MÉTHODE POUR LA DÉTERMINATION QUANTITATIVE DE L'AMÉRICIUM DANS LES URINES

F. PATTI et D. BULLIER*

(Manuscrit reçu le 14 décembre 1970)

RÉSUMÉ

Ce travail décrit une méthode d'analyse radiotoxicologique qui fait appel à l'échange d'ions sur résine et permet la détermination spécifique de l'américium dans les urines, sang, fèces et tissus.

L'intérêt de cette méthode est de réunir des conditions techniques qui assurent une bonne reproductibilité des résultats, ainsi que l'indiquent les valeurs des rendements radiochimiques obtenus.

Si l'on se trouve en présence d'échantillons renfermant, outre l'américium, des isotopes de Th, Pa, Np, et Pu, émetteurs α , l'emploi de deux colonnes de résine est indispensable. Dans les conditions décrites, il est possible de doser le plutonium et l'américium; la spécificité des séparations vis-à-vis des éléments précités a été étudiée.

La limite de sensibilité de la méthode est de l'ordre de 0,1 picocurie par litre.

ABSTRACT

A method of radiotoxicological analysis using resin ion exchange has been developed for the specific determination of americium in urine, blood, feces and tissues. Its interest lies in the fact that it gathers technical conditions which ensure a good reproducibility of the results, which is shown out by the values of the radiochemical yields.

When α -emitter isotopes of Th, Pa, Np and Pu are to be found in samples together with americium, two resin columns must be used. With the specified conditions, plutonium and americium can be determined, and the specificity of the separations from the elements quoted above has been studied. The sensitivity of the method is about 0.1 picocurie for liter.

I - INTRODUCTION

L'américium ^{241}Am est surtout un émetteur α ($E = 5,49$ et $5,44$ MeV) particulièrement toxique, car il se fixe électivement dans le squelette d'où il ne s'élimine que très lentement; la période effective est de 140 ans; la quantité maximale admissible, établie par la Commission Interna-

(*) Commissariat à l'Energie Atomique - Département de la Protection Sanitaire - Section de contrôle sanitaire - B.P. n° 6 - 92 - Fontenay-aux-Roses.

tionale de Protection Radiologique, est pour le tissu osseux de $5 \cdot 10^{-2} \mu\text{Ci}$ [1]. Une surveillance des personnes exposées est donc de rigueur et la détermination de l'importance d'une contamination interne s'effectue le plus souvent sur des prélèvements urinaires de 24 h. L'excrétion urinaire ne représente qu'un faible pourcentage de la quantité du radionucléide absorbé et, de ce fait, les méthodes analytiques employées doivent être suffisamment sensibles pour permettre de doser des activités de l'ordre du dixième de picocurie et doivent définir des conditions techniques permettant une bonne reproductibilité.

Des diverses techniques publiées, on distingue celles qui offrent la possibilité de déterminer une activité α globale; le mode opératoire est relativement simple et, en quelques heures, un niveau de contamination peut être défini [2] [3]; la technique mise au point par J.D. EAKINS et GOMM est particulièrement intéressante [4]. D'autres techniques, plus élaborées, permettent des séparations sélectives; elles sont utiles lorsque l'on a en présence plusieurs actinides et que l'on désire leur identification; elles font appel à l'extraction par solvant ou à l'échange d'ions sur résine.

BUTLER [5] emploie l'acide di (éthyl-2 hexyl) phosphorique ou H.D.E.H.P. à 20 % dans le toluène en milieu HNO_3 4 M; il sépare ainsi le thorium, le neptunium, l'uranium et le plutonium. L'américium est extrait de la phase aqueuse par le même solvant.

BOKOWSKI [6] sépare le plutonium en milieu HNO_3 2 M par extraction au moyen d'une solution 0,1 M de H.D.E.H.P. dans le chloroforme. Dans la phase aqueuse l'américium purifié est entraîné sur un précipité de fluorure de lanthane, transféré sur coupelle et compté.

