la pression durant la séparation à l'EC sont à prendre en considération pour une bonne reproductibilité des résultats.

#### IV-3-1-2. Effets de la pression durant la séparation à l'EC

Pendant la séparation électrophorétique, une pression négative minimalisée appliquée à la fin du capillaire, évite la formation de micro-bulles qui entraîne l'arrêt du courant et donc de la migration des espèces au sein du capillaire. Il est nécessaire d'étudier l'impact éventuel de cette pression appliquée en fin de capillaire et de la minimiser afin de ne pas perturber le système.

L'anion pertechnétate  $\text{TcO}_4^-$  est donc détecté à la concentration fixée de  $15,9 \mu\text{g.L}^{-1}$  avec une pression d'injection de l'échantillon de 0,5 p.s.i. et un potentiel constant de 15 kV pour différentes pressions durant la séparation électrophorétique dans un intervalle de 0,1 p.s.i. à 1 p.s.i. (figure IV-6).

Les temps de migration de l'espèce  $^{99}\text{TcO}_4^-$  en fonction des pressions d'injection durant la séparation électrophorétique à 15 kV sont répertoriés dans le tableau IV-1.

**Tableau IV-1. Temps de migration de Tc(VII) aux différentes pressions lors de la séparation électrophorétique à 15 kV.**

| Pressions (p.s.i.) | Temps de migration $t_m$ (min.) |
|--------------------|---------------------------------|
| 0,1                | 8,3                             |
| <b>0,2</b>         | <b>6,7</b>                      |
| 0,5                | 5,0                             |
| 0,7                | 4,1                             |
| 1                  | 3,9                             |

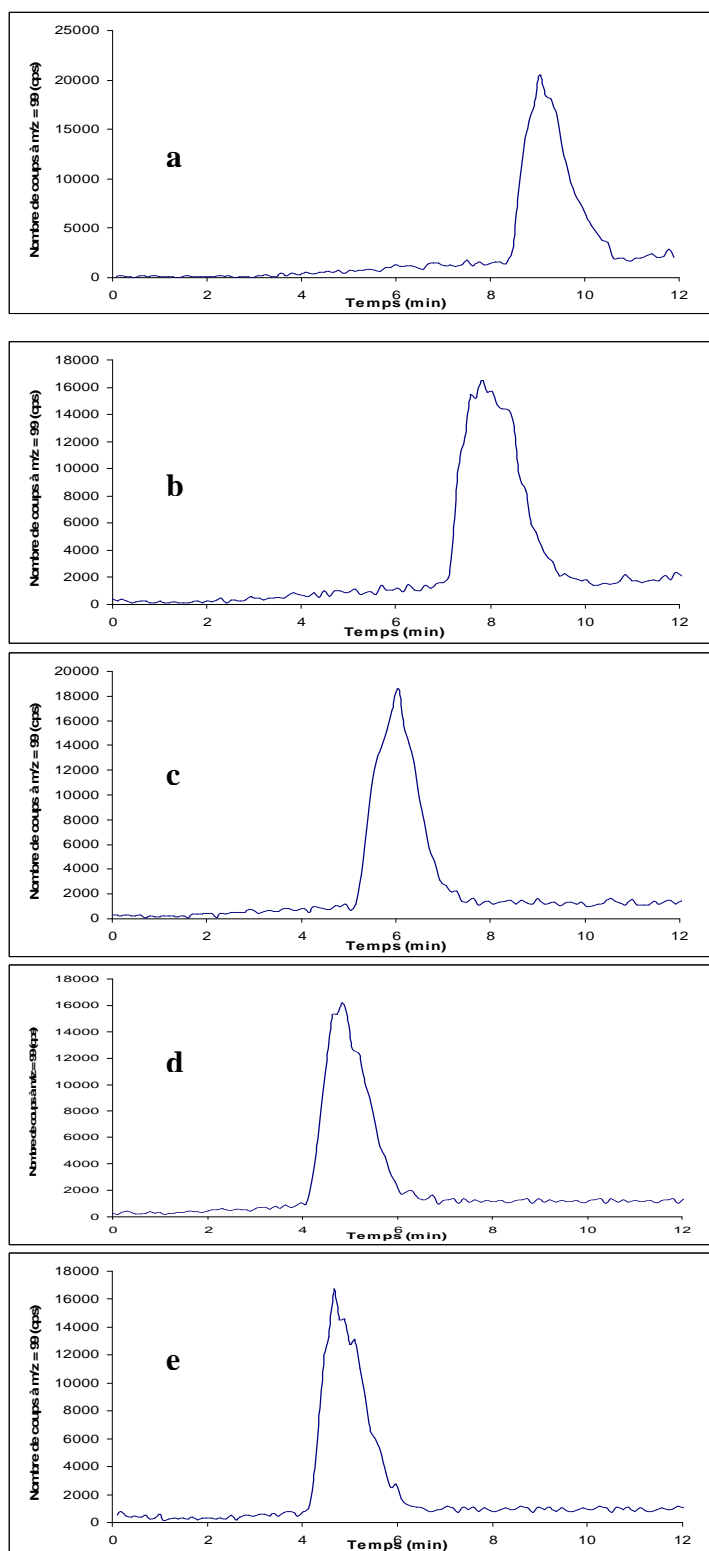
A 0,1 p.s.i., le courant n'est pas constant au cours de la séparation (12 min.) et une purge de l'interface avec  $\text{HNO}_3$  (à 0,45 M) est requise afin d'enlever les bulles qui se créent à l'intérieur de l'interface. Cette opération déstabilisant le système, cette pression ne convient pas pour notre étude.

La valeur de 0,2 p.s.i. pendant la séparation à 15 kV n'entraîne pas d'arrêt du courant et donc de formations de bulles. La séparation électrophorétique de l'ion pertechnétate se fait au sein du capillaire sans perturbation majeure pour le temps de migration de l'espèce étudiée (<10 min.).

Les temps de migration obtenus pour les autres valeurs de pressions sont inférieurs. Mais de trop fortes pressions durant la séparation perturbent le système et entraînent un flux laminaire au sein du capillaire (effet de succion).

La condition optimale de séparation de l'anion pertechnétate  $\text{TcO}_4^-$  par EC/ICP-MS sans perturbation du système et du courant est d'utiliser une valeur de 0,2 p.s.i. pour la pression lors de la séparation à 15 kV.

Une fois les paramètres d'injection et de pression lors de la séparation optimisés, nous pouvons étudier une gamme étalon en technétium.



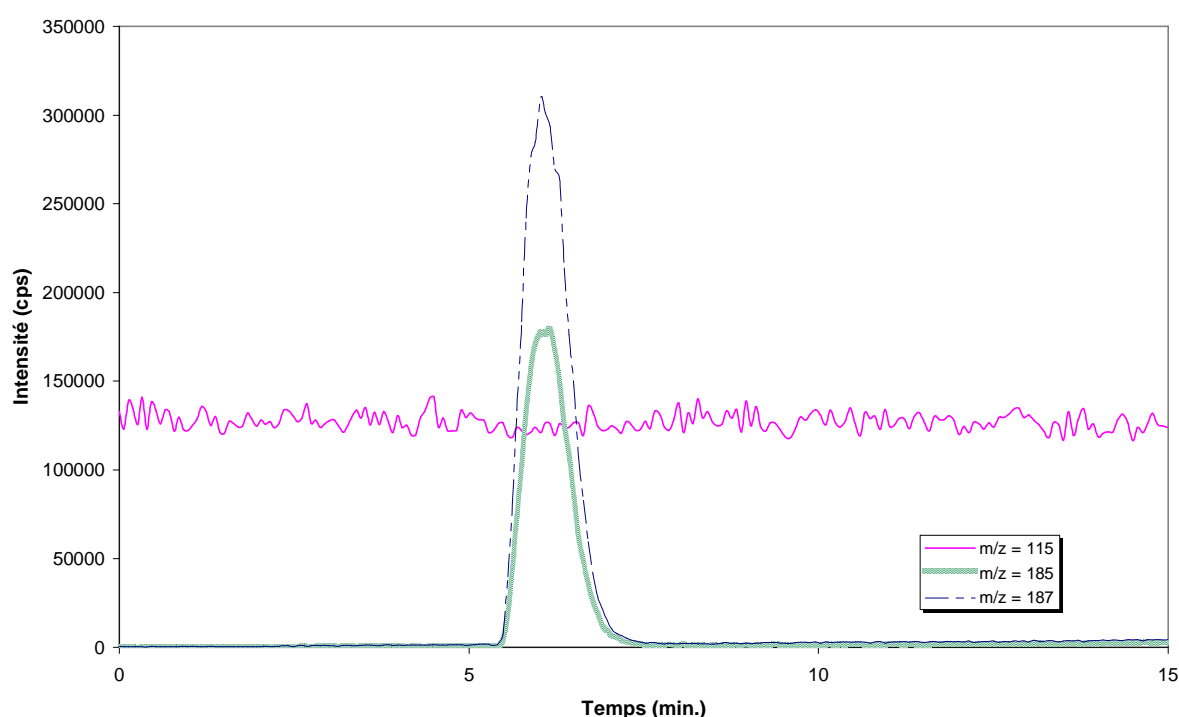
**Figure IV-6.** Effets de la pression lors de la séparation à 15 kV sur la séparation électrophorétique par EC/ICP-MS : (a) 0,1 p.s.i., (b) 0,2 p.s.i., (c) 0,5 p.s.i., (d) 0,7 p.s.i., (e) 1 p.s.i.. Echantillon :  $15,9 \mu\text{g.L}^{-1}$  en  $^{99}\text{Tc}$ . Electrolyte :  $10 \text{ mM SO}_4^{2-}$ ,  $0,5 \text{ mM OFM Anion-BT}$ ,  $\text{pH} = 5,5$ .

## IV-3-2. Limite de détection en $^{99}\text{Tc}$

### IV-3-2-1. Stabilité du signal via le couplage EC/ICP-MS

La stabilité du signal obtenu par le système couplé EC/ICP-MS est vérifiée par suivi de la constance du courant électrique et de la nébulisation durant la séparation électrophorétique d'une solution pérhénate.

La figure IV-7 montre la qualité de la nébulisation au travers du signal obtenu pour  $^{115}\text{In}$ . Celui-ci est stable et indépendant de la séparation électrophorétique et de la séparation du pérhénate par EC/ICP-MS.



**Figure IV-7.** Séparation de l'anion pérhénate par EC/ICP-MS à  $10^{-6}$  M (15 kV + 0,2 p.s.i.) et contrôle du débit du liquide de compensation (signal de  $^{115}\text{In}$ ) à 15 kV. Electrolyte : 10 mM  $\text{SO}_4^{2-}$ , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5.

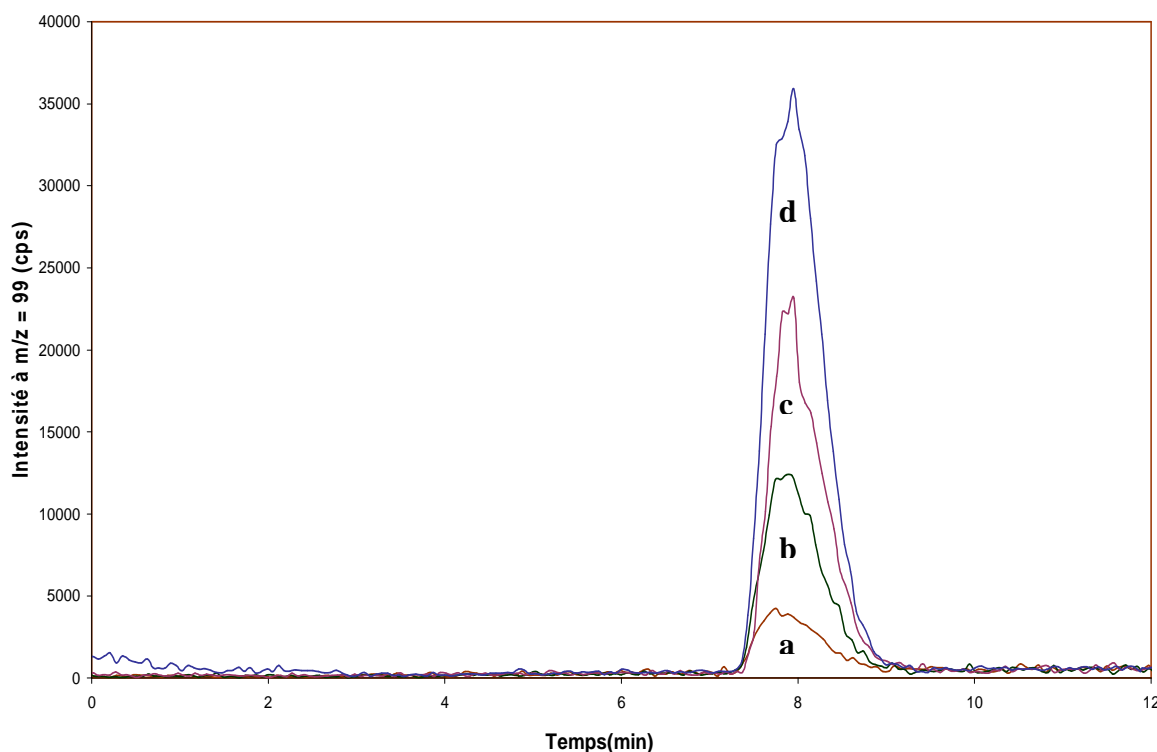
La stabilité du courant électrique observée durant la séparation de l'ion pérhénate à 15 kV indique que l'interface permet des séparations électrophorétiques reproductibles en fournissant un contact électrique stable et continu.

Une étude sur une gamme étalon en technétium peut donc être envisagée en minimisant les erreurs sur les mesures.



### IV-3-2-2. Séparation de l'anion pertechnétate par EC/ICP-MS

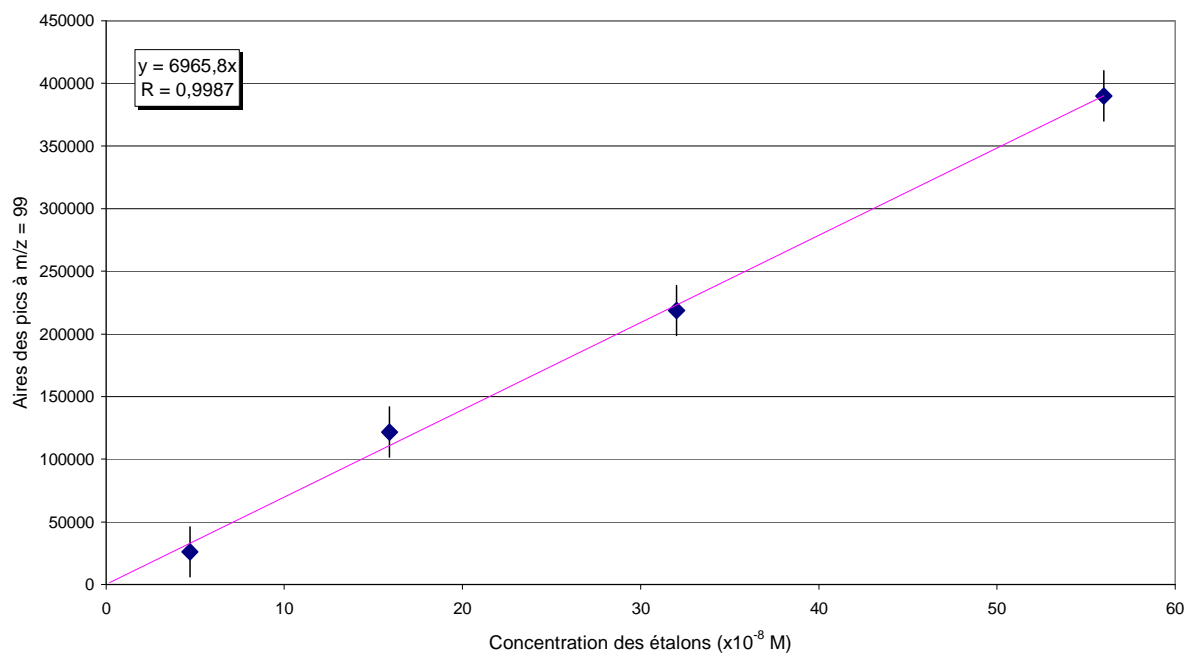
Pour déterminer la limite de détection de l'anion pertechnétate par EC/ICP-MS, nous avons introduit une solution de pertechnétate dans le capillaire de l'EC en utilisant une gamme étalon en technétium allant de  $4,7 \cdot 10^{-8}$  M à  $56 \cdot 10^{-8}$  M (Figure IV-8).



**Figure IV-8.** Séparation des différents étalons de pertechnétate: (a)  $4,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ , (b)  $15,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ , (c)  $32 \mu\text{g.L}^{-1}$ , (d)  $56 \mu\text{g.L}^{-1}$  (15 kV + 0,2 p.s.i.). Electrolyte : 10 mM  $\text{SO}_4^{2-}$ , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5.

