Sujet de thèse 2014:

Développement des couplages chromatographie liquide et isotachophorèse avec un spectromètre de masse à source plasma et multicollection

Les données expérimentales sur des échantillons irradiés dans des réacteurs actuels ou futurs sont majeures pour la validation des codes de calculs neutroniques [1] ou l'accès à des données nucléaires de base (sections efficaces, rendement de fission…) [2]. Dans ce cadre, le Laboratoire de développement Analytique Nucléaire Isotopique et Elémentaire (LANIE) du CEA Saclay est chargé de la réalisation des protocoles de purifications chimiques et de mesures élémentaires et isotopiques de haute précision par spectrométrie de masse dans des combustibles ou des cibles (échantillons d'isotopes séparés) après irradiation. Dans le cas d'un combustible irradié par exemple : après séparation de la matrice U/Pu sur résines échangeuses d'ions, la fraction contenant les produits de fission (PF) et actinides mineurs, est séparées traditionnellement par chromatographie liquide haute performance (HPLC) afin de collecter post colonne chaque élément individuellement. Ces différentes fractions sont ensuite analysées par spectrométrie de masse à source plasma et multicollection (ICPMS MC) et/ou spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS) [3,4]. Les protocoles analytiques mis en place permettent d'obtenir des justesses et des fidélités de quelques pour mille sur la mesure de rapports isotopiques.

Depuis plusieurs années le laboratoire mène des développements analytiques innovants ayant pour objectif principal de minimiser les quantités d'échantillons et les durées requises pour la réalisation de procédures analytiques dans une double optique de limitation des impacts :

- Sanitaire, en réduisant l'exposition du personnel aux échantillons actifs
- Environnementale, en luttant contre la production de déchets solides et liquides issus des purifications, ainsi que les coûts associés (procédures d'analyses, transports, infrastructures etc…).

Ces développements portent conjointement sur la miniaturisation des techniques séparatives [5] et sur la mise en place de couplages directs entre techniques séparatives et spectrométrie de masse [6].
L'objectif de ce travail de thèse consistera à développer et à comparer les performances de deux modes de séparation chimique couplés en ligne à un spectromètre de masse à source plasma multicollecteur de dernière génération (ICP-MS-MC, Neptune Plus) : le couplage HPLC-ICPMS-MC et le couplage d'un microsystème séparatif basé sur l'isotachophorèse (ITP) avec un ICPMS-MC.
Les études préliminaires de faisabilité de ces approches analytiques de pointe ont été démontrées [6,7] et permettent d'envisager à terme des gains très significatifs en terme de quantités d'échantillons requises (de 1 à 3 ordres de grandeur), de temps de manipulation (quelques mois à quelques semaines pour une analyse complète d'un combustible), de production de déchets et d'exposition du personnel, tout en maintenant ou en réduisant les incertitudes analytiques associées.
Il s'agira ainsi, à partir de l'expérience préalablement acquise au laboratoire, de développer ces nouvelles approches dans le cadre de l'analyse d'échantillons de combustible et de cibles. Les développements porteront sur la séparation chimique et l'analyse élémentaire et isotopique en ligne des principaux actinides (U, Pu, Am, Cm) et produits de fission (Nd, Cs, Eu, Gd, Sm, Ce, Sr). La première partie de ce travail portera sur la mise en place des séparations des éléments d'intérêts par les deux techniques envisagées. Pour la séparation des actinides et des lanthanides par HPLC différents stratégies séparatives sont possibles et il sera nécessaire de déterminer celles qui seront le mieux adaptées pour la problématique. Dans le cas des séparations par électrophorèse capillaire le laboratoire

ayant déjà mis au point un microsystème dédié à la séparation des lanthanides [7], l'étude portera essentiellement sur l'intégration de la séparation amont de la matrice U-Pu issue des combustibles irradiés de façon à obtenir l'analyse isotopique en ligne de l'ensemble des éléments d'intérêts dans le combustible. La seconde partie de ce travail portera sur le couplage des deux techniques avec un ICPMS MC en optimisant les paramètres instrumentaux susceptibles de jouer sur la stabilité, la sensibilité, les effets de mémoires. La difficulté en termes de mesures isotopiques repose sur l'acquisition de signaux transitoires en raison de la nature même de ces signaux et des faibles quantités mises en jeu. La durée du signal transitoire sera un paramètre majeur à optimiser pour être en mesure d'atteindre les meilleures justesses et fidélités sur la mesure de rapports isotopiques. Enfin, ces développements analytiques pourront être étendus à l'étude de la séparation d'autres éléments présents dans les combustibles ou les cibles et notamment les éléments Mo, Ru, Rh, Ag ou Pd.
La finalité de ce projet consistera à substituer les méthodes développées aux approches par étapes successives en chromatographie liquide traditionnellement employées dans le cadre de l'analyse de combustibles irradiés.

Référence :

[1] Leconte, P., Vidal, J-F., Bernard, D., Santamarina, Eschbach, A. R., Hudelot, J-P., *Annals of Nuclear Energy*, 2009, **36**, 362-367.
[2] Tommasi, J., Nogurere, G., *Nuclear Science and Engineering*, 2008, **160**, 232-241.
[3] Chartier, F., Aubert, M., Pilier, M., *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1999, **364**, 320-327.
[4] Isnard, H., Brennetot, R., Caussignac, Caussignac, N., Chartier, F., *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, **246**, 66-73.
[5] Vio, L. Développement d'une plateforme analytique jetable basée sur l'isotachophorèse pour la séparation et la caractérisation isotopique des lanthanides, 2010, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1.
[6] M. Bourgeois, H. Isnard, A. Gourgiotis, G. Stadelmann, C. Gautier, S. Mialle, A. Nonell and F. Chartier, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, **26**, 1660-1666.
[7] Vio, L., Crétier, G., Chartier, F., Geerstsen, V., Gourgiotis, A., Isnard, H., Rocca, J.L., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, **27**, pp. 850-856.

Domaine de recherche : Chimie analytique / Chimie et Nanosciences

Laboratoire d'accueil :
Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives de Saclay - Direction de l'Energie Nucléaire
Département de Physico-Chimie - Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces
Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Elémentaire (LANIE)

Responsables :
Hélène ISNARD- Tel : 01.69.08.80.79 – helene.isnard@cea.fr
Laurent VIO- Tel : 01 69 08 35 98 – laurent.vio@cea.fr
Directeur de thèse: Frédéric CHARTIER- Tel. 01.69.08.77.36 – frederic.chartier@cea.fr

Conditions :
Début de contrat: Octobre 2014
Rémunération : environ 1550 € net/mois