

Récents développements de la chromatographie avec extraction par solvant

J.C. HARDUIN*, B. PELEAU*, J. PIECHOWSKI**

(Manuscrit reçu le 3 mars 1993)

RÉSUMÉ

La surveillance du personnel exposé aux produits radioactifs repose, selon les radionucléides en cause, sur des dosages qui nécessitent la maîtrise de techniques radiochimiques appliquées aux échantillons biologiques. Toute optimisation des critères techniques ou du facteur temps est extrêmement profitable. Après un rappel des principales techniques habituellement utilisées pour le dosage des actinides et des radioémetteurs bêta, les auteurs présentent les nouveaux composés permettant l'extraction des actinides et du strontium à partir de matrices mises en solution nitrique. Les avantages analytiques sont détaillés : dosage de la totalité des actinides sur un même échantillon, limites de détection améliorées pour l'uranium, gain de temps, spécificité du dosage du strontium.

ABSTRACT

According to the radionuclides involved, the monitoring of personnel exposed to radioactive material implies determination by means of radiochemical techniques applied to biological samples. It is very useful to be able to optimize the technical criteria and the time-factor. A brief review is made of the main techniques used for the determination of actinides and beta emitters. The new compounds making it possible to extract actinides and strontium from substances in a nitric solution are presented. The analytical advantages are described: the determination of the totality of the actinides on a single sample, improved detection limits for uranium, time-saving, specificity of strontium determination.

1. Introduction

En milieu nucléaire, la surveillance du personnel est un élément important de la radioprotection. Elle doit permettre de démontrer le respect des limites réglementaires et entre dans la mise en œuvre de l'optimisation de la protection dans les installations.

Si la recherche des radioémetteurs gamma peut se faire directement sur les individus ou après de simples minéralisations sur les excréta, il en va différemment pour la recherche des radioémetteurs alpha et bêta qui nécessitent des extractions radiochimiques à partir des prélèvements biologiques. Le nombre d'analyses effectuées sur le personnel des installations nucléaires étant important, toute amélioration technique permettant un gain de temps (l'automatisation de certaines phases et la

* COGEMA - La Hague, Laboratoire d'analyses médicales, 50444 Beaumont-Hague Cedex.

** Commissariat à l'énergie atomique, Institut de protection et de sûreté nucléaire, DPHD, BP 6, 92265 Fontenay-aux-Roses Cedex.

réduction des volumes réactionnels) est très appréciable. L'apparition récente de nouveaux extractants spécifiques pour l'ensemble des actinides et pour les isotopes du radiostrontium permet d'optimiser les techniques de suivi radiotoxicologique.

Contraintes réglementaires

Les recommandations internationales concernant la surveillance de l'incorporation des radionucléides par les travailleurs ont des répercussions au niveau de la charge de travail des laboratoires effectuant les analyses. En surveillance individuelle de routine, l'analyse radiochimique des urines obéit à une périodicité qui est fonction du risque potentiel ; en pratique, 2 à 4 prélèvements sont réalisés par an et par individu, ce qui se traduit sur l'établissement COGEMA de la Hague par plus de 10 000 analyses en 1992.

Les niveaux d'investigation dérivés (NID), valeurs de référence pour la surveillance, sont particulièrement bas pour certains radionucléides. Cela exige, pour s'en approcher, des volumes d'échantillon importants, des techniques d'extraction performantes et des temps de comptage longs. Les valeurs des NID pour un radionucléide donné dépendent de plusieurs paramètres : type de surveillance (routine ou après incident), intervalle de surveillance, classe du composé [9]. Par exemple, les NID d'excrétion les plus contraignants (classe Y, surveillance de routine) sont de 3 mBq par 24 h pour l'uranium et de 0,04 mBq par 24 h pour le plutonium dans l'hypothèse d'une surveillance trimestrielle.

Méthodes habituelles et limites de détection

1. Techniques

1.1 Dosage du plutonium

Après minéralisation de l'échantillon, le plutonium est fixé sur une résine échangeuse d'ions. Un rinçage permet d'éliminer l'essentiel des composés non fixés. Le plutonium est alors élué puis entraîné par un microprécipité de fluorure de lanthane ou électrodéposé [1, 4].

1.2 Dosage du plutonium et des transplutoniens

Après minéralisation, le plutonium et les transplutoniens sont réduits puis retenus sous forme colloïdale à pH 5,0 sur une membrane filtrante. Le colloïde est ensuite dissous par un acide fort puis le plutonium et les transplutoniens sont coprécipités par du fluorure de lanthane ou électrodéposés [3].