Sur la figure IV-8, les temps de migration ont été normalisés au temps de migration obtenu pour une solution de pertechnétate à  $4,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

La droite d'étalonnage de l'anion pertechnétate par EC/ICP-MS, dans les conditions optimales de séparation (0,5 p.s.i. pour l'injection de l'échantillon pendant 5 s), est donnée en figure IV-9.



**Figure IV-9.** Droite d'étalonnage de l'anion pertechnétate par EC/ICP-MS à 15 kV + 0,2 p.s.i. Electrolyte : 10 mM  $\text{SO}_4^{2-}$ , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5.

La limite de détection pour le technétium par EC/ICP-MS est de  $1,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  équivalent à  $1,5 \cdot 10^{-8}$  M.

Les mesures ont été doublées et l'écart-type sur les valeurs est inférieur à 10 %.

Nous obtenons un gain d'un facteur 700 sur les limites de détection en Tc entre les systèmes EC/ICP-MS et EC/UV-visible.

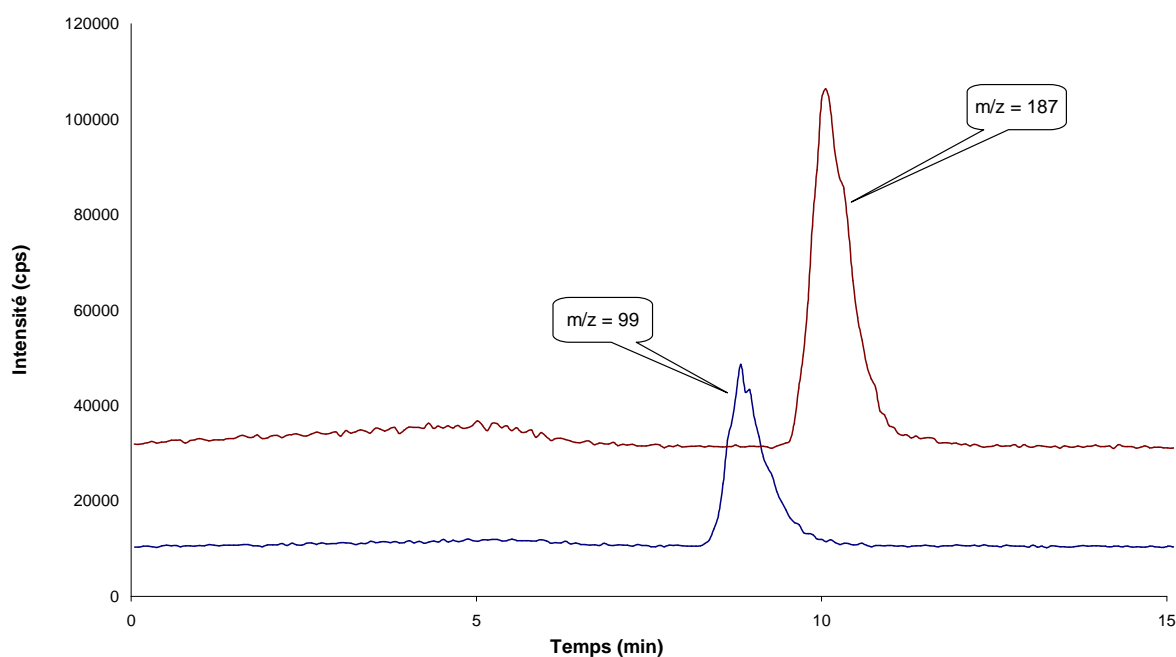
$\text{TcO}_4^-$  peut donc être facilement détecté et quantifié par EC/ICP-MS pour des concentrations supérieures à  $1,5 \cdot 10^{-8}$  M.

#### IV-4. Etude des éléments interférents

Afin de montrer la potentialité en terme de séparation de notre système couplé pour la détection du technétium, nous avons étudié le technétium en présence de ses principaux interférents.

##### IV-4-1. Séparation Tc(VII)/Re(VI)

A partir d'un mélange contenant des ions pertechnétate à  $2,8 \cdot 10^{-7}$  M et des ions perrhénate à  $2,5 \cdot 10^{-7}$  M, nous avons séparé Tc(VII) et Re(VI). Les temps de migration respectifs sont de 8,3 min et de 9,5 min (Figure IV-10). Les mesures ont été triplées et l'écart-type sur les valeurs est inférieur à 5 %.



**Figure IV-10.** Séparation et mesure des ions pertechnétate ( $2,8 \cdot 10^{-7}$  M) et des ions perrhénate ( $2,5 \cdot 10^{-7}$  M) par EC/ICP-MS à 15 kV + 0,2 p.s.i.. Electrolyte : 10 mM  $\text{SO}_4^{2-}$ , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5.

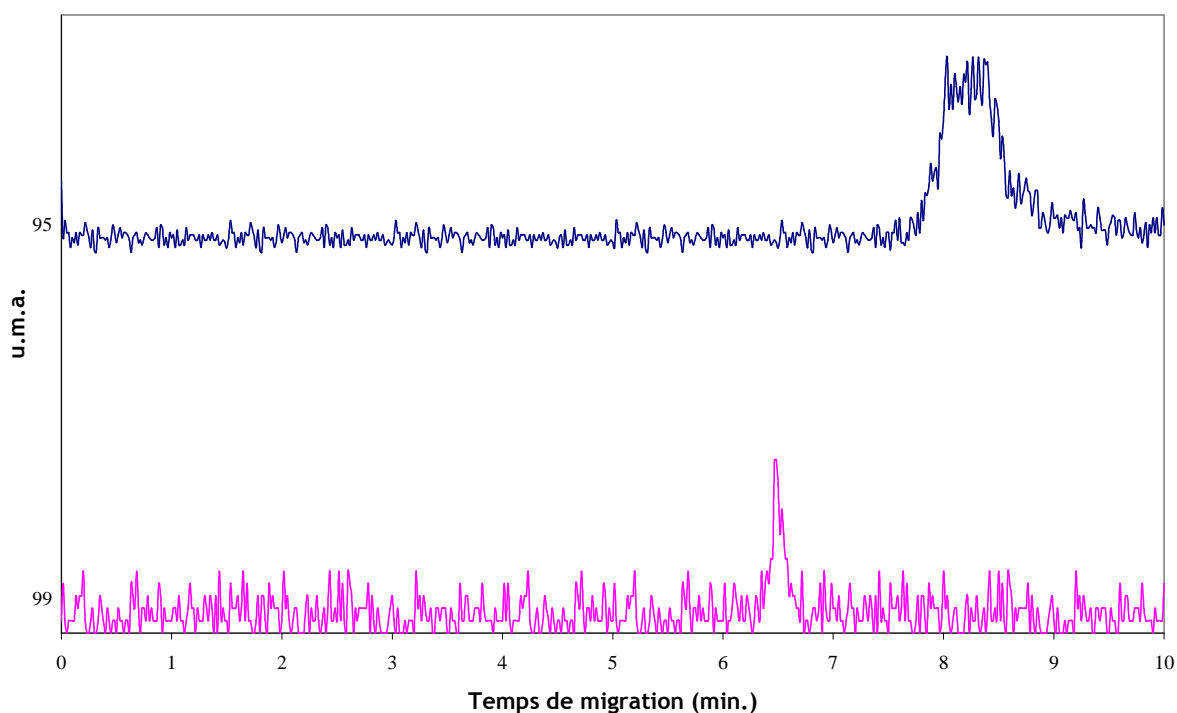
Le technétium a pu être séparé de l'un de ses analogues chimiques à une concentration de l'ordre de  $10^{-7}$  M, soit un gain de 100 par rapport au système EC/UV-visible. Dans ce cas précis, la discrimination en masse de l'ICP-MS aurait permis de toute façon la séparation des 2 éléments.

Nous allons maintenant étudier les principaux interférents à la mesure du technétium : le molybdène et le ruthénium.

#### IV-4-2. Séparation Tc(VII)/Mo(VI)

Le molybdène est un élément plus abondant que le technétium dans l'environnement. Il peut donc se retrouver en proportion non négligeable dans les échantillons analysés pour la détermination du technétium. Il peut aussi être relargué par l'interface utilisée lors du couplage EC\ICP-MS ou être présent à l'état de traces dans les acides utilisés. La présence de molybdène peut donc causer un problème de sensibilité et donc nuire à la quantification du technétium dans l'échantillon. Il est donc important de pouvoir le séparer du technétium.

Un mélange de Mo à  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$  et de Tc à  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  a été mesuré par EC/ICP-MS (figure IV-11).



**Figure IV-11. Séparation et mesure des ions pertechnétate  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  et des ions molybdate  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$  par EC/ICP-MS à 15 kV + 0,2 p.s.i.. Electrolyte : 10 mM  $\text{SO}_4^{2-}$ , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5.**

Similairement aux analyses par EC/UV-visible aux fortes concentrations (*cf.* chapitre III-2-3), les mobilités des ions molybdate et des ions pertechnétate sont suffisamment différentes dans

l'électrolyte sulfate pour séparer ces 2 espèces. Ceci est donc vérifié aux faibles concentrations par EC/ICP-MS.

La discrimination en masse de l'ICP-MS suffit à séparer les 2 isotopes naturels du molybdène ( $^{95}\text{Mo}$  et  $^{98}\text{Mo}$ ) de  $^{99}\text{Tc}$ . Par ailleurs, les performances de l'EC permettent également de séparer temporellement les ions molybdate des ions pertechnetate quelle que soit l'isotopie. Donc, le molybdène présent en solution n'interférera pas la mesure du technétium dans un mélange Mo/Tc lors de l'utilisation du système couplé.

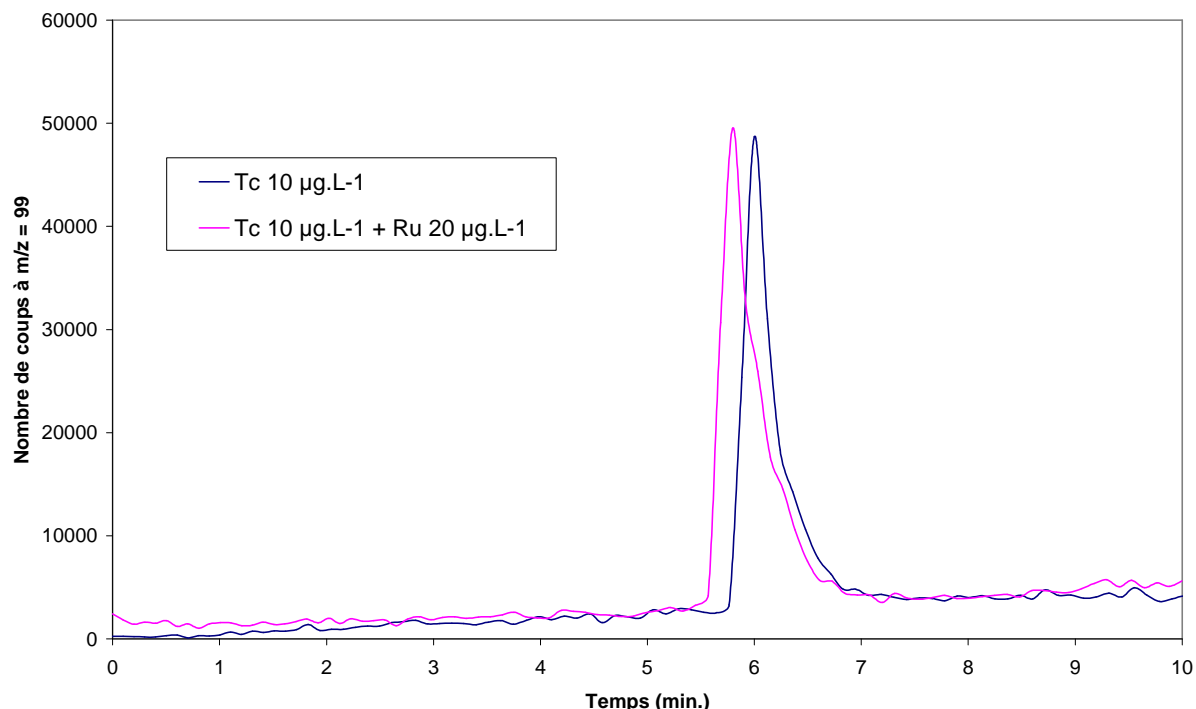
Ainsi, la séparation de  $^{99}\text{Tc}$  avec  $^{99}\text{Mo}$  dans un mélange devrait être effective par EC/ICP-MS.

#### IV-4-3. Séparation Tc(VII)/Ru(III)

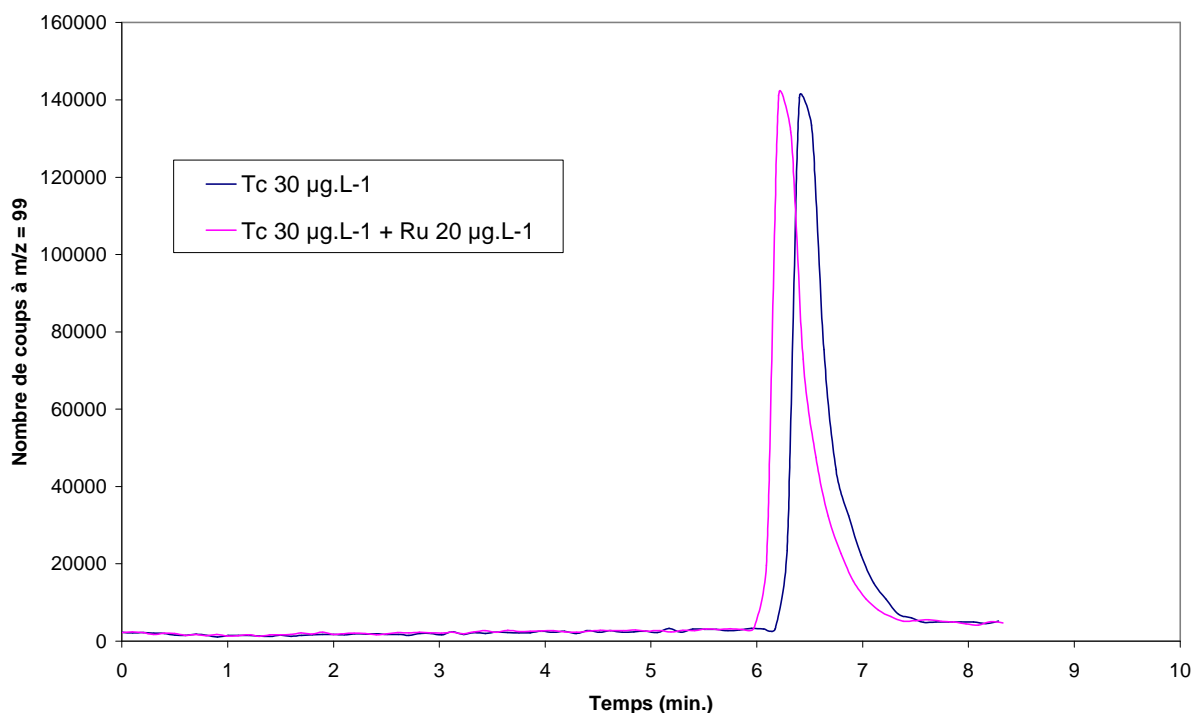
Le ruthénium est également un interférent possible lors des mesures du technétium dans les échantillons environnementaux.

Afin d'étudier l'impact de la présence de  $^{99}\text{Ru}$  naturel à  $m/z = 99$ , nous avons analysé deux mélanges de Tc/Ru dans un rapport 0,5 et dans un rapport 1,5. Ces mesures sont comparées à la mesure d'une solution de Tc seul.

Les figures IV-12 et IV-13 montrent les séparations obtenues par l'EC/ICP-MS.



**Figure IV-12.** Séparation des ions pertechnetate ( $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) et des ions Ru(III) ( $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) par EC/ICP-MS à 15 kV + 0,2 p.s.i.. Electrolyte : 10 mM  $\text{SO}_4^{2-}$ , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5.



**Figure IV-13.** Séparation du pertechnétate ( $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) et ruthénium ( $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) par EC/ICP-MS à 15 kV + 0,2 p.s.i.. Electrolyte : 10 mM  $\text{SO}_4^{2-}$ , 0,5 mM OFM Anion-BT, pH = 5,5.

Dans les rapports de concentration  $[\text{Tc}]/[\text{Ru}] = 0,5$  et  $[\text{Tc}]/[\text{Ru}] = 1,5$ , nous remarquons que le signal du technétium dans un mélange Tc/Ru n'est pas interféré par la présence de ruthénium en solution.

En effet, il n'existe pas de forme stable de ruthénium dans l'électrolyte sulfate (*cf.* chapitre III-2-2). Le ruthénium ne migre donc pas au sein du capillaire de l'EC et dans un mélange  $^{99}\text{Ru}/^{99}\text{Tc}$ , seul  $\text{TcO}_4^-$  est finalement détecté par EC/ICP-MS.

