Sujet de thèse 2013

Développement d'un microsystème séparatif basé sur l'isotachophorèse couplé à un spectromètre de masse à source plasma et multicollection

La validation des codes de calcul neutronique nécessaires au fonctionnement des réacteurs nucléaires nécessite des mesures isotopiques et élémentaires de haute précision des éléments présents dans les combustibles après irradiation[1]. Pour ce faire les éléments, produits de fission (PF) et actinides mineurs, sont séparés traditionnellement par chromatographie liquide haute performance (HPLC) après séparation de la matrice U/Pu sur résines échangeuses d'ions. Les différentes fractions séparées sont ensuite analysées par spectromètre de masse à source plasma et multicollection (ICPMS MC) et/ou spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS)[2-3].

Le développement des systèmes miniaturisés de type lab-on-chip, qui existent maintenant depuis plusieurs années, permet de répondre aux besoins d'analyses rapides et sensibles et présente l'avantage de la diminution d'échelle : consommation de faibles volumes d'échantillons, diminution des volumes d'effluents et diminution des contraintes de manipulation d'échantillons radioactifs pour le personnel. Le Laboratoire de développement Analytique Nucléaire Isotopique et Elémentaire (LANIE) du CEA Saclay mène depuis plusieurs années des études en collaboration avec le Laboratoire des Sciences Analytiques de Lyon et l'Institut des Nanotechnologies de Lyon sur le développement des techniques d'électro-séparation en microsystème pour l'analyse d'échantillons de combustible nucléaire. Ces études ont permis de concevoir et réaliser un microsystème séparatif basé sur l'isotachophorèse (ITP), technique de séparation adaptée aux échantillons de combustible, permettant la séparation des lanthanides avec des volumes d'échantillon inférieurs au µL[4-5]. La potentialité du couplage avec un ICPMC MC pour des analyses isotopiques et élémentaires par dilution isotopique a également été démontrée[6]. Cependant de nombreux verrous restent encore à lever sur la compréhension des phénomènes régissant la séparation par ITP en liaison avec l'analyse en ligne des isotopes par ICPMS MC sur les signaux transitoires générés par l'ITP.

Le sujet de thèse consiste ainsi à concevoir et développer un microsystème permettant la séparation des PF et actinides mineurs par ITP et à étudier le couplage avec un spectromètre de masse à source plasma multi-collecteur (ICPMS MC) de façon à maitriser les analyses isotopiques et élémentaires sur ces éléments.

Il s'agira ainsi, à partir de l'expérience préalablement acquise, de concevoir, dimensionner et fabriquer un microsystème séparatif permettant dans un premier temps de séparer les lanthanides, le césium et les actinides mineurs par ITP en présence de l'ensemble des éléments d'un échantillon de combustible. Dans un deuxième temps, ce microsystème devra intégrer la séparation amont de la matrice U/Pu des combustibles irradiés de façon à obtenir l'analyse isotopique en ligne de l'ensemble des éléments d'intérêt dans le combustible. Cette première partie de la thèse comprendra également l'étude des paramètres physico-chimiques des séparations afin de comprendre le rôle et l'importance relative des phénomènes se produisant dans le microsystème et jouant sur la mobilité électrophorétique des éléments.

La deuxième partie de l'étude portera sur la gestion des signaux pour des analyses isotopiques en ligne. Il s'agira d'étudier les conditions d'acquisition de signaux transitoires par ICPMS MC en raison des faibles quantités injectées et du dispositif en ligne mis en place. En

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay – F 91191 Gif-sur-Yvette Cedex

DEN/DANS/DPC/SEARS/LANIE - Bât. 391 - PC 33
Tél : +33 (0) 1 69 08 26 59 thomas.vercouter@cea.fr
Secrétariat : +33 (0) 1 69 08 79 09 - Fax : + 33 (0) 1 69 08 94 75

Direction de l'énergie nucléaire
Direction déléguée aux activités nucléaires de Saclay
Département de physico-chimie
Service d'études analytiques et de réactivité des surfaces
Laboratoire de développement analytique nucléaire, isotopique et élémentaire

Etablissement public à caractère industriel et commercial R.C.S. PARIS B 775 685 019

particulier, il sera nécessaire de modéliser ces signaux transitoires de façon à définir les zones d'intégration permettant des analyses isotopiques justes et précises en fonction des caractéristiques des séparations et du système d'acquisition. Il sera également nécessaire d'étudier et de comprendre l'influence et l'importance du fractionnement isotopique lié à la technique séparative.
L'objectif final de la thèse sera ainsi de disposer d'un microsystème permettant la séparation de l'ensemble des PF et actinides couplé à l'ICPMS MC pour permettre des analyses isotopiques et élémentaires en ligne de ces éléments dans des échantillons de combustible nucléaire.

1 Leconte, P., Vidal, J-F., Bernard, D., Santamarina, Eschbach, A. R., Hudelot, J-P., *Annals of Nuclear Energy*, 2009, **36**, 362-367.
2 Chartier, F., Aubert, M., Pilier, M., *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1999, **364**, 320-327.
3 Isnard, H., Brennetot, R., Caussignac, Caussignac, N., Chartier, F., *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, **246**, 66-73.
4 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.
5 Vio, L., Crétier, G., Chartier, F., Geerstsen, V., Gourgiotis, A., Isnard, H., Rocca, J.L., *Talanta*, 2012, **99**, pp. 586-593.
6 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.

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)

Responsable :

Hélène ISNARD- Tel : 01.69.08.80.79 – helene.isnard@cea.fr
Directeur de thèse: Frédéric CHARTIER- Tel. 01.69.08.77.36 – frederic.chartier@cea.fr

Collaboration :
Laboratoire des Sciences Analytiques, Université de Lyon I

Conditions :
Début de contrat: Octobre 2013
Rémunération : environ 1550 € net/mois