1.3 Dosage de l'uranium

L'uranium peut être dosé par des méthodes physico-chimiques ou radiochimiques. Les méthodes physico-chimiques sont essentiellement la fluorimétrie, la spectrométrie de masse et, plus récemment, la spectro-

fluorimétrie laser à résolution temporelle. La méthode radiochimique consiste à réduire l'uranium, à l'entraîner quantitativement par du phosphate de titane, et, après dissolution acide, à le coprécipiter par du fluorure de lanthane ou à faire une électrodéposition.

1.4 Dosage du strontium

La technique habituelle consiste à provoquer la formation d'un précipité d'oxalate de calcium entraînant quantitativement le strontium et partiellement d'autres produits de fission. Après lavage et séchage, le précipité est mesuré par comptage des désintégrations bêta. En cas d'activité significative, une technique de dosage spécifique du strontium par mesure du couple strontium-yttrium à l'équilibre est entreprise.

2. Limites de détection

2.1 Uranium et transuraniens

Les limites de détection obtenues par comptage alpha global ou par spectrométrie alpha sont fonction essentiellement du temps de comptage. En pratique, pour des analyses de routine, le temps de comptage est d'environ 900 min. Pour l'uranium mesuré par voie radiochimique, la limite de détection ramenée au litre est d'environ 200 mBq, celle du plutonium et des transplutoniens est de l'ordre de 4 mBq. Quant à la technique de dosage de l'uranium par fluorimétrie classique, elle permet de déceler quelques microgrammes d'uranium par litre.

2.2 Strontium

La limite de détection en routine est de 0,4 Bq/l, en notant que la technique n'est pas spécifique.

Les nouveaux extractants

Actinides

En 1985, Horwitz et coll. [5, 6] ont décrit un procédé d'extraction liquide-liquide pour éliminer les actinides des solutions acides de déchets nucléaires. L'élément clé est un agent extractant sélectif du couple actinides/lanthanides : l'oxyde d'octyl(phényl)N,N diisobutyl carbamoyl méthylphosphine, en abrégé CMPO. Cet agent dissous dans du tributylphosphate (TBP) extrait les actinides tri, tétra et hexavalents de solutions nitriques de normalité 0,5 à 6,0 M. En 1990, Nelson et coll. [10] étudient la possibilité d'utiliser le mélange CMPO/TBP adsorbé sur un support inerte (Amberlite XAD-7) et proposent une méthode pour mesurer les actinides dans les urines par chromatographie d'extraction [11].

Strontium

En 1990, Horwitz [7, 8] montre que le strontium peut être extrait spécifiquement et quantitativement de solutions nitriques par des polyéthers macrocycliques ("éthers-couronnes") dissous dans des alcools ou des

cétones aliphatiques. Cette propriété peut servir de base à une méthode simple d'extraction chromatographique du strontium à partir des échantillons biologiques ou de l'environnement. En 1991, Dietz [2] décrit ainsi une méthode pour la détermination du strontium 89 et du strontium 90 dans l'urine alors que Vajda [13] en 1992 publie la détermination du radiostrontium dans les sédiments. Dans les deux cas, l'agent extractant est un éther-couronne, le di-t-butylcyclohexano-18-crown-6, en abrégé DtBuCH 18C6, dissous dans de l'octanol. Cette solution est adsorbée sur un support inerte, l'Amberlite XAD-7.

Apport des nouveaux extractants

Actinides

L'utilisation du CMPO pour le dosage des actinides se traduit par des améliorations à divers niveaux :

- dosage sur la même prise d'essai de l'ensemble des actinides alors que les techniques classiques nécessitent deux échantillons : un pour l'uranium et un pour le plutonium et les transplutoniens ;

- l'extraction des actinides se fait sur des minicolonnes prêtes à l'emploi qui peuvent être à usage unique ou régénérées plusieurs fois ; le matériel est d'utilisation simple, le passage des solutions sur les colonnes se fait par gravité ;

- volumes réactionnels réduits : le produit de la minéralisation est dissous dans seulement 10 à 15 ml de liqueur acide et le volume de l'éluat ne dépasse pas 10 ml ;

- un comptage de l'activité alpha totale de la source permet, en routine, de trier les échantillons dont l'activité en actinides est inférieure à la limite de détection (LD), soit 4 mBq dans la prise d'essai ; cela représente plus de 95 % des échantillons ;

- amélioration de la limite de détection de l'uranium : la sensibilité obtenue permet de mesurer l'excrétion de l'uranium d'origine naturelle ;