Donc quelle que soit la concentration en ruthénium en solution, l'EC/ICP-MS permettra de séparer le technétium du ruthénium et donc de le quantifier.

#### **IV-5. Comparaison du système couplé EC/ICP-MS vis-à-vis d'une technique classique**

L'objectif principal de cette étude est de valider les résultats et démontrer les avantages du couplage EC/ICP-MS par rapport à une technique classique d'extraction du technétium et notamment via la résine TEVA.

##### **IV-5-1. Extraction de Tc(VII) par la résine TEVA suivie d'une mesure par ICP-MS**

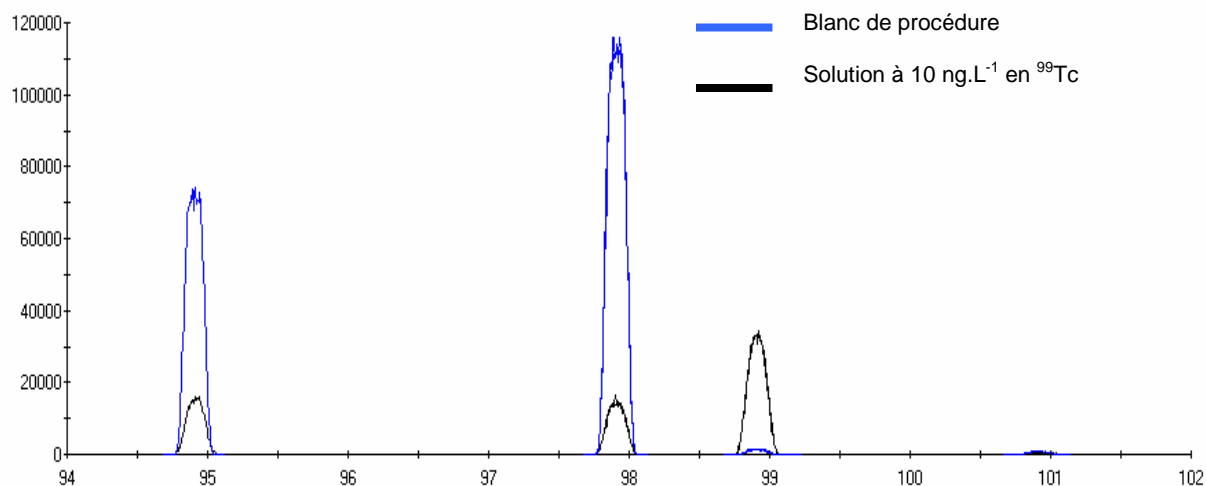
Les problèmes d'interférences précédemment cités empêchent une mesure directe du technétium à la  $m/z = 99$  par ICP-MS. Il faut donc extraire le technétium de l'échantillon en essayant de l'isoler chimiquement des autres éléments interférents (principalement du molybdène et du ruthénium) présents dans des échantillons environnementaux.

Pour cela, nous utilisons la résine TEVA (2mL de lit 100-150  $\mu\text{m}$ ) contenant une amine quaternaire qui va permettre de fixer les ions pertechnétate ( $\text{TcO}_4^-$ ). Ce paragraphe décrit l'extraction de Tc(VII) dans des eaux simulant les eaux environnementales et sa mesure par ICP-MS.

Afin de déterminer le signal à  $m/z = 99$  lors de l'extraction de Tc(VII) par la résine TEVA, le spectre du blanc de procédure est réalisé au préalable.

#### IV-5-1-1. Mesure par ICP-MS du blanc de procédure

La figure IV-14 illustre les niveaux aux différentes masses dans le blanc de procédure ( $\text{HNO}_3$  UP 0,45 M) et dans une solution de concentration connue,  $10 \text{ ng.L}^{-1}$ , en  $^{99}\text{Tc}$ .



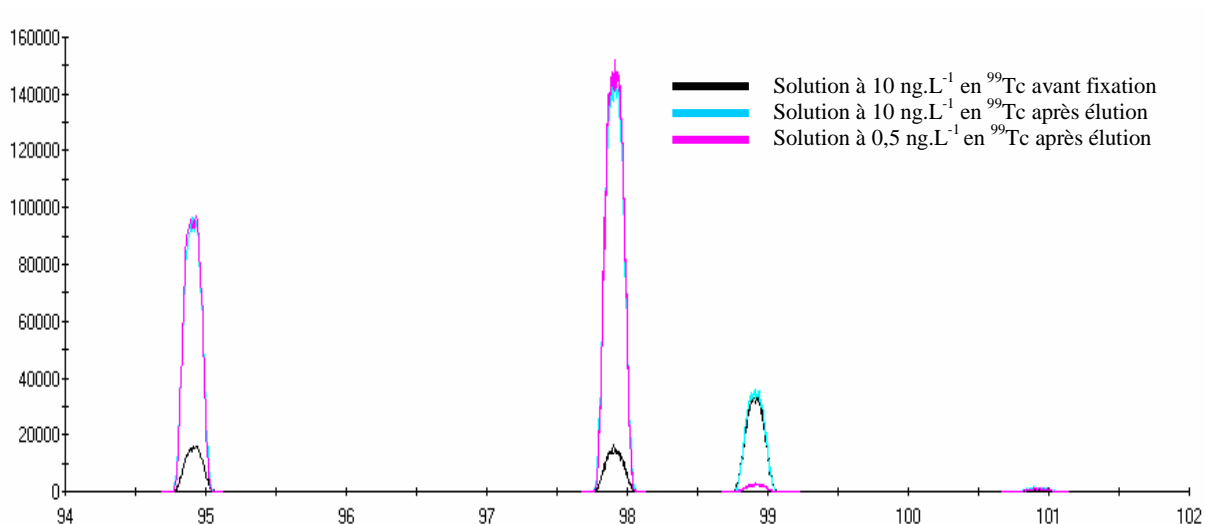
**Figure IV-14.** Spectres ICP-MS du blanc de procédure et de la solution de  $^{99}\text{Tc}$  à  $10 \text{ ng.L}^{-1}$ .

Nous remarquons que les signaux à  $m/z = 95$  et  $m/z = 98$  sont supérieurs dans le blanc de procédure à ceux de la solution en  $^{99}\text{Tc}$ , mais sans perturber le signal à  $m/z = 99$ . Le passage par la résine entraîne donc une augmentation de signal à la masse 98 qui pourrait dans d'autres conditions (concentrations plus faibles), perturber le signal à la masse 99.

#### IV-5-1-2. Extraction de Tc

La figure IV-15 illustre les niveaux aux différentes masses dans une solution en  $^{99}\text{Tc}$  à  $10 \text{ ng.L}^{-1}$  mesurée directement par ICP-MS, et dans deux solutions d'élution après fixation sur la résine TEVA de solutions en  $^{99}\text{Tc}$  à  $0,5 \text{ ng.L}^{-1}$  et à  $10 \text{ ng.L}^{-1}$ .





**Figure IV-15. Spectres ICP-MS d'une solution en  $^{99}\text{Tc}$  à  $10 \text{ ng.L}^{-1}$  et de solutions en  $^{99}\text{Tc}$  à  $10 \text{ ng.L}^{-1}$  et à  $0,5 \text{ ng.L}^{-1}$  après passage sur résine TEVA.**

Par comparaison des signaux obtenus à  $m/z = 99$  pour les solutions de concentration égale à  $10 \text{ ng.L}^{-1}$ , l'extraction en Tc par la résine TEVA semble quantitative.

Nous remarquons cependant que le signal obtenu à  $m/z = 99$  pour des solutions à  $0,5 \text{ ng.L}^{-1}$  en  $^{99}\text{Tc}$  peuvent être interférés par le signal du blanc de procédure.

#### IV-5-1-3. Rendements d'extraction

Afin de connaître les limites de cette méthode séparative, il est intéressant de connaître les rendements d'extraction via la résine TEVA pour Tc(VII).

Le rendement d'extraction **R** en Tc(VII) est défini comme étant :

$$\mathbf{R} (\%) = (([\mathbf{Tc}]_{\text{finale}} \times \mathbf{V}_{\text{final}}) / \mathbf{M}_{\text{Tc initial}}) / 100$$

Où  $[\mathbf{Tc}]_{\text{finale}}$  est la concentration en technétium mesurée par ICP-MS,

$\mathbf{V}_{\text{final}}$  correspond au volume de l'échantillon mesuré,

$\mathbf{M}_{\text{Tc initial}}$  correspond à la masse initiale introduite en technétium avant extraction.

Le tableau IV-2 regroupe les rendements d'extraction de Tc(VII) par une résine TEVA pour des solutions contenant  $0,4 \text{ ng.L}^{-1}$  et  $8,5 \text{ ng.L}^{-1}$  en Tc initial.

**Tableau IV-2. Rendements d'extraction en Tc(VII) par la résine TEVA.**

| Echantillon | Concentration initiale (ng.L <sup>-1</sup> ) | Masse initiale (10 <sup>-15</sup> g) | Concentration finale (ng.L <sup>-1</sup> ) | Volume final (10 <sup>-3</sup> L) | Rendement (%) |
|-------------|--|--------------------------------------|--|-----------------------------------|---------------|
| 1           | 0,40   | 4 000                                | 1,20                                       | 3                                 | 93 ± 11       |
| 2           | 0,40   | 3 500                                | 0,80                                       | 3                                 | 70 ± 20       |
| 3           | 8,40   | 85 000                               | 30,30                                      | 3                                 | 107 ± 10      |
| 4           | 8,80   | 89 000                               | 26,40                                      | 3                                 | 89 ± 7        |

Les rendements chimiques de séparation en <sup>99</sup>Tc obtenus par la résine TEVA sont du même ordre de grandeur quelle que soit la concentration initiale en Tc.

#### IV-5-2. Etude d'un mélange Tc/Mo

Nous cherchons à séparer le technétium du molybdène présent dans un mélange via la résine TEVA. Pour cela nous étudions la capacité de la résine à extraire Tc(VII) par rapport à Mo dans le mélange initial Tc(VII)/Mo(VI).

Le tableau IV-3 regroupe les intensités obtenues aux différentes masses pour un blanc de procédure, une solution de molybdène et un mélange Tc/Mo.

**Tableau IV-3. Intensités aux différentes masses pour un blanc de procédure, une solution de molybdène (2 µg.L<sup>-1</sup>) et un mélange Tc/Mo (0,01 µg.L<sup>-1</sup> / 2 µg.L<sup>-1</sup>).**

| Echantillon        | m/z (coups)   |               |         |               |
|--------------------|---------------|---------------|---------|---------------|
|                    | 95            | 98            | 99      | 100           |
| Blanc de procédure | 1 700 000     | 2 400 000     | 8 540   | 982 000       |
| Solution de Mo     | 2 900 000 000 | 4 700 000 000 | 94 100  | 2 000 000 000 |
| Solution de Tc/Mo  | 3 000 000 000 | 4 900 000 000 | 766 000 | 2 000 000 000 |

La présence de molybdène à l'issue du passage sur la résine TEVA (forte concentration dans la solution initiale, 2 µg.L<sup>-1</sup>), génère un signal si important à m/z = 98 que le signal induit à m/z = 99 est significatif par rapport au blanc de procédure (cf. figure IV-15). L'ajout de technétium en faible proportion par rapport au molybdène dans la solution initiale (facteur 1/200 en concentration) engendre une augmentation du signal à m/z = 99 et ceci prouve qu'une partie du technétium est extrait. Toutefois la contribution de Mo ne permet pas une mesure directe de la concentration en Tc.

Bien que de faibles concentrations en technétium en présence de molybdène soient bien extraites par la résine TEVA, il faut cependant déterminer les rendements de séparation Tc/Mo pour quantifier Tc.

Nous allons pour cela calculer le facteur de décontamination **FD** en molybdène qui correspond à l'élimination du molybdène présent dans l'échantillon initial lors des étapes du protocole d'extraction de Tc(VII) via la résine TEVA (cf. chapitre II figure II-8).

Ce facteur correspond à la relation suivante :

$$FD = \frac{([Mo]/[Tc])_{finale}}{([Mo]/[Tc])_{initiale}}$$

Le tableau IV-4 regroupe les facteurs de décontamination pour deux essais de séparation Tc/Mo.

**Tableau IV-4. Facteurs de décontamination pour un mélange Tc/Mo (0,01 µg.L<sup>-1</sup>/ 0,05 µg.L<sup>-1</sup>).**

| Echantillons | [Tc] <sub>initiale</sub><br>(µg.L <sup>-1</sup> ) | [Mo] <sub>initiale</sub><br>(µg.L <sup>-1</sup> ) | Intensité à<br>m/z = 98<br>(coups) | Intensité à<br>m/z = 99<br>(coups) | FD         |
|--------------|---|---|------------------------------------|------------------------------------|------------|
| <b>1</b>     | 0,009   | 0,06  | 1 720 000                          | 480 000                            | <b>0,5</b> |
| <b>2</b>     | 0,009   | 0,05  | 2 090 000                          | 650 000                            | <b>0,5</b> |

Nous n'avons qu'un facteur de décontamination de 0,5 pour le molybdène dans un mélange Tc/Mo. La séparation n'est donc pas quantitative via la résine TEVA. La différence d'intensité entre 2 essais correspond à la saturation du détecteur de l'ICP-MS par le molybdène présent en trop forte quantité dans la solution finale.

#### **IV-5-3. Discussion des résultats**

Les résultats précédents montrent des séparations de l'ordre de 50 % entre le molybdène et le technétium via la résine TEVA. La technique classique d'extraction de Tc(VII) semble perfectible.

Néanmoins il est à noter l'apport essentiel du système couplé sur les séparations Tc/Mo. En effet, les temps de migration différents des deux espèces considérées nous affranchissent de tout problème de sensibilité en abondance à la mesure du technétium.

D'autre part, ces séparations s'effectuent en moins de 10 minutes via l'EC/ICP-MS contre 2 jours via la technique classique ici présentée (suivi du protocole d'extraction plus mesure ICP-MS). Outre la rapidité de la mesure, il est à noter la facilité de mise en œuvre de la mesure via EC/ICP-MS.

La mesure par scintillation liquide à la suite de l'extraction de Tc(VII) par la résine TEVA est plus couramment utilisée que la mesure par ICP-MS. Cette dernière nous affranchit des problèmes d'interférences avec le molybdène naturel mais non avec  $^{99}\text{Mo}$ .

Nous avons mis au point et optimisé le couplage EC/ICP-MS avec une interface acier inox 304 pour la quantification du technétium dans des solutions simulant des solutions environnementales. **La limite de détection déterminée pour le technétium par EC/ICP-MS est de  $1,5 \cdot 10^{-8}$  M.**

Des mélanges de  $^{98}\text{Mo}/^{99}\text{Tc}$  et  $^{99}\text{Ru}/^{99}\text{Tc}$  ont été mesurés par EC/ICP-MS afin de connaître l'influence de Mo et de Ru sur la mesure de  $^{99}\text{Tc}$  par EC/ICP-MS.

Nous avons constaté **que le molybdène naturel ne perturbe pas la mesure de  $^{99}\text{Tc}$  par EC/ICP-MS. Pour des concentrations en Mo  $< 0,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$** , il n'y a pas de formation d'hydrures de  $^{98}\text{Mo}$  à  $m/z = 99$ . Les espèces  $\text{MoO}_4^{2-}$  et  $\text{TcO}_4^-$  sont alors séparées par le système couplé. Et il en serait de même pour un mélange  $^{99}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$ .

Il n'existe pas de forme stable de ruthénium dans l'électrolyte sulfate. Le ruthénium ne migre donc pas au sein du capillaire de l'EC et dans un mélange  $^{99}\text{Ru}/^{99}\text{Tc}$ , seul  $\text{TcO}_4^-$  est détecté par EC/ICP-MS. **Le ruthénium naturel n'interfère donc pas la mesure du technétium à  $m/z = 99$ .**

Contrairement aux techniques radiochimiques classiques, par exemple l'extraction de Tc(VII) par une résine TEVA suivie de la mesure par scintillation liquide, nous pouvons séparer le technétium de ses interférents chimiques par EC/ICP-MS.