LOW-BEER et STORY [7] opèrent par échange ionique sur résine en utilisant d'abord une résine échangeuse d'anions en milieu HCl 8 M (élimination du neptunium et du plutonium). Les transplutoniens non fixés sont traités sur résine échangeuse de cations en milieu HCl 0,05 M à 87°C ; après élution, les éléments sont électrodéposés.

DALTON [8] utilise aussi l'échange d'ions sur résine; une première colonne échangeuse d'anions permet d'éliminer le plutonium, le neptunium et l'uranium, en milieu HCl 9 M à 1 % HNO_3 ; le thorium n'est pas fixé dans ces conditions; une seconde colonne échangeuse d'anions en milieu HNO_3 8 M est nécessaire; l'américium non fixé est, en présence de sulfocyanure d'ammonium, retenu sur résine échangeuse d'anions et ensuite électrodéposé en milieu perchlorate. Comme le précise l'auteur, les méthodes existantes ne sont pas satisfaisantes sur le plan de la reproductibilité, en particulier, celles faisant appel à l'extraction par solvant; l'échange d'ions sur résine s'est avéré comme le moyen le plus valable pour des analyses radiotoxicologiques systématiques, et, de ce fait, est très largement utilisé pour le dosage de divers actinides à l'état de traces.

Le but de notre travail a été de réaliser une technique, permettant le dosage de l'américium avec une reproductibilité convenable. Nous considérons deux cas :

1^o Le prélèvement ne renferme que de l'américium : une seule colonne de résine échangeuse de cations (C_1) est utilisée.

Les solutions de citrate d'ammonium ont été les premiers éluants utilisés pour la purification de mélanges de terres rares, de calcium, de strontium, de baryum et de radium sur résine échangeuse de cations, dans des conditions qui permettent d'excellentes séparations avec une très bonne reproductibilité [9] [10]; nous nous sommes inspirés de la technique publiée par JEAN-MAIRE et JAMMET [9] que nous avons adaptée au dosage de l'américium dans les échantillons biologiques (urine, sang, fèces, tissus) en admettant que cet élément, par sa valence III, a un comportement chimique très voisin de celui des terres rares.

2^o Le prélèvement renferme de l'américium en présence d'autres actinides émetteurs α ^{232}Th , ^{231}Pa , ^{237}Np , ^{239}Pu . Dans ce cas, l'emploi de deux colonnes de résine est nécessaire : la première renferme une résine échangeuse d'anions (colonne A) en milieu nitrique 8 M qui fixe Th^{IV} , Np^{IV} et Pu^{IV} [11] [12] [13]; la seconde colonne échangeuse de cations (colonne C_1) permet d'isoler l'américium non retenu sur la colonne précédente dans les conditions précisées au paragraphe 2. Au moyen de ces deux colonnes, il est possible de doser le plutonium et l'américium; la spécificité des séparations vis-à-vis des éléments émetteurs α mentionnés plus haut a été définie.

II - TECHNIQUES PROPOSÉES

A - CAS OÙ L'URINE NE RENFERME QUE ^{241}Am (fig. 1).

Les réactifs utilisés sont des produits garantis purs pour analyse; la résine, une Permutite 50, 80-120 mesh ou une Dowex 50, X 8, 100-200 mesh, de qualité analytique.

Préparation de la colonne de résine, colonne C_1 , sur laquelle s'effectue la séparation de l'américium des éléments alcalino-terreux. Ces conditions ont été précisées dans une précédente publication [10]; nous les rappelons brièvement :

— Les colonnes sont des tubes de verre Pyrex de 1 cm de diamètre intérieur dans lesquels sont introduits 10 g de résine sèche régénérée, qui peut être une Permutite 50 ou une Dowex 50. La régénération s'effectue par 250 cm³ d'acide chlorhydrique 6 M. Si l'on utilise une Dowex 50, celle-ci ne changeant pas de couleur sous l'influence de la solution citrique à pH 3,5, il est impossible de déterminer visuellement le moment où la fraction renfermant l'américium arrive en bout de colonne; nous avons remédié à cet inconvénient en fixant sur la résine un indicateur de pH, dont la zone de virage est comprise entre 1,2 et 2,8 : le bleu de thymol; pour cela, sur la colonne régénérée, on fait passer 5 cm³ d'une solution alcoolique de bleu de thymol à 0,1 %, puis, on rince avec de l'eau distillée. On ajoutera une nouvelle fois 5 cm³ de colorant lorsque l'intensité de coloration deviendra insuffisante. L'indicateur coloré étant photosensible, il est bon de le protéger de la lumière en enveloppant la colonne d'un papier noir lorsqu'elle n'est pas utilisée.