- pour obtenir la composition isotopique des actinides présents dans l'échantillon, ce qui est notamment nécessaire si le résultat dépasse la LD, il suffit de passer l'échantillon en spectrométrie alpha sur diode ; il devient ainsi possible de détecter des activités de l'ordre de 1 mBq pour le plutonium ou de 2 mBq pour l'uranium ;

- dans des conditions opératoires standard, la résolution des spectres alpha obtenus est très correcte, elle est de l'ordre de 60 keV à une énergie de 5 à 6 MeV (Fig. 1), en utilisant une technique d'électro-déposition, on augmente d'une manière sensible la résolution qui passe à 30-40 keV dans la même gamme d'énergie ;

- les rendements chimiques calculés après ajout de traceurs internes (^{242}Pu , ^{232}U , ^{243}Am) sont remarquablement constants et élevés : $90 \pm 5 \%$.

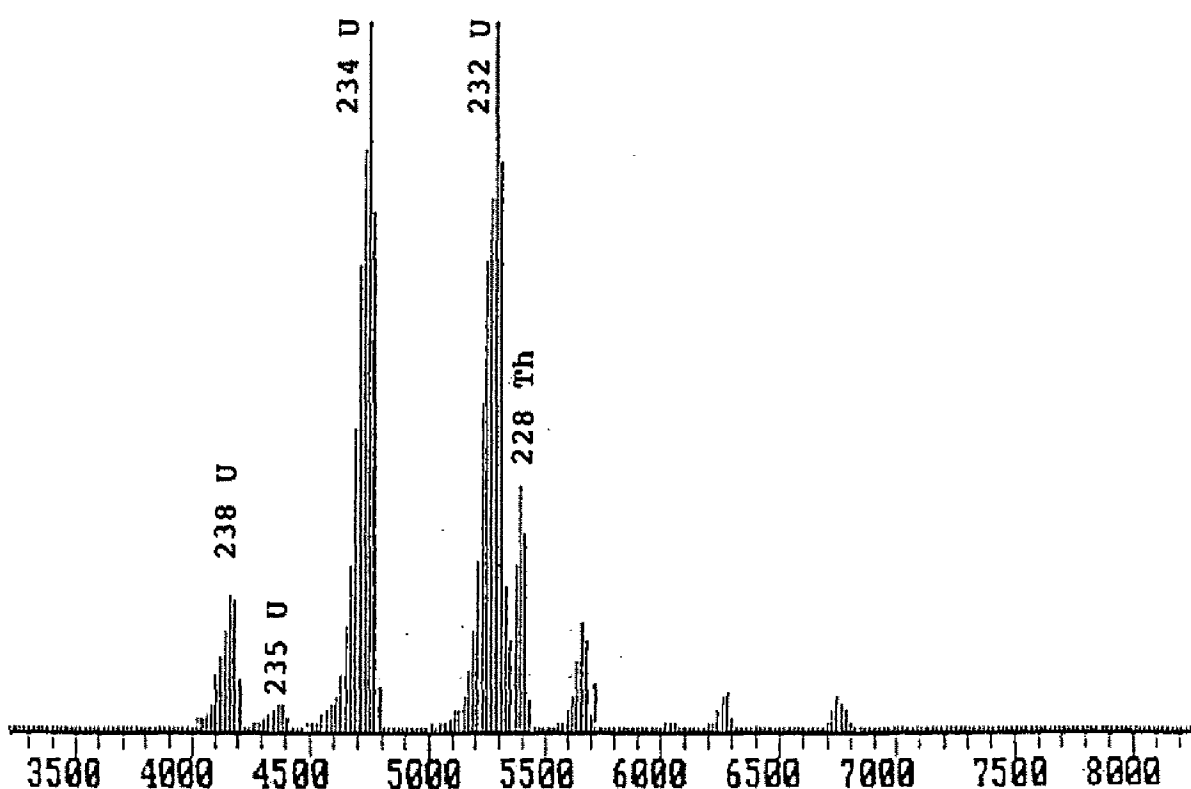
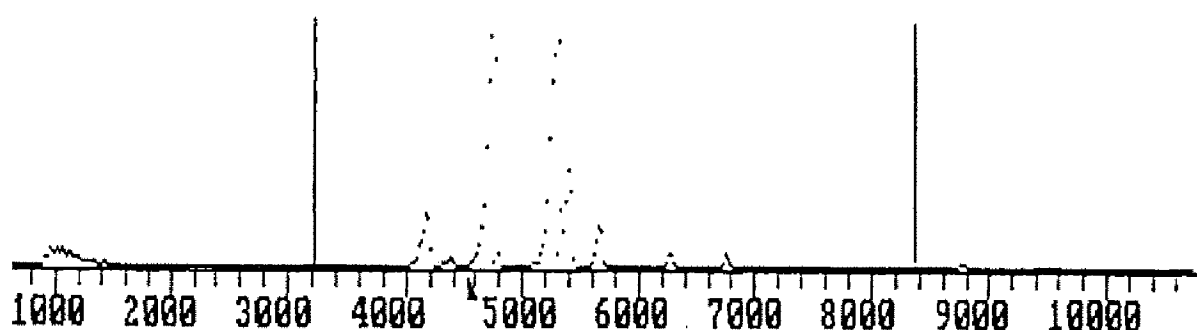