*Le système couplé mis au point pour la quantification de  $^{99}\text{Tc}$  a démontré des performances intéressantes en terme de limites de détection et permet également de s'affranchir des éventuels éléments interférents présents en solution.*



**CHAPITRE V :**  
***APPLICATION DU COUPLAGE EC/ICP-MS***  
***A LA SPECIATION DU TECHNETIUM EN***  
***PRESENCE D'ARGILITE ET DE PYRITE***  
***(matrice environnementale)***

## CHAPITRE V

|  |            |
|--|------------|
| <b>V-1. Conditions opératoires.....</b>  | <b>130</b> |
| <b>V-2. Etude par scintillation liquide à forte concentration en technétium.....</b>   | <b>131</b> |
| <b>V-2-1. Etude sur 2 cas extrêmes : absence de FeS ou présence maximale de 10 g.L<sup>-1</sup></b><br>.....                     | <b>131</b> |
| <b>V-2-1. Influence de la concentration en FeS dans les suspensions argileuses à 10<sup>-5</sup> M</b><br><b>en Tc(VII).....</b> | <b>133</b> |
| <b>V-3. Etudes de spéciation par électrophorèse capillaire à forte concentration en</b><br><b>technétium.....</b>                | <b>134</b> |
| <b>V-3-1. Caractérisation de l'argilite étudiée par EC/UV .....</b>  | <b>134</b> |
| <b>V-3-2. Détection du technétium dans les argilites par EC/UV .....</b>   | <b>135</b> |
| <b>V-4. Etudes de spéciation par EC/ICP-MS à faible concentration en technétium.....</b>   | <b>137</b> |
| <b>V-4-1. Détection du technétium dans les argilites par EC/ICP-MS .....</b>   | <b>137</b> |
| <b>V-4-2. Confirmation des hypothèses par spectroscopie UV-visible.....</b>  | <b>139</b> |



L'ANDRA prévoit d'utiliser les argiles comme barrières ouvragées pour le stockage des déchets de hautes activités et de longues périodes. Celles-ci ont pour rôle de diminuer la vitesse de migration des radioéléments dans l'environnement.

La forme chimique, soluble ou colloïdale d'un radioélément joue un rôle très important sur son comportement d'une part et sur son impact dans les milieux naturels d'autre part. Il est donc important de bien déterminer les espèces présentes dans ces milieux pour mieux modéliser leurs comportements. La difficulté demeure dans le fait que la concentration des radioéléments dans les milieux naturels reste très faible et le pH de ces milieux est proche des pH neutres. Il est donc nécessaire d'adapter des méthodes de spéciation à l'échelle de traces pour pouvoir analyser les radioéléments dans de bonnes conditions de mesures. Au laboratoire Subatech, un effort important est fait dans ce sens et un savoir faire est déjà acquis. Nous conjugons plusieurs méthodes de spéciation pour mieux répondre aux besoins.

Trois techniques séparatives ont été mises en œuvre : deux, essentiellement chimiques, impliquant l'extraction par solvant et la chromatographie sur résine. La troisième, physico-chimique, est basée sur le principe de l'électrophorèse capillaire.

L'extraction liquide-liquide est une technique qui consiste à transférer sélectivement un élément présent initialement dans une solution, vers une autre solution, non-miscible à la première. Le principe de cette technique repose sur la différence d'affinité de l'élément pour les deux phases. En général, la première solution est une phase aqueuse, la seconde une phase organique composée d'un diluant et d'une molécule extractante. Les résines échangeuses d'ions sont utilisées pour estimer la charge des espèces en solution, facteur primordial pour la mise en œuvre des techniques d'électrophorèse capillaire. A cette fin, deux types de résine à caractère anionique ou cationique sont employées ; les fractions éluées étant comptées dans les mêmes conditions que précédemment.

**Le développement de l'interface EC /ICP-MS nous permet de faire une approche plus directe de la spéciation de Tc en milieux réducteurs.**

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la spéciation du technétium en présence de minéraux comme la pyrite (présent dans les sites de stockage) et de déterminer le rôle des argilites dans cette réduction.

Nous proposons une étude systématique de la réduction du technétium VII dans les systèmes pyrite /argilite du site de Bures (stockage en profondeur des déchets de haute activité et vie longue). Dans ce travail, l'accent est mis sur l'étude cinétique et catalytique des réactions d'oxydo-réduction du technétium.

### **V-1. Conditions opératoires**

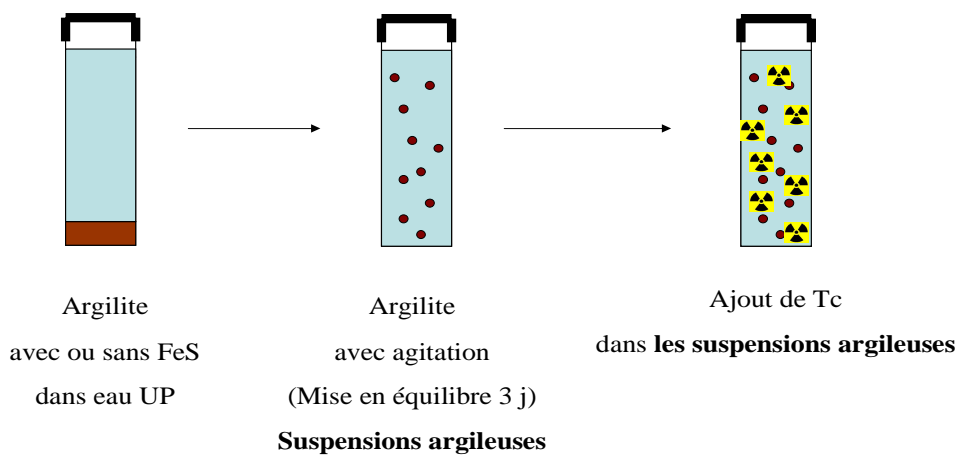
Dans ce travail, le comportement de Tc(VII) a été étudié dans une argilite avec ou sans sulfure de fer en atmosphère inerte (sous N<sub>2</sub> en boîte à gants). L'ajout de FeS dans l'argilite a pour but d'identifier le rôle réducteur des éléments présents en concentrations suffisantes dans le milieu étudié. Nous avons utilisé indépendamment différentes techniques suivant les concentrations considérées : l'EC, l'UV, la scintillation liquide et le couplage EC/ICP-MS afin de comprendre les mécanismes rentrant en jeu lors de la sorption de Tc(VII) sur les argiles et ainsi d'en étudier la spéciation.

Pour toutes les expériences (sauf pour les mesures avec EC/ICP-MS), les conditions sont les suivantes :

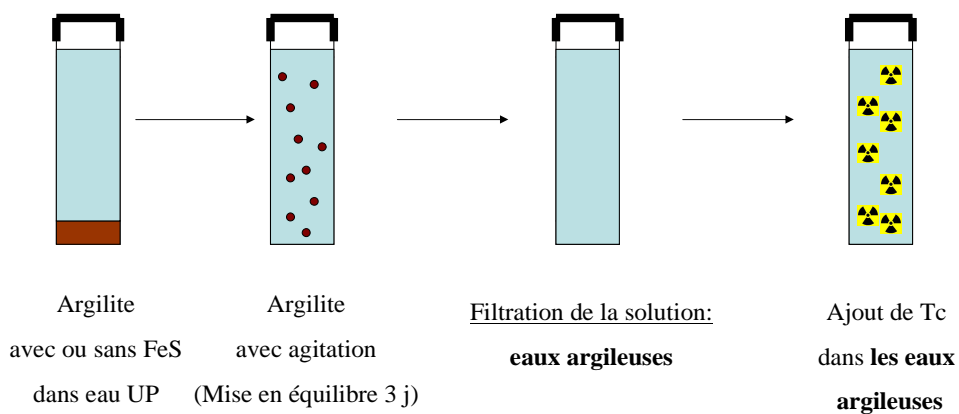
- 5 g.L<sup>-1</sup> en argilite,
- Avec ou sans FeS : 10 g.L<sup>-1</sup>,
- 30 mL eau UP,
- Mise en équilibre de 3 jours des solutions ainsi obtenues avec agitation,
- Avec (figure V-1 b) ou sans filtration (figure V-1 a) à 0,20 µm (respectivement eau argileuse ou suspensions argileuses),
- Ajout de Tc(VII) à 3 000 Bq.mL<sup>-1</sup> (2.10<sup>-3</sup> M).

Les batchs ainsi obtenus ont été analysés par scintillation liquide, EC et spectroscopie UV-visible.

Les figures V-1 a et V-1 b indiquent les étapes suivies pour obtenir soit des eaux argileuses soit des suspensions argileuses.



**Figure V-1 a. Obtention des suspensions argileuses dopées en technétium.**



**Figure V-1 b. Obtention des eaux argileuses dopées en technétium.**

## V-2. Etude par scintillation liquide à forte concentration en technétium

La scintillation liquide est la méthode la plus couramment utilisée pour les études de sorption du technétium sur des argiles.

### V-2-1. Etude sur 2 cas extrêmes : absence de FeS ou présence maximale de $10 \text{ g.L}^{-1}$

Nous avons étudié les 2 cas les plus simples afin de déterminer l'influence du FeS en solution.

Deux séries de batches ont donc été étudiées :

- en absence de FeS ,
- en présence de FeS. ( $10 \text{ g.L}^{-1}$ )

Le tableau V-1 regroupe les rendements (le rendement correspond au rapport  $[Tc(VII)_{aq}]_{\text{final}} / [Tc(VII)]_{\text{initiale}}$ ) obtenus pour les eaux argileuses et suspensions argileuses en présence ou en absence de FeS pour des concentrations en  $^{99}Tc$  de  $2.10^{-3}$  M.

**Tableau V-1. Rendements obtenus par SL pour les fortes concentrations ( $2.10^{-3}$  M) en technétium et répétabilité des mesures.**

| Echantillon | Nature                      | Concentration FeS (g.L <sup>-1</sup> ) | Rendement (%) |
|-------------|-----------------------------|--|---------------|
| 1           | <i>Eau argileuse</i>        | 0                                      | 100           |
| 2           | <i>Suspension argileuse</i> |  | 93            |
| 3           |                             |  | 93            |
| 4           |                             |  | 91            |
| 5           | <i>Eau argileuse</i>        | 10                                     | 86            |
| 6           | <i>Suspension argileuse</i> |  | 0             |
| 7           |                             |  | 0             |
| 8           |                             |  | 0             |

Les expériences pour les suspensions argileuses ont été répétées 3 fois. Il est à noter la bonne reproductibilité.

Nous remarquons qu'en absence de FeS, le technétium est intégralement récupéré en solution dans les eaux argileuses contre 92 % dans les suspensions argileuses.

En présence de FeS, le technétium est récupéré à hauteur de 86 % en solution aqueuse dans les eaux argileuses contre 0 % dans les suspensions argileuses.

La scintillation liquide ne donnant pas d'indication sur la spéciation, nous pouvons établir une première interprétation de ces résultats qui sera confirmée par l'UV ou l'EC/UV.

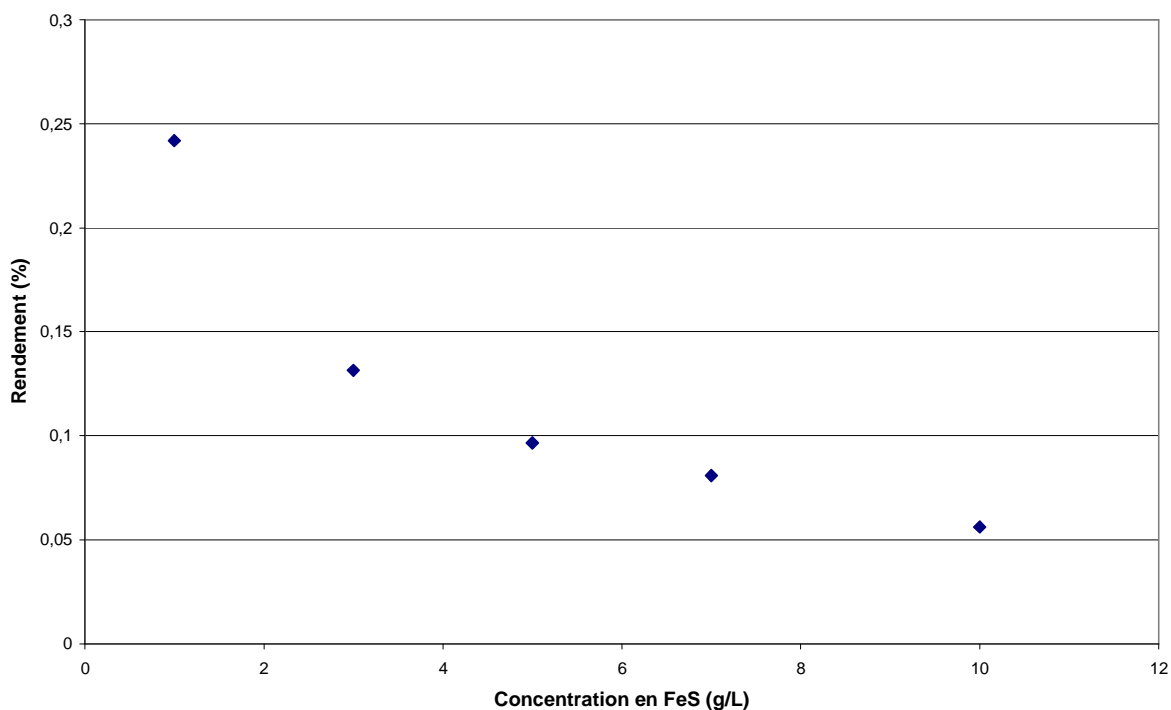
Dans un premier temps, en présence de FeS, il y a une possibilité de précipitation de  $TcO_2$  (14 %) dans les eaux argileuses. La cinétique de cette réaction est lente.

Tc(VII) semble donc être réduit et précipité et/ou absorbé dans les suspensions argileuses en présence de FeS. La réduction de Tc(VII) par la pyrite est accélérée en présence des argilites. L'argilite joue un rôle catalytique dans la réduction de Tc(VII).

### V-2-1. Influence de la concentration en FeS dans les suspensions argileuses à $10^{-5}$ M en Tc(VII)

Afin de déterminer l'influence de FeS sur la réduction ou l'absorption de Tc(VII) par les argiles, nous avons étudié une gamme de concentration en FeS allant de 1 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$ .

La figure V-2 montre l'évolution des rendements en fonction des concentrations en FeS. Ces mesures ont été réalisées par scintillation liquide.



**Figure V-2.** Influence de la concentration en FeS dans les suspensions argileuses. Mesures par SL.

Il y a une sensible évolution de la vitesse de réduction du Tc(VII) en fonction de la concentration en FeS. Un rapport d'un facteur 5 est à noter dans les rendements lors du passage d'une concentration en FeS de 1 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$ . L'évolution des rendements ne semble donc pas linéaire en fonction de la concentration mais ceci peut s'expliquer par le fait que les cinétiques de réduction sont lentes et qu'une étude sur l'évolution des rendements dans le temps aurait certainement pu expliquer ces différences.

### V-3. Etudes de spéciation par électrophorèse capillaire à forte concentration en technétium

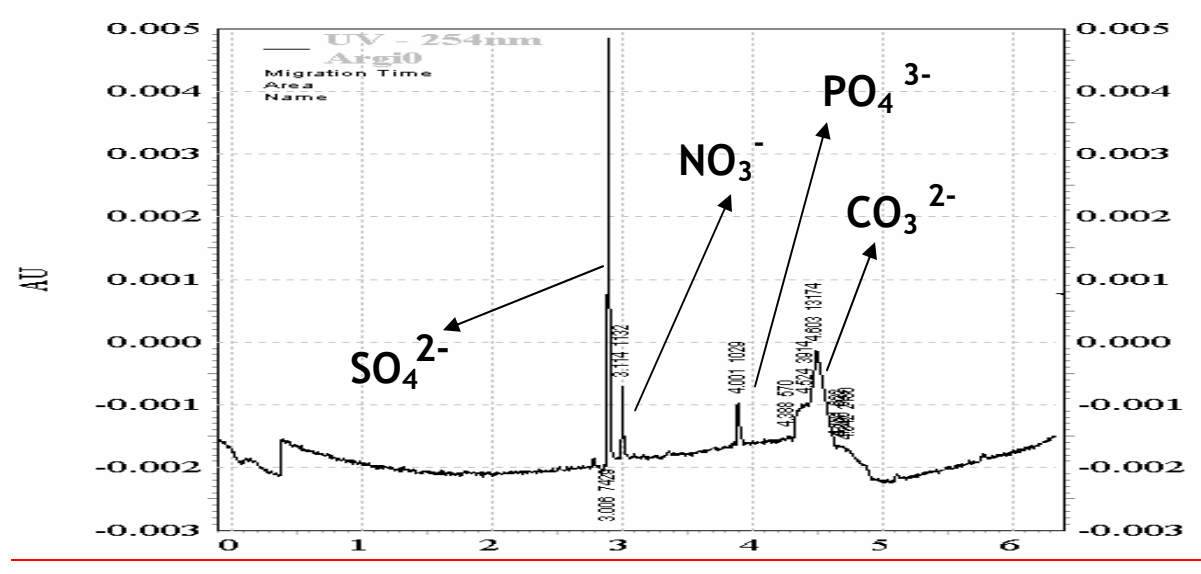
L'EC/UV est une des méthodes utilisée pour étudier les différentes espèces présentes en solution. Dans un premier temps, elle nous a permis de caractériser l'argilite étudiée. Dans un second temps, elle a été utilisée afin de déterminer l'évolution de la concentration du Tc(VII) dans le système eau/argilite.

#### V-3-1. Caractérisation de l'argilite étudiée par EC/UV

Afin de connaître les principaux éléments présents dans l'argilite qui sont susceptibles de réagir avec le technétium, nous avons caractérisé l'argilite par EC/UV.