Préparation de la colonne C_2 qui a pour but de retenir l'américium, les ions citrates passant dans la solution qui s'écoule. Elle se compose d'un tube de verre de 0,7 cm de diamètre intérieur contenant 1,5 g de résine de même type que précédemment; dans ces conditions, nous avons

FIG. 1. — Schéma d'analyse lors que l'urine ne renferme que de l'américium.

FIG. 2. — Variation du rendement dlution de l'amricium, en fonction de la normalit de la solution chlorhydrique pour un volume de 100 cm³.

FIG. 3. — Variation du rendement dlution de l'amricium en fonction du volume de la solution luante HCl 6 M.

défini la concentration et le volume de la solution éluante nécessaires pour l'élu-tion de l'américium. Les figures 2 et 3 montrent que l'élu-tion est quantitative avec 50 cm³ d'une solution HCl 6 M; nous avons fixé à 60 cm³ ce volume.

Mode opératoire

1° Introduire l'urine dans une fiole conique et ajouter 100 cm³ de HNO₃ (d = 1,33) pour 1 litre d'urine; porter à ébullition jusqu'à obtenir un liquide clair.

2° Laisser un peu refroidir et ajouter suffisamment d'ammoniaque concentrée pour une précipitation des phosphates alcalino-terreux (pH = 9); laisser déposer puis aspirer le surnageant.

Lorsqu'une personne contaminée a subi un traitement complexant (sel calcique de l'acide diéthylènetriaminopentaacétique (DTPA), il est indispensable de détruire l'agent chélatant présent dans l'urine avant la précipitation des phosphates.

Dans ce cas, les urines acidifiées sont évaporées à sec et le résidu attaqué à plusieurs reprises par une eau régale 1/1 (voir à ce sujet [16]) jusqu'à obtenir un résidu parfaitement blanc; reprendre par une solution diluée d'acide nitrique et précipiter les phosphates.

3° Transférer le précipité dans un tube à centrifuger de 100 cm³; centrifuger 5 minutes à 3 000 tours/mn; écarter le surnageant.

4° Rincer la fiole conique par 30 cm³ de HNO₃ (d = 1,33) et joindre cet acide au précipité; évaporer à sec et reprendre par HNO₃ fumant (d = 1,49) jusqu'à obtenir un résidu blanc.

5° Dissoudre le résidu dans 100 cm³ de HNO₃ M et amener à pH = 1,5 par une solution de soude; porter la solution à 80 °C et ajouter goutte à goutte 4 cm³ d'une solution saturée d'acide oxalique, en agitant; si nécessaire, amorcer la précipitation par une goutte d'ammoniaque 6 M.

6° Laisser déposer l'oxalate puis aspirer le surnageant; filtrer sur petit buchner démontable.

7° Sécher le précipité puis calciner 2 heures à 550 °C. Après refroidissement, on obtient un précipité de carbonate.

8° Dissoudre le carbonate, après avoir ajouté 10 cm³ d'eau distillée, par 1,5 cm³ de HCl 4 M; compléter à 50 cm³ par de l'eau distillée; passer la solution sur la colonne de résine (C₁) à un débit de 1 cm³/mn; rincer par 20 cm³ d'eau distillée.

9° Traiter la colonne par environ 180 cm³ d'une solution de citrate d'ammonium à pH 3,5; sous l'influence de la solution, la couleur de la résine s'éclaircit progressivement. L'américium ne commence à s'élu-er que lorsque la zone claire atteint le bas de la colonne. L'élu-tion a lieu alors avec 35 cm³.