Fig. 1. – Urine : présence d'uranium enrichi ; ajout d'un traceur interne (^{232}U) ; spectre alpha obtenu avant déconvolution.

Urine with enriched uranium; addition of an internal tracer (^{232}U); alpha spectrum before deconvolution.

Strontium

– Les caractéristiques techniques des colonnes sont les mêmes que celles utilisées pour les actinides : colonnes prêtes à l'emploi et passage des solutions par gravité ;

– l'intérêt majeur de l'utilisation du composé éther-couronne DtBuCH18C6 est sa spécificité pour le radiostrontium à la différence des techniques standard qui dosent le couple strontium-yttrium avec d'autres émetteurs bêta ;

– après extraction du strontium, la mesure est faite en scintillation liquide, en routine, la limite de détection est de 0,4 Bq dans la prise d'essai, après une mesure de 15 min. ;

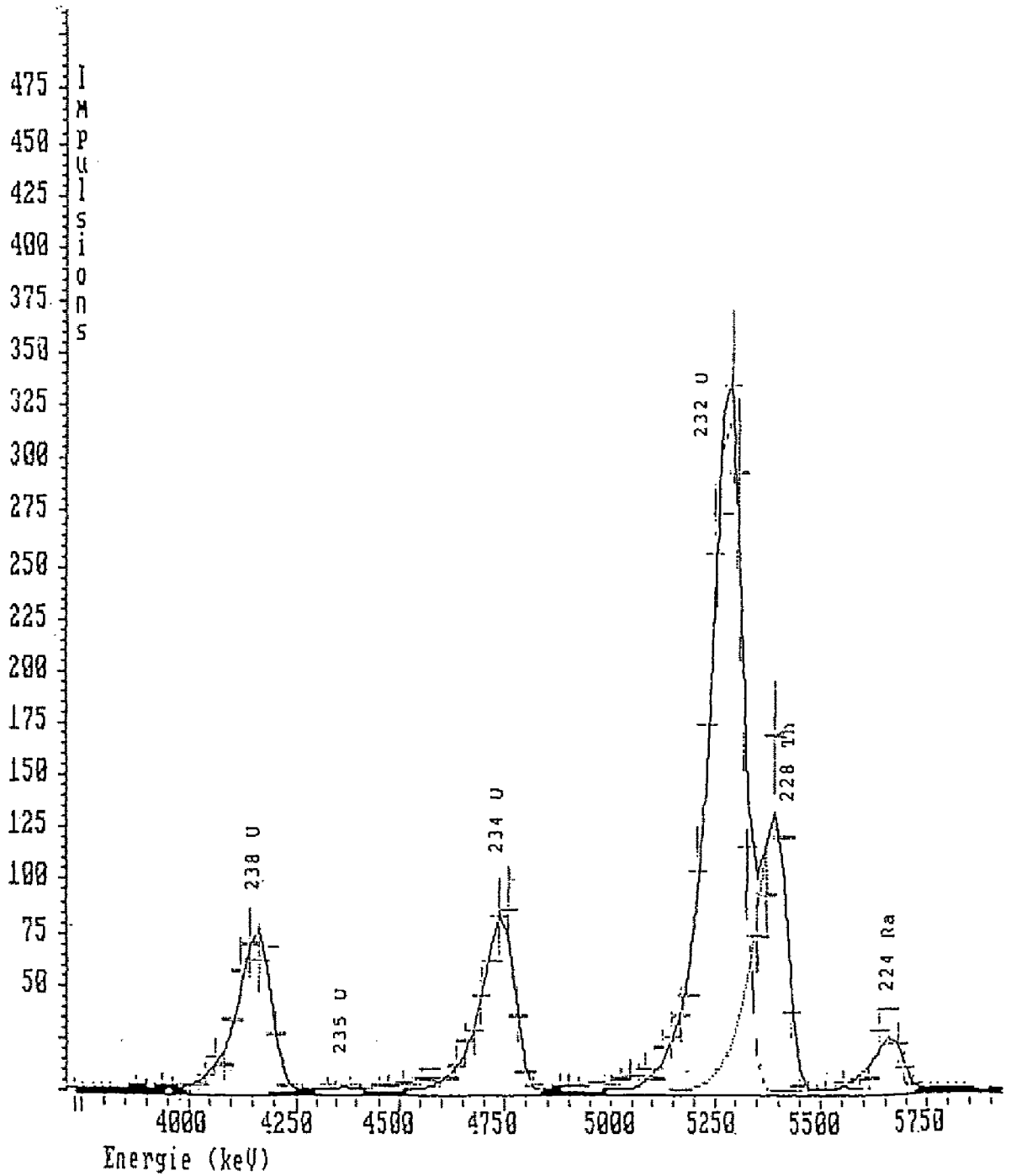


Fig. 2. – Eau de mer – prise d'essai : 250 ml ; ajout d'un traceur interne (^{232}U) ; spectre alpha obtenu après déconvolution.

Seawater-sample: 250 ml; addition of an internal tracer (^{232}U); alpha spectrum after deconvolution.

– le couplage des dosages du strontium et des actinides sur le même échantillon est envisageable ; il suffit de disposer les 2 colonnes en série puis, après passage de la solution à analyser, de les dissocier et de les traiter séparément.

Discussion

L'utilisation, en routine, des techniques de chromatographie d'extraction par un couple spécifique complexant-solvant adsorbé sur résine permet d'évoquer les points suivants :

– Outre leur utilisation en radiotoxicologie humaine, ces nouveaux extractants peuvent être adaptés à des matrices différentes en fonction de domaines d'activité variés, à savoir l'analyse radiochimique des effluents ou la surveillance de l'environnement. C'est ainsi que l'application de la technique à l'eau de mer permet d'y mesurer rapidement les actinides et d'en déterminer leur composition isotopique à partir d'un échantillon de 250 ml. A titre d'exemple, est présenté le dosage de l'uranium. L'activité mesurée par litre, en utilisant l'uranium 232 comme traqueur interne (Fig. 2) est la suivante : ^{238}U : 39,0 mBq, ^{235}U : 1,4 