Nous avons utilisé l'électrolyte chromate à 10 mM afin de détecter les éléments tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  : ces espèces n'ayant pas de spectres d'absorption.

La figure V-3 illustre l'électrophérogramme obtenu en électrolyte chromate pour une séparation à 15 kV en EC/UV et pour une argilite non dopée en technétium.



**Figure V-3.** Electrophérogramme d'une argilite, électrolyte chromate 10 mM, 15 kV.

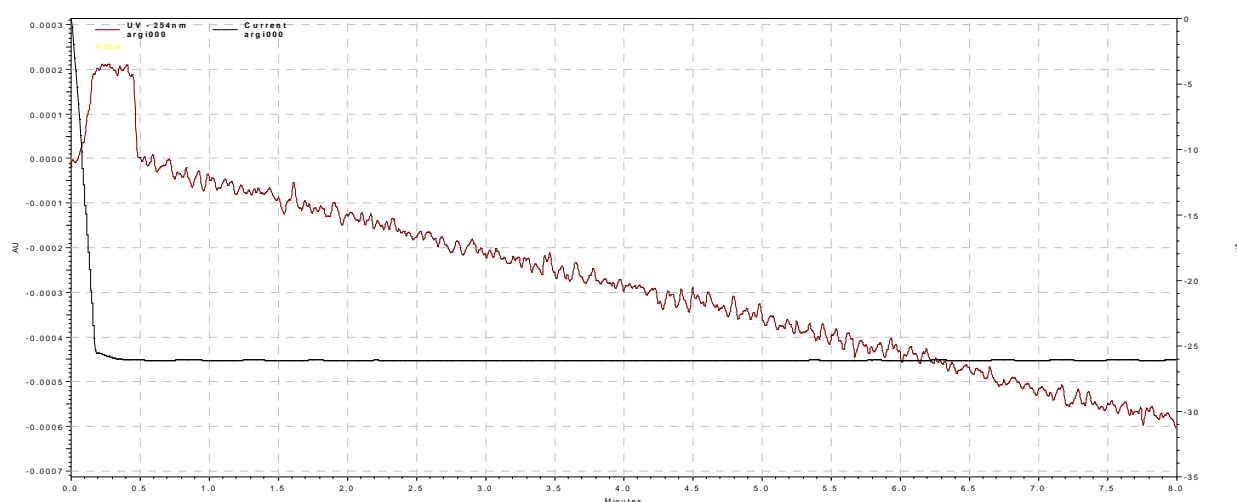
Le pic à 3 min. correspond à un pic de  $\text{SO}_4^{2-}$  et celui à 3,1 min. à un pic de  $\text{NO}_3^-$ . Les pics suivants n'ont pu être identifiés mais pourraient correspondre respectivement à des phosphates et des carbonates.

### V-3-2. Détection du technétium dans les argilites par EC/UV

La détection du technétium dans les différentes solutions s'est faite en utilisant l'électrolyte sulfate + OFM dans les conditions ordinaires.

Nous avons cherché à détecter Tc(VII) restant en solution à la suite de contact avec des eaux argileuses ou des suspensions argileuses.

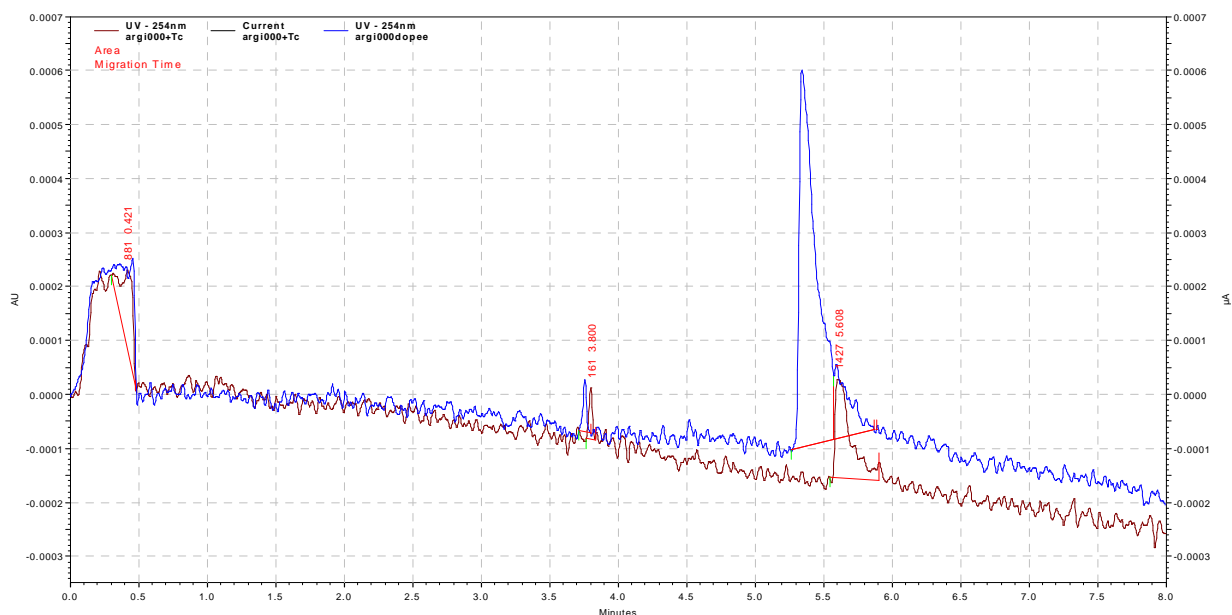
La figure V-4 illustre l'électrophérogramme obtenu pour une eau argileuse non dopée au technétium.



**Figure V-4.** Electrophérogramme d'une eau argileuse, électrolyte sulfate + OFM, pH=5,5, 15 kV.

Les pics précédemment détectés dans l'argilite avec l'électrolyte chromate ne sont plus détectables lorsque l'on utilise l'électrolyte sulfate. Il n'y aura donc pas de problèmes d'identification des pics lors de la détection de Tc(VII) dans les eaux ou suspensions argileuses dopées au technétium. Le courant est stable durant la séparation et la ligne de base est assez correcte.

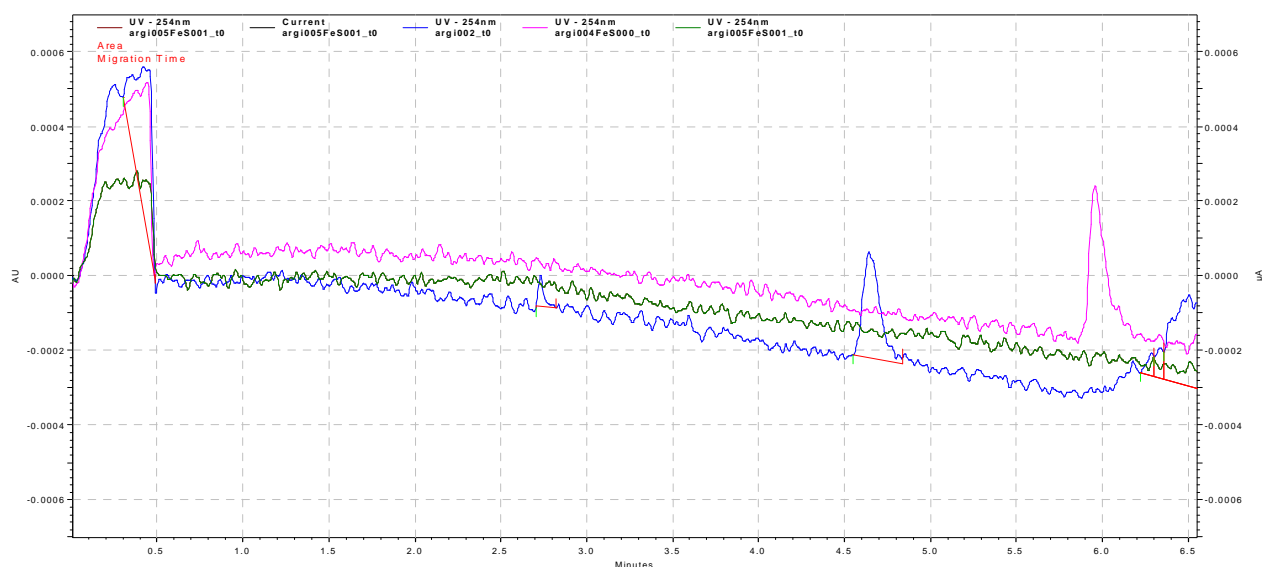
La figure V-5 illustre quant à elle les électrophérogrammes issus d'une eau argileuse dopée en Tc(VII) à  $10^{-5}$  M et de la même solution dans laquelle on a rajouté du Tc(VII) afin de déterminer le pic correspondant au technétium.



**Figure V-5.** Electrophérogammes d'une solution d'eau argileuse dopée en Tc(VII) (marron) et de la même eau avec ajout dosé en Tc(VII) (bleu), électrolyte sulfate + OFM, 15 kV, pH = 5,5.

Nous détectons le Tc(VII) dans les eaux argileuses avec un temps de migration de 5,6 min.

La figure V-6 illustre les électrophérogammes obtenus pour des suspensions argileuses sulfurées ou non et pour une eau argileuse sulfurée, toutes dopées en Tc(VII).



**Figure V-6.** Electrophérogammes d'une solution d'eau argileuse sulfurée dopée en Tc(VII) (bleu), d'une suspension argileuse non sulfurée (rose) et d'une suspension argileuse sulfurée (vert), électrolyte sulfate + OFM, 15 kV.



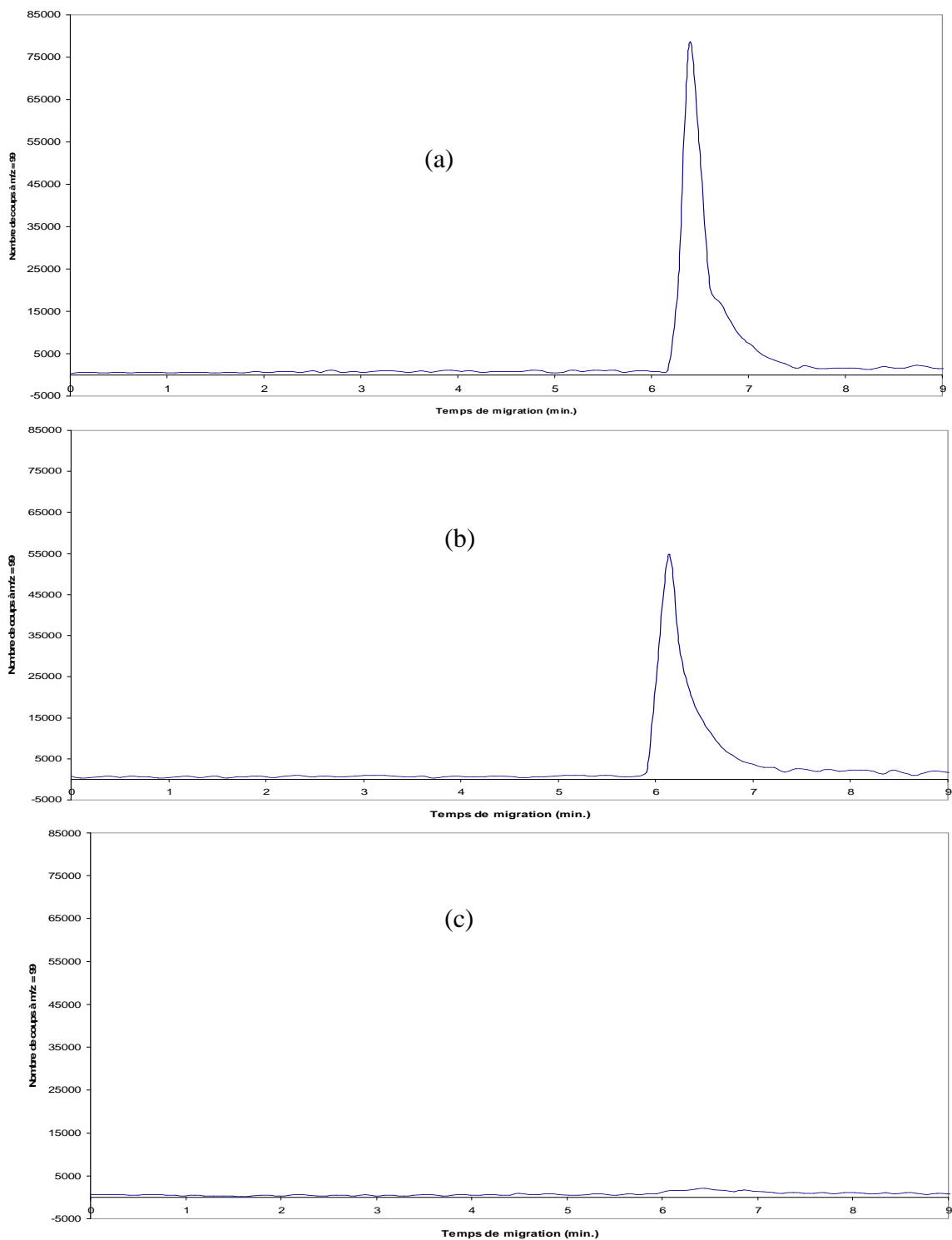
Nous remarquons que l'on récupère le Tc dans les eaux argileuses sulfurées. Le temps de migration de Tc est de 4,5 min. Ce temps ne correspond pas au temps de migration de Tc(VII). L'espèce détectée peut correspondre à un Tc(IV) ou un mélange Tc(IV)/Tc(VII) (à confirmer par UV-visible). Dans les suspensions argileuses non sulfurées, nous détectons un pic qui correspond au Tc(VII) puisque son temps de migration est de 5,9 min (figure V-5). Par contre, nous ne détectons plus de pic de Tc(VII) dans les suspensions argileuses sulfurées. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par scintillation liquide. Nous avons donc bien une réduction de Tc(VII) et une absorption par l'argilite. D'autre part, FeS joue un rôle de réducteur et augmente la cinétique des réactions.

#### **V-4. Etudes de spéciation par EC/ICP-MS à faible concentration en technétium**

Afin d'utiliser le couplage EC/ICP-MS en tant qu'outil de spéciation dans des échantillons environnementaux, nous avons recommencé les expériences précédentes en diminuant le dopage en Tc(VII) des eaux et des suspensions argileuses. Nous travaillons désormais avec des concentrations de l'ordre de  $10^{-7}$  M. Nous allons étudier la spéciation du technétium sur des argilites de Bures à faible concentration en technétium via l'EC/ICP-MS.

##### **V-4-1. Détection du technétium dans les argilites par EC/ICP-MS**

Afin d'étudier les formes chimiques présentes en solution dans les eaux argileuses et les suspensions argileuses après dopage par Tc(VII), nous utilisons l'EC/ICP-MS. La figure V-7 illustre les électrophérogrammes obtenus pour des solutions en Tc(VII) à  $10^{-7}$  M, eaux argileuses sans FeS et suspensions argileuses avec FeS.



I

**Figure V-7.** Détection de  $^{99}\text{Tc(VII)}$  par EC/ICP-MS dans : (a) solution caractéristique de Tc(VII), (b) eau argileuse sans FeS, (c) suspensions argileuses avec FeS, électrolyte sulfate + OFM, 15 kV.