On obtient à ce stade un américium complexé par les ions citrates; la récupération du cation s'effectue au moyen de la petite colonne (C₂), décrite précédemment, dans les conditions suivantes :

10° Amener à pH 1 la solution renfermant l'américium, par addition de 2,5 à 3 cm³ de HCl 4 M; passer sur colonne : débit 1 cm³/mn.

11° Rincer par de l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide sortant de la colonne soit au pH de celle-ci.

12° Eluer l'américium par 60 cm³ d'une solution de HCl 6 M.

13° Evaporer à sec l'éluat; reprendre par 2 cm³ de HNO₃ 6 M et, à l'aide d'une pipette Pasteur, transférer sur verre de montre; évaporer sous lampe à infra-rouge.

14° Rincer le becher par 1 cm³ d'eau déminéralisée et 2 gouttes de HClO₄ (d = 1,61) transférer le liquide sur le verre de montre; évaporer à sec; calciner avec précaution au bec bunsen, compter.

L'activité α est mesurée par scintillation à l'aide du classique disque de plexiglass recouvert d'une très mince couche de sulfure de zinc activé à l'argent; le bruit de fond du disque scintillateur surmonté d'un verre de montre de 40 mm de diamètre est en moyenne de 0,08 coup/mn, le rendement de comptage, de 45 %.

B. — CAS OÙ L'URINE RENFERME PLUSIEURS ACTINIDES (fig. 4).

Mode opératoire

En ce qui concerne la première colonne de résine échangeuse d'anions (colonne A) constituée d'une Dowex 1, X 2, 50-100 mesh, les conditions opératoires sont sensiblement celles définies par Ph. HENRY [11].

FIG. 4. — Schéma d'analyse lorsque l'urine renferme de l'américium en présence d'autres actinides.

Les deux fractions renfermant l'américium sont récupérées et traitées selon le schéma d'analyse de la figure 1, à partir du stade : précipitation des oxalates.

Les phosphates précipités et minéralisés, comme cela a été indiqué aux stades 1 à 4, sont dissous dans 80 cm³ d'une solution nitrique 8 M. Ajouter 0,3 g de nitrite de sodium; chasser les vapeurs nitreuses et passer la solution sur la colonne de résine (diamètre intérieur 10 mm, hauteur de résine 13 cm, débit 1 cm³/mn); puis, faire passer successivement :

120 cm³ de HNO₃ 8 M,

60 cm³ de HCl 8 M (élution de Th⁴⁺),

60 cm³ de HCl 0,2 M renfermant 0,4 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (élution de Pu³⁺).

Des essais ont montré que 80 % de l'américium se trouve dans la solution qui s'écoule directement, et 20 % dans la solution de lavage nitrique 8 M. Ces deux fractions sont donc réunies, évaporées et le résidu est repris par une solution nitrique normale; on poursuit alors la séparation comme indiqué précédemment à partir du stade 5 (précipitation de l'oxalate).

On peut, de cette façon, isoler et doser le plutonium et l'américium.

III - RÉSULTATS

Le prélèvement ne renferme que ²⁴¹Am : les rendements chimiques obtenus à partir d'échantillons d'urine sont représentés tableau I; on constate qu'ils sont très satisfaisants ainsi que leur reproductibilité puisque le rendement moyen est de 88,5 % avec un σ de 2,4.

TABLEAU I
RENDEMENTS DES SÉPARATIONS
LORSQUE L'URINE NE RENFERME QUE DE L'AMÉRICIUM

Activité ajoutée coups/mn	Activité trouvée coups/mn	Rendements %
10,5 ± 0,2	9,48 ± 0,06	90
10,5 ± 0,2	9,41 ± 0,04	89,6
10,5 ± 0,2	9,35 ± 0,53	89,1
10,5 ± 0,2	9,56 ± 0,43	91
11,9 ± 0,31	10,70 ± 0,28	89,8
11,9 ± 0,31	9,90 ± 0,29	83,2
11,9 ± 0,31	10,81 ± 0,28	90,8
11,9 ± 0,31	10,13 ± 0,30	85,2
11,9 ± 0,31	10,45 ± 0,43	87,8
	Rendement moyen	88,5 $\sigma = 2,4$

Le prélèvement renferme ²³⁹Pu et ²⁴¹Am : les valeurs des rendements figurent dans le tableau II; pour le plutonium, le rendement moyen est de 88 % avec un σ de 9; pour l'américium, il est égal à 76 % avec un σ de 7,5.