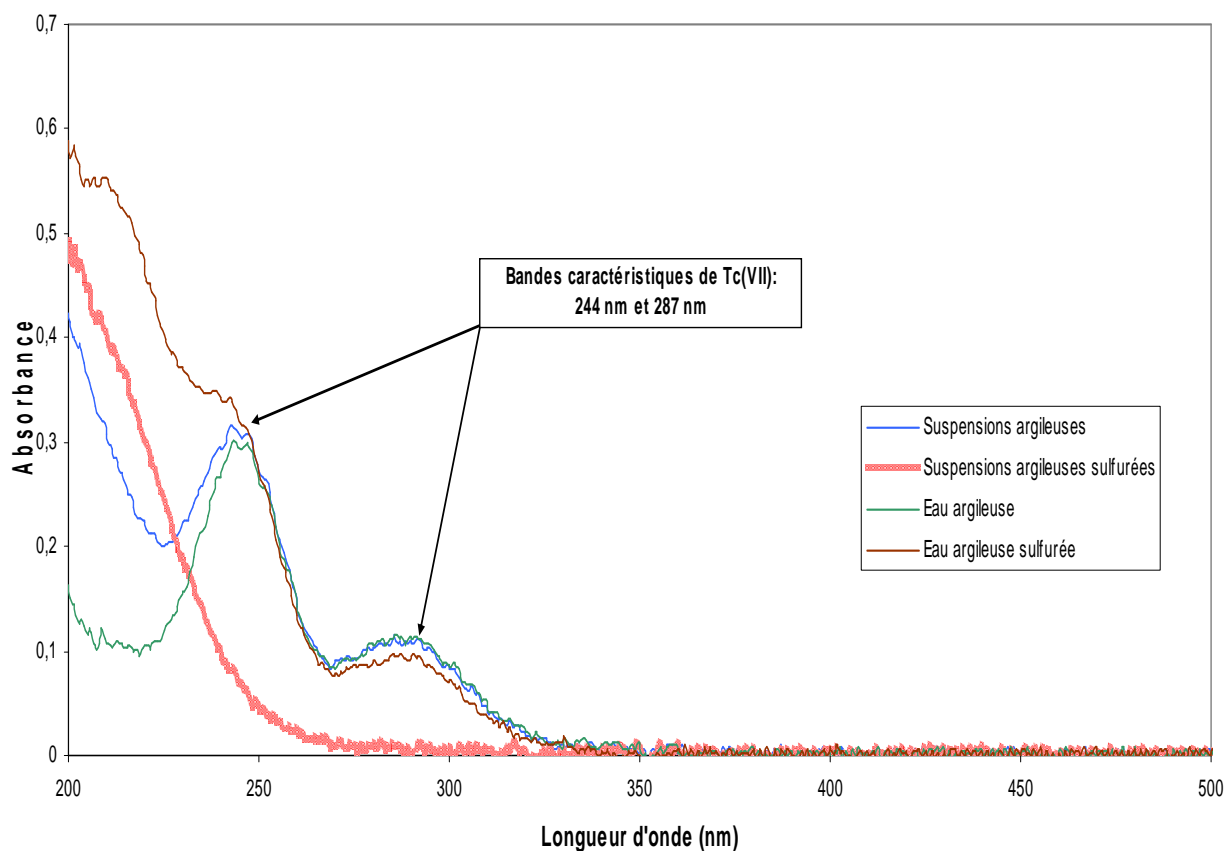
Le temps de migration de Tc(VII) dans une solution caractéristique en technétium en milieu aqueux (eau) est de 6 min. (figure V-7 a). Nous détectons Tc(VII) dans une eau argileuse sans présence de FeS (figure V-7 b). Dans les suspensions argileuses, en présence de FeS, le pic caractéristique de Tc(VII) disparaît quasi complètement (figure VI-7 c).

Nous en concluons donc que Tc(VII) est présent en solution dans les eaux argileuses en absence de FeS, mais n'est plus présent en solution dans les suspensions argileuses sulfurées. Cette affirmation peut être confirmée par la spectroscopie UV-visible.

#### **V-4-2. Confirmation des hypothèses par spectroscopie UV-visible**

La spectroscopie UV-visible nous permet de déterminer les bandes caractéristiques de Tc(VII) présent en solution. Ces dernières sont à 244 nm et 287 nm. L'étude des différentes solutions, précédemment étudiées par UV, vont nous permettre de déterminer la nature de Tc présent en solution.

La figure V-8 illustre les différents spectres UV obtenus pour une solution de Tc(VII), les eaux argileuses en absence ou présence de FeS et les suspensions argileuses en présence ou absence de FeS.



**Figure V-8.** Spectres UV-visible des différentes solutions argileuses dopées au technétium et spectre UV-visible d'une solution de Tc(VII) à  $10^{-4}$  M, bandes caractéristiques de Tc en solution  $\lambda = 244$  nm;  $\epsilon = 62200$  L.mol $^{-1}$ .cm $^{-1}$  et  $\lambda = 287$  nm;  $\epsilon = 23600$  L.mol $^{-1}$ .cm $^{-1}$  [BOY-59].

Les 2 bandes caractéristiques sont retrouvées pour les suspensions argileuses en absence de FeS, ainsi que pour les eaux argileuses en absence et en présence de FeS.

En présence de FeS, dans les suspensions argileuses, les 2 bandes caractéristiques de Tc(VII) disparaissent. Il y a donc bien 0 % de Tc(VII) en solution dans ces suspensions sulfurées.

La présence de pyrite en solution modifie la spéciation du technétium. L'argilite joue le rôle de catalyseur dans la réduction de Tc(VII) par la pyrite. Le technétium réduit pourrait correspondre à un Tc(IV) ou à une étape intermédiaire avec un mélange Tc(IV)/Tc(VII).

Les résultats obtenus aux faibles concentrations via EC/ICP-MS concordent avec ceux obtenus par SL et EC/UV aux fortes concentrations. Les suspensions argileuses réduisent donc bien Tc(VII) et l'absorbent. Des études de caractérisation du précipité ou des suspensions devront être envisagées afin de déterminer la forme sous laquelle le technétium est retenu dans les argilites.

L'étude de la spéciation de Tc(VII) sur des sols argileux en conditions réductrices (ajout de sulfure de fer et atmosphère inerte) a montré que le technétium VII était complètement réduit par les suspensions sulfurées. Tc(VII) semble être réduit par les eaux argileuses mais dans des proportions plus faibles (de l'ordre de 8 %).

L'utilisation des différentes techniques (la scintillation liquide, l'UV et l'EC/UV aux fortes concentrations et l'EC/ICP-MS pour les faibles concentrations en technétium) nous permettent de dire que :

**1- Dans les eaux argileuses en présence de FeS**, nous avons les phénomènes suivants :

- a. Une réduction de Tc(VII) en Tc(IV) ,
- b. une possible précipitation de TcO<sub>2</sub> (de l'ordre de 14 %) (*cinétique lente*)

**2- Dans les suspensions argileuses en présence de FeS**, nous avons les phénomènes suivants :

- a. une réduction de Tc(VII) en Tc(IV) ,
- b. une précipitation de TcO<sub>2</sub> (de l'ordre de 14 %) (*cinétique lente*)  
+ absorption par l'argile de Tc (IV) (de l'ordre de 86 %)

*Les résultats ci-dessus montrent et confirment les résultats préliminaires obtenus à Subatech sur l'important effet catalytique de l'argilite sur la réduction de Tc(VII) par la pyrite.*

*L'EC / ICP-MS a montré ses potentialités pour la quantification de Tc(VII) mais aussi pour l'étude de la spéciation du technétium dans des matrices environnementales argileuses.*

***Pour la première fois la spéciation directe des radio nucléides anioniques à l'échelle des traces est possible grâce au couplage EC / ICP-MS.***

***Cette méthode peut être utilisée pour d'autres radionucléides dont l'étude de la spéciation est importante essentiellement pour la problématique analytique (séparation d'analogues chimiques par exemple) ou encore pour le stockage des déchets nucléaires (exemple : Se, I).***

## ***CONCLUSION GENERALE***





L'objectif de ce travail consistait à étudier la quantification et la spéciation du technétium dans des échantillons environnementaux. Pour l'atteindre, il nous a fallu développer et mettre au point un système analytique adapté aux études du technétium-99 à l'état de trace. Une fois les protocoles expérimentaux établis, le potentiel de ce système a été évalué dans des eaux synthétiques puis dans une argilite de Bures.

L'électrophorèse capillaire a été sélectionnée parmi les différentes techniques séparatives principalement pour son fort pouvoir de résolution et sa capacité, sous certaines conditions, à ne pas modifier la composition originale de l'échantillon. Du point de vue de la détection, le spectromètre de masse à source plasma a été identifié comme l'instrument présentant les qualités requises essentiellement en raison d'une très basse limite de détection. Le couplage de ces 2 techniques a permis d'associer la discrimination en masse de l'ICP-MS à la discrimination temporelle de l'EC.

Pour réaliser ce couplage, une interface entre l'EC et l'ICP-MS a été développée. Cette interface, reliée à la masse des deux appareils, est composée de deux entrées en liquide de compensation. Le micro-nébuliseur PFA-50 était le plus adapté à ce type de couplage en particulier pour la sensibilité et la stabilité du signal qu'il permet d'obtenir à faible débit. Le passage d'un débit d'environ  $0,1 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  (EC) à  $50 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  (PFA-50) a été assuré au niveau de la première entrée de l'interface par apport d'un liquide de compensation à l'aide d'un pousse-seringue. Cette alimentation a été volontairement sous-dimensionnée afin d'éviter le reflux du liquide de compensation dans le capillaire de séparation. L'ajustement précis en liquide de compensation a été géré par aspiration naturelle provoquée par le nébuliseur au niveau de la seconde entrée de l'interface. Enfin, le contact entre l'échantillon et la masse du circuit électrique s'effectue en sortie du capillaire par l'intermédiaire du liquide de compensation, l'interface jouant le rôle d'électrode de masse. Cette interface assure un fonctionnement stable et reproductible du système analytique couplé.

La faisabilité de la mesure de  $^{99}\text{Tc}$  par le couplage, l'EC avec l'ICP-MS, a été démontrée. La droite de calibration du technétium obtenue par le système EC/ICP-MS avec un nébuliseur PFA-50 a permis de déterminer une limite de détection de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On note cependant une perte en résolution probablement due à un phénomène de diffusion des espèces lors du passage dans l'interface.

Outre la détection et la mesure de  $^{99}\text{Tc}$ , le couplage EC/ICP-MS présente l'énorme avantage de s'affranchir des éléments interférents tels que Mo et Ru. En effet, grâce au temps de migration spécifique à chaque anion, il est possible d'isoler à la  $m/z = 99$  un signal qui est attribuable uniquement à  $^{99}\text{Tc}$ . Les résultats obtenus d'une part par EC-UV et d'autre part par EC/ICP-MS à partir de différents mélanges types ont démontré la conservation du pouvoir séparatif de l'EC et le gain en limite de détection par le système couplé. Le système couplé a permis l'étude de la spéciation de Tc(VII) sur des sols argileux en conditions réductrices (ajout de sulfures de fer et atmosphère inerte). Les résultats obtenus par couplage sur l'argilite de Bures ont mis en évidence la réduction de Tc(VII) en Tc(IV) et l'absorption de Tc(IV) par l'argile. Tc(IV) a également été observé dans les suspensions argileuses.

Cette thèse a démontré le potentiel du couplage EC/ICP-MS pour la quantification et la spéciation du technétium. Quelques améliorations, principalement instrumentales, permettraient d'abaisser encore la limite de détection afin d'atteindre les niveaux environnementaux. Afin d'améliorer les performances du système couplé, il serait intéressant de réduire le facteur de dilution entre l'EC et l'ICP-MS. Ceci implique l'utilisation ou le développement de techniques d'introduction de l'échantillon (nébuliseurs) consommant le moins possible de solution. D'autre part, la composition métallique de l'interface pourrait être modifiée afin de diminuer le signal à  $m/z = 98$ , susceptible d'interférer le signal à  $m/z = 99$ .

Les perspectives à ce travail de thèse sont des applications environnementales comme des mesures en technétium dans des eaux naturelles et notamment de Tchernobyl, l'étude de la spéciation de Tc(VII)/Tc(IV) vis-à-vis de sols oxydants et / ou réducteurs, l'étude de la spéciation pour un mélange *de deux formes de Tc(IV)* :  $\text{TcCl}_6^{2-}$  et  $\text{TcCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$  et l'étude de la spéciation du technétium dans des argiles aux faibles concentrations associée à la caractérisation des phases solides par EXAFS/XANES pour déterminer les échanges entre le fer, l'argile et le technétium. D'autre part, le couplage EC/ICP-MS pourrait être plus largement appliqué à l'étude de la spéciation d'autres éléments.

***REFERENCES***  
***BIBLIOGRAPHIQUES***



- [AAR-97] Aarkrog, A., Chen, Q., Dahlgaard, H., Nielsen, S.P., Trapeznikov, A., Pozolotina, V. *Evidence of Tc-99 in Ural river sediments*. J. Environ. Radioactiv., 37 (2), 201-213 (1997).
- [AGA-99] Agarande, M., Benzoubir, S., Calmet, D. *Performances d'un ICP-MS HR pour la détermination de traces d'actinides dans des matrices de l'environnement*. Journées techniques de la CETAMA, 14-15 Septembre (1999).
- [ALB-92] Albert, M., Demesmay, C., Porthault, M., Rocca, J.L. *Séparation d'espèces arseniées organiques et minérales par chromatographie en phase liquide et électrophorèse capillaire*. Analusis 20, 383-390 (1992).
- [ALB-93] Albert, M., Demesmay, C., Porthault, M., Rocca, J.L. *Séparation d'espèces sélénées organiques et minérales par électrophorèse capillaire*. Analusis 21, 403-407 (1993).
- [APR-83] Aprosi, G., Masson, M. *Bilan des études expérimentales de transferts de technétium à des sédiments et à des espèces marines benthiques et comparaison à des résultats in situ*. Radioprotection, 19, 89-103 (1983).
- [BEA-82] Beasley, T.M., Lorz, H.V., Gonor, J.J. *Biokinetic behaviour of technetium in the red abalone *Haliotis rufescens*: a reassessment*. Health Phys., 43, 501-507 (1982).
- [BIR-97] Bird, G.A., Schwartz, W.J. *Partition coefficients ( $K_d$  values) for Tc in shield lake sediment under oxidizing and reducing conditions*. Wat. Res., 31 (7), 1673-1678 (1997).
- [BLA-82] Blaylock, B.G., Frank, M.L., De Angelis, D.L. *Bioaccumulation of Tc-95m in Fish and Snails*. Health Phys., 42 (3), 257-266 (1982).
- [BLA-86] Blaylock, B.G., Frank, M.L., De Angelis, D.L. *Behaviour of Technetium in freshwater environments*. In: Desmet, G., Myttenaere, C. *Technetium in the environment*. Elsevier Applied Science Publishers, London, New-York, 79-80 (1986).
- [BNF-91] BNFL 1982-1991, *BNFL Annual Reports on radioactive discharges and monitoring of the Environment*, British Nuclear Fuels Limited, Risley, UK, (1982-1991).

- [BOY-78] Boyd, G.E. *Osmotic and activity coefficients of aqueous HTcO<sub>4</sub> and HReO<sub>4</sub> solutions at 25°C.* J. Solution Chem. 7, 229-238 (1978).
- [BRA-75] Bratu, C., Bratu, Gh., Galateanu, I., Roman, M. *Study of lower valence states of technetium.* J. Radioanal. Chem. 26, 5-16 (1975).
- [BRO-98] Brown, J., Kolstad, A.K., Lind, B., Rudjord, A.L., Strand, P. *Technetium-99 contamination in the North Sea and Norwegian Coastal areas 1996 and 1997,* StralevernRapport 1998:3.
- [BUR-97] Burnett, K.B., Jobe, D.J. *Solubility and dissolution rate measurements for TcO<sub>2</sub>(cr) in the absence and presence of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>: final report.* Technical Report RC-1646, COG-96-238-I, Atomic Energy of Canada, Ltd., Whiteshell Laboratories, Pinawa, Manitoba R0E 1L0, Canada, 30 p (1997).
- [BUS-64] Busey, R.H., Keller, O.L.Jr. *Structure of the aqueous pertechnetate ion by Raman and infrared spectroscopy. Raman and infrared spectra of crystalline KTcO<sub>4</sub>, KReO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, and Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O.* J. Chem. Phys. 41, 215-225 (1964).
- [BUS-97] Busby, R. *The behaviour of technetium in the Irish sea.* PhD Thesis, University of Glasgow, 156 p. (1997).
- [CAT-86] Cataldo, D.A., Garland, T.R., Wildung, R.E. *Plant root absorption and metabolic fate of technetium in plants.* In: Desmet, G., Myttenaere, C. *Technetium in the environment.* Elsevier Applied Science Publishers, London, New-York, 265-280 (1986).
- [CEA-03] Clefs CEA, *Caractéristiques physiques et toxicologiques de radionucléides significatifs.* numéro 48, p.109-110 (2003).
- [CON-96] Conradi, S., Vogt, C., Wittrisch, H., Knobloch, G., Werner, G. J. *Chromatogr.* 103 A 745 (1996).
- [COU-83] Coughtrey, P.J., Jackson, D., Thorne, M.C. *Technetium.* In: *Radionuclides Distribution and transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems.* Balkema AA, Rotterdam, Boston, vol. 3, 210-227 (1983).
- [DAH-95] Dahlgaard, H., Chen, Q., Hermann, J., Nies, H., Ibbet, R.D., Kershaw, P.J. *On the background level of <sup>99</sup>Tc, <sup>90</sup>Sr and <sup>137</sup>Cs in the North Atlantic.* J. Marine Syst., 6, 571-578 (1995).
- [DAH-97] Dahlgaard, H., Bergan, T.D.S., Christensen, G.C. *Technetium-99 and caesium-137 time series at the Norwegian coast monitored by brown algae*