Spécificité des séparations :

Une série d'essais effectués au moyen de prélèvements d'urine renfermant une activité exactement connue soit de ²³¹Pa, ²³⁷Np, ²³⁹Pu ou ²⁴¹Am, ont permis de définir la spécificité des séparations de plutonium (colonne A) et d'américium (colonne C₁, C₂).

Le pourcentage de l'activité retrouvée dans chacune de ces fractions est représenté tableau III; on constate que ²³⁷Np est présent dans la fraction plutonium en quantité variable allant de 1 à 37 %; par contre, les quantités de ²³¹Pa sont négligeables; le facteur de décontamination (F.D.) moyen est de 160; en ce qui concerne la présence de ²⁴¹Am, les dosages effectués dans les différentes solutions obtenues par l'emploi de la colonne anionique (A) ont montré que 80 % de l'activité initiale de l'américium se trouve dans la solution ayant traversé la colonne et 20 % dans la solution de lavage nitrique 8 M; de ce fait, il ne peut pas y avoir une interférence notable de l'américium sur la fraction plutonium.

TABLEAU II
RENDEMENTS DES SÉPARATIONS POUR DES URINES
RENFERMANT DES MÉLANGES DE PLUTONIUM ET D'AMÉRICIUM DANS DIFFÉRENTES PROPORTIONS

Dosage du Plutonium			Dosage de l'Américium		
Activité ajoutée coups/mn	Activité trouvée coups/mn	Rendement %	Activité ajoutée coups/mn	Activité trouvée coups/mn	Rendement %
15 ± 0,6	12,1 ± 0,3	81	10,5 ± 0,2	8,8 ± 0,4	84
—	12,9 ± 0,7	86	—	6,4 ± 0,4	61
—	13,5 ± 0,4	90	—	7,6 ± 0,4	72
12,8 ± 0,46	9,4 ± 0,2	74	0,62 ± 0,05	0,51 ± 0,05	83
—	9,6 ± 0,2	75	0,67 ± 0,03	0,49 ± 0,05	73
—	10,9 ± 0,3	85	1,34 ± 0,06	0,94 ± 0,07	70
0,66 ± 0,05	0,65 ± 0,06	98	12,5 ± 0,46	9,3 ± 0,4	75
10,15 ± 0,2	10 ± 0,27	98,5	12,3 ± 0,2	10 ± 0,2	81
10,6 ± 0,2	10,2 ± 0,29	97	12,5 ± 0,23	9,2 ± 0,2	73
10,61 ± 0,2	10,1 ± 0,38	95	12,5 ± 0,23	10,9 ± 0,6	87
Rendement moyen		88 % σ = 9	Rendement moyen		76 % σ = 7,5

Sur la fraction américium, l'interférence du plutonium, du neptunium et du protactinium est négligeable, le F.D. moyen est respectivement de 300, 55, et 120.

TABLEAU III
SPÉCIFICITÉ DES SÉPARATIONS DE PLUTONIUM 239
VIS-A-VIS DE ^{237}Np , ^{231}Pa , ^{241}Am ET DE L'AMÉRICIUM 241
VIS-A-VIS DE ^{239}Pu , ^{237}Np , ^{231}Pa

Eléments	% de l'activité initiale retrouvée	
	fraction Pu	fraction Am
^{239}Pu	85 - 90	0,3 - 0,35 - 0,3
^{237}Np	1,5 - 37 - 1 - 13	1,2 - 3,6 - 1,6 - 0,7
^{231}Pa	0,7 - 0,4 - 0,8	1 - 0,4 - 1
^{241}Am	négligeable	76 %

Il est très probable, étant donné la valence III des éléments transplutoniens en solution aqueuse, que le curium et le berkelium se comportent comme l'américium.