- Fucus vesiculosus*. In: Germain, P., Guary, J.C., Guéguéniat, P., Métivier, H. *Radionuclides in the Oceans – RADOX 96-97*. Cherbourg-Octeville (Fr), 7-11 Oct. 1996. Radioprotection – Colloques, 32, 353-358 (1997).
- [DEL-03] Delorme, A. Le couplage électrophorèse capillaire spectromètre de masse à source plasma en tant qu'instrument de spéciation des actinides à l'état de traces. Rapport CEA-R-6052, thèse université Orsay (2003).
- [DEN-03] Deneux-Mustin, S., Roussel-Debet, S., Mustin, C., Henner, P., Munier-Lamy, C., Colle, C., Berthelin, J., Garnier-Laplace, J., Leyval, C. *Technétium*. In: Tec&Doc. *Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces: influence des micro-organismes du sol*. Lavoisier, Paris, 233-240 (2003).
- [DEU-83] Deutsch, E., Libson, K., Jurisson, S. and Lindoy, L.F. *Technetium chemistry and technetium radiopharmaceuticals*. in: *Progress in Inorganic Chemistry* (Lippard, S.J., ed.), New York: Interscience Publication Vol 30, 75-139 (1983).
- [DIO-91] Dionex. *Determination of inorganic anions using capillary zone electrophoresis*. Note d'application 68, 1/91 (1991).
- [DUR-94] Durand, J.P., Milcent, M.C., Goudard, F., Paquet, F., Germain, P., Nafissi, T. *Chemical behaviour of three radionuclides (cesium, americium and technetium) and their uptake at the cytosolic level in aquatic organisms*. *Biochem. Mol. Biol. Int.*, 33, 521-534 (1994).
- [ECH-97] Echevarria, G., Vong, P.C., Leclerc-Cessac, E., Morel, J.L. *Bioavailability of technetium-99 as affected by plant species and growth, application form, and soil incubation*. *J. Environ. Qual.*, 26, 947-956 (1997).
- [ECH-98] Echevarria, G., Vong, P.C., Morel, J.L. *Effect of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on the fate of <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> in the soil-plant system*. *J. Environ. Radioactiv.*, 38, 163-171 (1998).
- [EMS-91] Emsley, J. *The Elements*. 2<sup>nd</sup> ed., Clarendon Press, Oxford, 120-121, 130-131, 220-221 (1991).
- [FIS-00] Fiskum, S. K., Riley, R.G., Thompson, C. J. *Preconcentration and analysis of strontium-90 and technetium-99 from Hanford groundwater using solid phase extraction*, *J. Radioanal. and Nucl. Chem.*, Vol. 245, No. 2, 261-272 (2000).
- [FOU-03] Fourest, B., Maslennikov, A., David, F., Masson, M. *Determination of Mo(VI), Ru(III), Re(VII) and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in the solutions of nuclear fuel cycle by*

- capillary electrophoresis*. Radiochim. Acta 91, 479-485 (2003).
- [FOW-81] Fowler, S.W., Benayoun, G., Parsi, P., Essa, M.W.A., Schulte, E.H. *Experimental studies on the bioavailability of technetium in selected marine organisms*. In: *Impacts of Radionuclide Releases into the Marine Environment*. International Atomic Energy Agency, Vienne, IAEA STI/PUB/565, 319-339 (1981).
- [GAR-93] Garnham, G.W., Codd, G.A., Gadd, G.M. *Accumulation of technetium by cyanobacteria*. J. App. Phycol., 5, 307-315 (1993).
- [GAS-78] Gast, R.G., Landa, E.R., Thorvig, L.H., Grigal, D.F., Balogh, J.C. *Behavior of technetium-99 in soils and plants*. Final report April 1974 – December 1978, Dept. of Soil Science, Minnesota Univ., St Paul, USA (1978).
- [GAU-86] Gauthron, M. *Introduction au Génie Nucléaire – I/ Neutronique des Matériaux*. INSTN, CEA Saclay (1986).
- [GER-88] German, K.E., Kryuchkov, S.V., Belyaeva, L.I. and Spitsyn, V.I. *Ion association in tetraalkylammonium pertechnetate solutions*. J. Radioanal. Nucl. Chem. 121, 515-521 (1988).
- [GOR-69] Gorski, B., Koch, H. *Zur Chemie des Technetium in wäßriger Lösung – I Über den Zustand des vierwertigen Technetium in wäßriger Lösung*. J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 3565-3571 (1969).
- [GOU-91] Goudard, E., Durand, J.P., Pieri, J., Masson, M., George, S. *Subcellular localisation and identification of <sup>95m</sup>Tc and <sup>241</sup>Am binding ligands in the hepatopancreas of the lobster Homarus gammarus*. Mar.Biol., 108, 411-417 (1991).
- [GU-91] Gu, B.S., Schulz, R.K. *Anion retention in soil: a review. Application to reduce migration of buried technetium and iodine*. Office of Nuclear Regulatory Research, US Nuclear Regulatory Commission, Rapport NUREG-CR5464 (1991).
- [GUE-73a] Guennec, J.Y. *Contribution à l'étude du comportement du technétium tétravalent à l'échelle des indicateurs en milieu aqueux*. Thèse Docteur Ingénieur, Université de Paris XI, France, 97 p (1973).
- [GUE-73b] Guennec, J.Y., Guillaumont, R. *Comportement du Tc(IV) à l'échelle des indicateurs en milieu non complexant*. Radiochem. Radioanal. Letters 1, 13, 33-38 (1973).



- [HAG-93] Hageman, R. *Les réacteurs naturels d'Oklo – réaction nucléaire spontanée et enfouissements naturels*. R.G.N., 2, 122-126 (1993).
- [HAR-92] Hargadon, K., MacCord B. *Explosive residue analysis by capillary electrophoresis and ion chromatography*. J. Chromatogr. 602, 241-247 (1992).
- [HAR-93] Harrold, M., Wojtusik, M., Riviello, J., Henson, P. *Parameters influencing the separation and determination of anions by capillary electrophoresis*. J. Chromatogr. 640, 463-471 (1993).
- [HAT-00] Hattink, J. *Accumulation of Technetium in Duckweed*. PhD thesis, University of Delft, The Netherlands (2000).
- [HAT-01] Hattink, J., Wolterbeek, H.Th. *Accumulation of <sup>99</sup>Tc in duckweed Lemma minor L. as a function of growth rate and <sup>99</sup>Tc concentration*, J. of Env. Radioactivity, Vol. 57, issue 2, 117-138 (2001).
- [HEN-88] Henrot, J. *Behavior of technetium in soil: sorption-desorption processes*. PhD thesis, University of Tennessee, Knoxville, USA (1988).
- [HEN-89] Henrot, J. *Bioaccumulation and chemical modification of Tc by soil bacteria*. Health Phys., 57, 239-245 (1989).
- [HOL-86] Holm, E., Rioseco, J., Mattsson, S. *Technetium-99 in the Baltic sea*. In: Desmet, G., Myttenaere, C. *Technetium in the environment*. Elsevier Applied Science Publishers, London, New-York, 61-68 (1986).
- [HOL-93] Holm, E. *Radioanalytical studies of Tc in the environment : progress and problems*. Radiochim. Acta 63, 57-62 (1993).
- [HOR-95] Horwitz, E.P., Dietz, M.L., Chiarizia, R., Diamond, H. *Separation and Preconcentration of Actinides by Extraction Chromatography using a Supported Liquid Anion Exchanger: Application to the Characterization of High-Level Nuclear Waste Solutions*. Anal. Chem. Acta, 310, 63-78 (1995).
- [IAEA-94] *Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in temperate environments*. International Atomic Energy Agency, Vienne, IAEA Technical reports Series N° 364 (1994).
- [IAN-81] Ianovici, E., Kosinski, M., Lerch, P., Maddock, A.G. *The aquation of hexachlorotechnetate (IV)*. J. Radioanal. Chem. 64, 315-326 (1981).
- [IRSN-00] Rapport IRSN Nord-Cotentin, 2- *Usine de retraitement de la Hague* (2000).
- [IUPAC-98] Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances report for the

- International Union of Pure and Applied Chemistry, *Isotopic Compositions of the Elements 1989*. Pure and Applied Chemistry, 70, 217 (1998).
- [JAN-99] Jankowsky, R., Friebe, M., Noll, B., Johannsen, B. *Determination of dissociation constants of <sup>99m</sup>Tcchnetium radiopharmaceuticals by capillary electrophoresis*. Journal of Chromatography A, 833, 83-96 (1999).
- [KAN-69] Kanchiku, Y. *Separation and identification of chlorocomplexes of technetium (IV) formed in hydrochloric acid solutions*. Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 2831-2835 (1969).
- [KAN-99] Kaniansky, D., Masar, M., Marak, J., Bodor, R. *Capillary electrophoresis of inorganic anions*. J. Chromatography A 834, 133. (1999).
- [KAP-98] Kaplan, D.I., Serne, R.J. *Pertechnetate exclusion from sediments*. Radiochim. Acta, 81, 117-124 (1998).
- [KAW-76] Kawashima, M., Koyama, M., Fujinaga, T. *Aquation of hexahalogenotechnetium (IV)*. J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 819-822 (1976).
- [KAW-93] Kawasaki, M., Omori, T., Hasegawa, K. *Adsorption of pertechnetate on an anion exchange resin*. Radiochim. Acta 63, 53-56 (1993).
- [KEI-03] Keith-Roach, M.J., Morris, J., Dahlgard, H. *An investigation into technetium binding in sediments*. Mar. Chem., 81, 149-162 (2003).
- [KEI-04] Keith-Roach, M.J., Roos, P. *Redox-dependent behaviour of technetium-99 entering a permanently stratified anoxic fjord (Framvaren fjord, Norway)*. Estuar Coast Shelf S., 60 (1), 151-161 (2004).
- [KEL-63] Keller, C., Kanellakopoulos, B. *Darstellung und Untersuchung einiger Pertechnetate des Typs Me(I)TcO<sub>4</sub>*. Radiochim. Acta 1, 107-108 (1963).
- [KER-04] Kershaw, J.P., Heldal, H.I., Mork, K.A., Rudjord, A.L. *Variability in the supply, distribution and transport of the transient tracer <sup>99</sup>Tc in the NE Atlantic*. J. Marine Syst., 44, 55-81 (2004).
- [KER-99] Kershaw, P.J., McCubbin, D., Leonard, K.S. *Continuing contamination of north Atlantic and Arctic waters by Sellafield radionuclides*. Sci. Tot. Environ., 237/238, 119-132 (1999).
- [KOH-00] Kohlickova, M., Jedinakova-Krizova, V. *The study of various rhenium compounds by capillary electrophoresis*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 246, No.3, 549-556 (2000).
- [KOU-03] Koudelkova, M., Jedinakova-Krizova, V. *Capillary electrophoretic and thin-*

- layer chromatographic characterization of rhenium complexation with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid.* Journal of Chromatography A, 990, 317-323 (2003).
- [KOY-68] Koyama, M., Kanchiku, Y., Fujinaga, T. *Photochemical behavior of the hexachlorotechnetate (IV) ion.* Coord. Chem. Rev. 3, 285-291 (1968).
- [KRI-96] Krijger, G.C., Claessens, H.A., Wolterbeek, H.Th. *On the separation of  $^{99m}\text{TcO}_4^-$ ,  $^{99m}\text{Tc-DTPA}$  and  $^{99m}\text{Tc-citrate}$  as marker species for the determination of Tc chemical forms in plant material using capillary electrophoresis.* Chemical. Speciation and Bioavailability. 8(1/2), 29-35 (1996).
- [KRI-99] Krijger, G.C., Harms, A.V., Leen, R., Verburg, T.G., Wolterbeek, B. *Chemical forms of technetium in tomato plants;  $\text{TcO}_4^-$ , Tc-cysteine, Tc-glutathione and Tc-proteins.* Environ. Exp. Bot., 42, 69-81 (1999).
- [KRU-02] Krupka, K.M., Serne, R.J. *Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in Vadose Sediments.* Pacific Northwest National Laboratory, US Department of Energy, Rapport PNNL-14126, 59-71 (2002).
- [LAN-77] Landa, E.R., Thorvig, L.H., Gast, L.H. *Effect of selective dissolution, electrolytes, aeration and sterilization on technetium-99 sorption by soils.* J. environ. Qual., 6, 181-187 (1977).
- [LAN-92] Landesman, C. *Extraction du molybdène à partir de solutions aqueuses acides par le di-N-butyl 2,2 N-hydroxyhexanamide (Acide Tri-n-Butylacétohydroxamique).* Rapport CEA-R-5578 (1992).
- [LAV-70] Lavrukhina, A.K., Pozdnyakov, A.A. *Analytical chemistry of technetium, promethium, astatine and francium.* Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, London, 1-102 (1970).
- [LEF-63] Lefort, M. *Oxydoréduction du couple  $\text{TcO}_2\text{-TcO}_4^-$  en solutions diluées sous l'effet du rayonnement gamma.* Bull. Soc. Chim. Fr. 882-884 (1963).
- [LIE-83] Lieser, K.H., Singh, R.N. *Numerical equations for the extraction of Tc(VII) by tri-n-butyl-phosphate (TBP).* Radiocim. Acta 32, 203-206 (1983).
- [LIE-87] Lieser, K.H., Bauscher, C. *Technetium in the hydrosphere and in the geosphere.* Radiochim. Acta, 42, 205-213 (1987).
- [LIE-87] Lieser, K.H., Bauscher, Ch., Nakashima, T. *Dissolution of  $\text{TcO}_2$  in aqueous*

- solutions under various conditions. Radiochim. Acta 42,191-200 (1987).*
- [LIE-93] Lieser, K.H. *Technetium in the nuclear fuel cycle, in medicine and in the environment. Radiochim. Acta 63, 5-8 (1993).*
- [LIN-03] Lindahl, P., Ellmark, C., Gäfvert, T., Mattsson, S., Roos, P., Holm, E., Erlandsson, B. *Long-term study of <sup>99</sup>Tc in the marine environment on the Swedish west coast. J. Environ. Radioact., 67, 145-156 (2003).*
- [LIU-05] Liu, X., Poineau, F., Fattahi, M., Grambow, B. , Vichot, L. *Speciation of Tc(IV) in chloride solutions by capillary electrophoresis. Radiochim. Acta 93, 305-309 (2005).*
- [LIU-99] Liu, W., Lee, H.K. *Chemical modification of analytes in speciation analysis by capillary electrophoresis, liquid chromatography and gas chromatography. J. Chromatography A 834, 45 (1999).*
- [LLO-00] Lloyd, J.R., Solé, V.A., Van Praagh, C.V.G., Luley, D.R. *Direct and Fe(II)-mediated reduction of technetium by Fe(III)-reducing bacteria. Appl. Environ. Microbiol., 66, 3743-3749 (2000).*
- [LLO-97] Lloyd, J.R., Cole, J.A., Macaskie, L.E. *Reduction and removal of heptavalent technetium from solution by Escherichia coli. J. Bacteriol., 179 (6), 2014-2021 (1997).*
- [LLO-98] Lloyd, J.R., Nolting, H.F., Solé, V.A., Bosecker, K., Macaskie, L.E. *Technetium reduction and precipitation by sulfate-reducing bacteria. Geomicrobiol. J., 15, 45-58 (1998).*
- [LUN-02] Lund/LBNL, Nuclear Data Search, Ekström, L.P., Firestone, R.B. *WWW Table of Radioactive Isotopes, database version 2/28/99,URL <http://ie.lbl.gov/toi/index.asp> (2002).*
- [MAS-02] Mas, J.L., Garcia-Leon, M., Bolivar, J.P. *<sup>99</sup>Tc atom counting by quadrupole ICP-MS. Optimisation of the instrumental response. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 484, 660-667 (2002).*
- [MIL-88] Mills, I., Cvitas, T., Homann, K., Kallay, N., Kuchitsu, K. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry. Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK (1988).*
- [MCC-02] Mc Cubbin, D., Leonard, K.S., Brown, J., Kershaw, P.J., Bonfeld, R.A., Peak, T. *Further studies of the distribution of technetium-99 and caesium-137 in UK and European coastal waters. Cont. Shelf. Res., 22, 1417-1445 (2002).*

- [MOR-04] Morillon, C., Bé, M.M., Chechev, V., Egorov, A. *Table de Radionucléides*. BNM – LNHB-KRI / CEA (2004).
- [MOR-91] Morita, S., Kim, C.K., Takaku, Y., Seki, R., Ikeda, N. *Determination of technetium-99 in environmental samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Appl. Radiat. Isot. 42, 531-534 (1991).
- [MOR-92] Morin, P., Amran, M., Favier, S., Heimbürger, R., Leroy, M. *Separation of arsenic anions by capillary zone electrophoresis with UV detection*. Fresenius J. Anal. Chem. 342, 357-362 (1992).
- [NAK-85] Nakashima, T., Lieser, K.H. *Proton association of pertechnetate, perrhenate, and perchlorate anions*. Radiochim. Acta 38, 203-206 (1985).
- [NIC-93] Nicholson, S., Sanders, T.W., Blaine, L.M. *The determination of <sup>99</sup>Tc in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry*. Sci. Tot. Environ. 130-131, 275-284 (1993).
- [NOD-25] Noddack, W., Tacke, I., Berg, O. Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. 400 (1925).
- [OWU-77] Owunwanne, A., Marinsky, J., Blau, M. *Charge and nature of technetium species produced in the reduction of pertechnetate by stannous ion*. J. Nucl. Med. 18, 1099-1105 (1977).
- [PAC-99] Pacakova, V., Coufal, P., Stulik, K. *Capillary electrophoresis of inorganic cations*. J. Chromatography A 834, 257 (1999).
- [PAD-96] Padarauskas, A., Judzientienė, A. *Comparison of ion pair chromatography and capillary electrophoresis for separation of Cr(VI), Mo(VI) and W(VI) oxoanions*. ISSN 0235-7216. Chemija (Vilnius) 3, 51 (1996).
- [PAS-59] Pascal P. *Chrome, Complexes du Chrome, Molybdène, Tungstène, Hétéropolyacides*, Nouveau traité de Chimie Minérale – tome XIV, Masson et Cie, Paris (1959).
- [PER-37] Perrier, C. and Segrè, E. *Some chemical properties of element 43*. J. Chem. Phys. 5, 712-716 (1937).
- [PER-39] Perrier, C. and Segrè, E. *Some chemical properties of element 43. II*. J. Chem. Phys. 7, 155-156 (1939).
- [RAR-83] Rard, J.A. *Critical review of the chemistry and thermodynamics of technetium and some of its inorganic compounds and aqueous species*. UCRL-53440, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 86 p (1983).