Des analyses de prélèvements urinaires provenant de personnes non exposées (blancs) ont montré une augmentation de l'activité mesurée par rapport au bruit de fond qui n'est pas significative; nous avons obtenu sur 1 l d'urine :

- fraction Pu : $0,021 \pm 0,02$ coup/mn,
- fraction Am : $0,020 \pm 0,02$ coup/mn.

Les bruits de fond observés pour un verre de montre de 40 mm de diamètre sont compris entre 0,05 et 0,1 coup/mn.

IV - CONCLUSION

Dans les conditions expérimentales définies dans ce travail, il est donc possible par l'emploi de deux colonnes de résine de doser des mélanges plutonium-américium et de séparer spécifiquement l'américium en présence de thorium, protactinium, plutonium et neptunium. Comme l'indiquent les valeurs figurant tableaux I et II, les rendements chimiques sont dans l'ensemble, satisfaisants et la reproductibilité, convenable.

Des échantillons biologiques autres que l'urine peuvent être traités; il suffit de modifier le stade de la minéralisation. Nous avons effectué des dosages d'américium dans le sérum sanguin, sur des prises d'essais de 5 cm³ minéralisées par un mélange nitro-perchlorique; une surcharge de 25 mg de calcium permet de réaliser la précipitation de l'oxalate. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 75 %; les fèces sont le plus souvent réduits en cendres par déshydratation puis calcination au four; la quantité de calcium étant relativement importante, 2 à 3 g de cendres représentent une prise à analyser suffisante; au-delà, le calcium peut être gênant [17].

Dans les conditions décrites, en admettant un bruit de fond de 0,1 coup/mn et un temps de comptage de 120 mn, la limite de sensibilité est d'environ 0,1 picocurie par litre.

Nous adressons nos sincères remerciements à M. JEANMAIRE pour l'intérêt qu'il a porté à la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Recommandations de la Commission internationale de Protection Radiologique. Rapport du comité II, 1959. Gauthier-Villars, Paris, 1963.
- [2] J. SCHUBERT, L.S. MYERS, J.A. JACKSON (1951). Rapport américain. A.N.L. 4 509.
- [3] E.N. JONKINS, G.W. SNEDDON (1954). Rapport anglais A.E.R.E. C/R 1399.
- [4] J.D. EAKINS, P.J. GOMM (1967) — Rapport anglais A.E.R.E. 5 474, 29-40.
- [5] F.E. BUTLER (1963). In : Bio-Assay and analytical chemistry Conference, San Diego, California, October 1963. Conf. 212-4.
- [6] D.L. BOKOWSKI (1964). Am. Ind. Hyg. Ass. J., **25**, 59-63.
- [7] A. de G. LOW-BEER, T.L. STORY (1962). Rapport américain D.P. 831.
- [8] J.C. DALTON (1967). In : Symposium on the determination of radionuclides in materials of biological origin, A.E.R.E., Harwell, 20th-21st April 1967.
- [9] L. JEANMAIRE, H. JAMMET (1959). Ann. Radiol., **2**, (9-10), 714-717.
- [10] L. JEANMAIRE, F. PATTI, D. BULLIER (1965). Rapport C.E.A. R 2844.
- [11] Ph. HENRY (1959). Note C.E.A. n° 300.
- [12] S.M. SANDERS (1957). In : Proceedings of the 2nd Annual Meeting on bio-Assay and analytical chemistry, Los Alamos Scientific Laboratory, October 11/12, 1956 - WASH-736, 102-105.
- [13] E.E. CAMPBELL, W.D. MOSS. Health Division, Los Alamos Scientific Laboratory report LADC-5922.
- [14] S.M. SANDERS, S.C. LEIDT (1961). Health physics, **6**, 189-197.
- [15] J.S. FRITZ, B.B. GARRALDA (1962). Anal. Chem., **34**, (11) 1387.
- [16] N. VALENTIN (1966). Health Physics, **12**, 1633-1634.
- [17] Ph. HENRY (1963). Rapport C.E.A. 2381.