- [RAR-99] Rard, J.A., Rand, M.H., Anderegg, G., Wanner, H. *Chemical thermodynamics of technetium*. Paris: OECD Nuclear Energy Agency, 568 p (1999).
- [ROM-91] Romano, J., Jandik, P., Jones, W., Jackson, P. *Optimization of inorganic capillary electrophoresis for the analysis of anionic solutes in real samples*. J. Chromatogr. 546, 411-421 (1991).
- [RUL-67] Rulfs, C.L., Pacer, R.A., Hirsch, R.F. *Technetium chemistry, oxidation states and species*. J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 681-691 (1967).
- [SAK-97] Sakanoue M. *Historical survey of technetium studies*. Radiochem., 39 (3): 191-197 (1997).
- [SCH-64] Schwochau, K. *Zur Chemie des Technetiums*. Angew. Chem. 76, 9-19 (1964).
- [SCH-73] Schwochau, K., Astheimer, L., Schenk, H.J. *Thiocyanato-komplexe des 4- und 5-wertigen technetiums*. J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 2249-2257 (1973).
- [SCH-83] Schwochau, K. *The present status of technetium chemistry*. Radiochim. Acta 32, 139-152 (1983).
- [SHV-63] Shvedoc, V.P., Kotegov, K.V. *Electromigration method of determining the physicochemical constants of compounds existing in a state of extreme dilution II. Determination of a number of physicochemical quantities of the compounds of Tc and Re*. Sov. Radiochem. 5, 342-345 (1963).
- [SHV-64] Shvedov, V., Kotegov, K. *Chemistry and technology of isotopes*. Khimia Publ., Moscow, p. 76 (in Russian) (1964).
- [SUN-79] Sundrehagen, E. *Polymer formation and hydrolysis of <sup>99</sup>Tc(IV)*. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 30, 739-743 (1979).
- [TAG-93] Tagami, K., Uchida, S. *Separation procedure for the determination of technetium-99 in soil by ICP-MS*. Radiochim. Acta 63, 69-72 (1993).
- [TAG-99] Tagami, K., Uchida, S. *Comparison of the TEVA Spec resin and liquid-liquid extraction methods for the separation of technetium in soil samples*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 239, 643-648 (1999).
- [UCH-00] Uchida, S., Tagami, K., Rühm, R., Steiner, M., Wirth, E. *Separation of Tc-99 in soil and plant samples collected around Chernobyl reactor using a Tc-selective chromatographic resin and determination of the nuclide by ICP-MS*, Applied radiation and Isotopes, 53, 69-73 (2000).
- [UCH-97] Uchida, S., Tagami, K. *Separation and concentration of technetium using a Tc-selective extraction chromatographic resin*. J. Radioanal. Nucl. Chem.,

221, 35-39 (1997).

- [VIC-01] Vichot, L. *Spéciation du technétium en milieu chloro-sulfaté. Contribution à l'étude des effets de la radiolyse  $\gamma$* . Thèse Paris-Sud XI, 58-60 (2001).
- [VIN-74] Vinogradov, I.V., Zaitseva, L.L., Konarev, M.I., Shepel'kov, S.V. *Solubility of alkali metal and ammonium hexachlorotechnetates and hexabromotechnetates*. Russ. J. Inorg. Chem. 19, 1488-1490 (1974).
- [WIG-99] Wigley, F., Warwick, P.E., Croudace, I.W., Caborn, J., Sanchez, A.L. *Optimised method for the routine determination of Technetium-99 in environmental samples by liquid scintillation counting*. Analytica Chimica Acta 380, 73-82 (1999).
- [YOS-96] Yoshihara, K. *Technetium in the environment*. Top Curr. Chem., 176, 17-35 (1996).





## ***ANNEXES***



## ANNEXE I

### **1. La Loi Bataille**

La loi Bataille votée le 30 décembre 1991 prévoit que les recherches concernant les déchets radioactifs soient conduites selon trois axes afin que le Parlement dispose de l'ensemble des données scientifiques nécessaires à une prise de décision.

#### ***Axe 1 : La séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue.***

Il s'agit d'étudier la possibilité de réduire la nocivité de ces déchets, en séparant les éléments les plus toxiques et en les transformant au mieux en éléments stables ou en éléments radioactifs de plus faible activité ou de durée de vie plus courte.

#### ***Axe 2 : Les possibilités de stockage dans les formations géologiques profondes.***

Il s'agit de démontrer l'aptitude géologique des formations géologiques profondes à stocker, dans des conditions de sûreté optimales, les déchets hautement radioactifs et à durée de vie longue. Cette démonstration est menée en s'appuyant sur des résultats expérimentaux obtenus soit dans des laboratoires souterrains (à quelques centaines de mètres) qui permettent d'étudier *in situ* les roches en les qualifiant sur le plan mécanique, chimique, hydrogéologique et thermique, soit dans des laboratoires de recherche (par exemple SUBATECH) qui reproduisent des conditions similaires au site de stockage pressenti.

#### ***Axe 3 : L'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface.***

Contrairement au stockage, l'entreposage est une solution provisoire, offrant une solution pour placer les déchets en sécurité dans l'attente de progrès scientifiques majeurs.

## 2. Stockage souterrain des déchets radioactifs

L'ANDRA dans le cadre du stockage des déchets nucléaires en profondeur (Axe 2 de la Loi Bataille) a lancé des études sur la rétention de Tc dans les sols et notamment sur sa sorption dans des argiles.

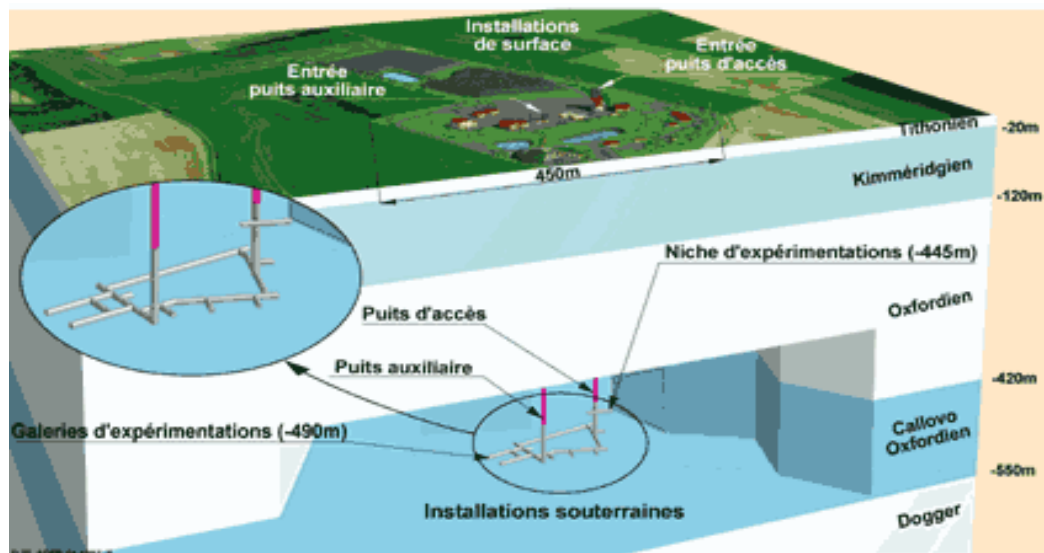
Le stockage en couche géologique profonde est une option de gestion des déchets qui vise à isoler ces derniers de tout contact avec l'homme et l'environnement sur de longues durées (100 ans et plus). Les recherches visent à évaluer la faisabilité du confinement des déchets dans un milieu géologique stable depuis des dizaines de millions d'années.

Les principales étapes des recherches menées en France ont été les suivantes :

- de 1994 à 1996, de nombreux travaux de reconnaissance géologique ont été réalisés sur quatre sites. Les décisions gouvernementales de décembre 1998 ont retenu le site de Bure pour y implanter un laboratoire souterrain de recherche en milieu argileux ;
- les recherches supposent une connaissance fine de la nature et des quantités de déchets ;
- sur le site de Bure, des données importantes ont été acquises, en 1999 et 2000, avant les travaux de forage des puits du laboratoire, par géophysique sismique et forages ;
- un volet important des travaux concerne les études sur les architectures de stockage ;
- trois dossiers de synthèse ont été produits en 2001, 2002 et 2005, rassemblant les connaissances et présentant les méthodes de l'ANDRA, respectivement pour l'argile et le granite.

Concernant le milieu géologique du site Meuse/Haute-Marne, les travaux engagés, à partir de la surface depuis 1994, lors de la campagne de géophysique de 2000 et dans les puits d'accès du laboratoire depuis 2000, ont fourni de nombreuses données. Des échantillons ont été prélevés (plus d'un kilomètre de carottes de la couche d'argile), et analysés en laboratoires de surface, pour caractériser l'argile et élaborer les modèles représentatifs de son comportement. La couche étudiée du Callovo-Oxfordien (Figure AI-1), située à une profondeur moyenne de 450 m, est homogène, n'a quasiment pas évolué depuis 150 millions d'années, et présente une épaisseur d'environ 140 mètres. Elle contient très peu d'eau, qui, de plus, circule très peu. Les formations encadrant la couche sont également très peu aquifères. Les caractéristiques géochimiques du Callovo-Oxfordien suggèrent aussi des propriétés favorables de rétention

des radionucléides. Du point de vue mécanique, la construction d'ouvrages souterrains est possible. Le site se situe en zone stable du point de vue sismique et tectonique. Enfin, une première modélisation d'ensemble du milieu, notamment du schéma de circulation des eaux a été élaborée.



**Figure AI-1.** Vue schématique du site du laboratoire de stockage de l'Est de la France [AND-03]



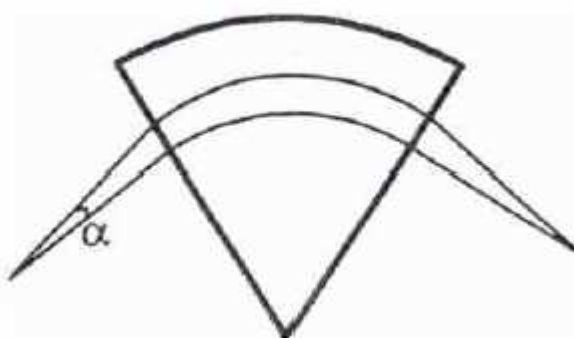
## ANNEXE II

### Système de double focalisation d'un ICP-MS à secteur magnétique

La double focalisation est obtenue en associant un secteur magnétique et un secteur électrostatique. Deux types de configuration existent. Traditionnellement, par héritage de la spectrométrie de masse organique, un secteur électrostatique à  $90^\circ$  est placé en amont d'un secteur magnétique à  $60^\circ$ . Cette configuration est plus connue sous le nom de Nier Johnson. Dans la configuration opposée, Nier Johnson inverse, le champ magnétique est placé avant le champ électrostatique.

#### I- Focalisation en direction

Un ion, entrant dans le champ magnétique selon une trajectoire perpendiculaire au bord du champ, y décrit une trajectoire circulaire (en effet, si la force centrifuge équilibre la force magnétique, on a  $m\mathbf{v} = q\mathbf{B}\mathbf{r}$ ). Un ion, entrant selon une trajectoire qui fait un angle  $\alpha$  avec la précédente, décrit une trajectoire circulaire de même rayon et donc émerge du secteur en convergeant vers le précédent (figure AII-1). Une géométrie bien choisie du champ magnétique (champ en secteur) produit donc une focalisation en direction du faisceau entrant.



**Figure AII-1. Focalisation en direction dans un secteur magnétique.**

Un ion, entrant dans le champ électrique (figure AII-2) selon une trajectoire perpendiculaire au bord du champ, décrit dans le secteur une trajectoire circulaire ( $m\mathbf{v}^2 = q\mathbf{E}\mathbf{r}$ ). Un ion, entrant selon une trajectoire plus inclinée, séjournera plus longtemps

dans le champ et sortira donc en convergeant sur le précédent. Une géométrie bien choisie (secteur électrique) produit une focalisation en direction.

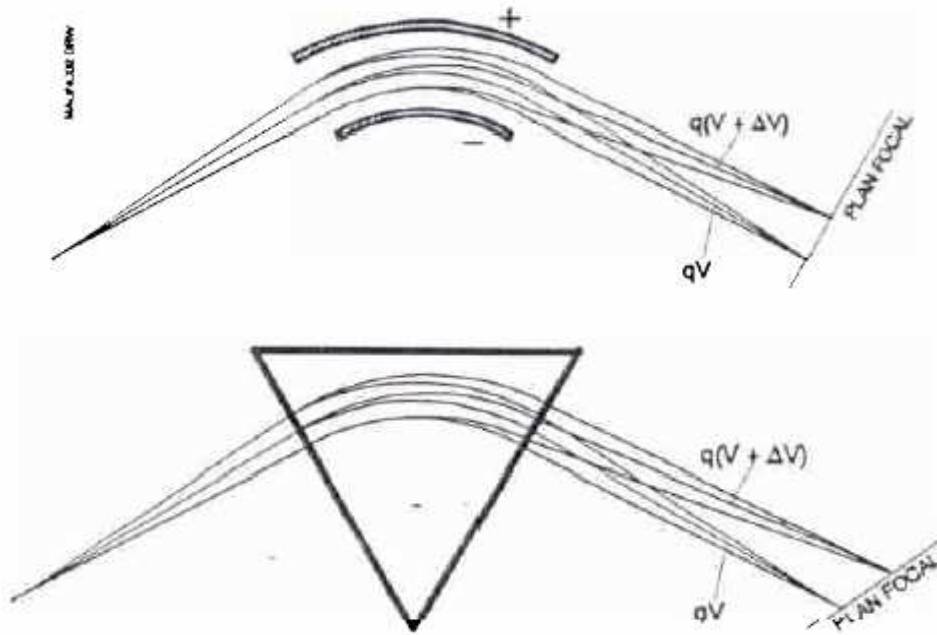


**Figure AII-2. Focalisation en direction dans un secteur électrique.**

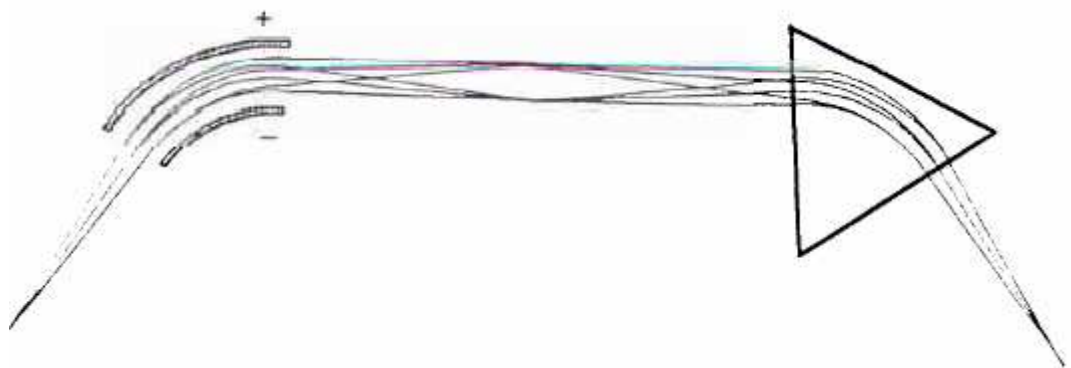
## **II- Focalisation en énergie**

Comme nous pouvons le voir sur la figure AII-3, les secteurs électriques et magnétiques produisent une dispersion en énergie tout en focalisant en direction. Si deux secteurs ayant la même dispersion en énergie sont associés comme indiqué sur la figure AII-4, la dispersion en énergie du premier sera corrigée par la convergence du second. C'est le principe des appareils à double focalisation.





**Figure AII-3.** Dispersion en énergie, en haut dans le secteur électrique et en bas dans le secteur magnétique.



**Figure AII-4.** Combinaison des deux secteurs, électrique et magnétique, de manière à obtenir la double focalisation.