mBq, ^{234}U : 43,8 mBq. Ces valeurs correspondent à une masse d'uranium de 3,17 μg par litre. Le rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ est de 1,12. Ces résultats peuvent être comparés à ceux de la littérature [12] où l'on trouve une valeur de $3,3 \pm 0,2 \mu\text{g}$ par litre avec un rapport isotopique 234/238 de $1,14 \pm 0,03$.

– Dans certains cas, il peut être nécessaire de séparer les uns des autres l'uranium, le plutonium et les transplutoniens. Ceci est envisageable et a commencé à être étudié en développant des techniques d'élutions fractionnées sur le soluté extrait par le CMPO. Dans le même ordre d'idée, il est souhaitable de perfectionner l'analyse en menant des travaux destinés à éliminer le thorium naturel qui se révèle très gênant tant en ce qui concerne le comptage alpha global que par les perturbations qu'il crée dans l'interprétation des spectres.

Conclusion

Le bilan de 15 mois de pratique journalière (environ 15 000 analyses) de dosage des actinides urinaires est extrêmement intéressant :

- gain de main-d'œuvre et de matériel grâce à la possibilité d'effectuer le dosage de l'uranium et des transuraniens sur le même échantillon,
- limite de détection très améliorée pour l'uranium, permettant de mettre en évidence l'uranium d'origine naturelle chez les buveurs habituels d'eaux minérales uranifères,
- manipulations aisées se prêtant à l'automatisation,
- volumes réactionnels réduits.

RÉFÉRENCES

- [1] CETAMA. – Méthode d'analyse n° 163. Paris : Masson, 1966, vol. 3.
- [2] DIETZ M.L., HORWITZ E.P., NELSON D.M., WAHLGREN M. – An improved method for determining ^{89}Sr and ^{90}Sr in urine. *Health Phys.*, 1991, *61*, 871-877.
- [3] EAKINS J.D., GOMM P.J. – The determination of gross alpha activity in urine by adsorption on glass fibre filter paper. AERE-R-5474, 1980.
- [4] HARDUIN J.C., MONTELS P. – Note technique sur l'utilisation des membranes filtrantes d'esters de cellulose dans le dosage du plutonium dans les urines. Rapport CEA-R-3492, 1968.
- [5] HORWITZ E.P., KALINA D.M. – The extraction of Am (III) from nitric acid by octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl carbamoylin ethylphosphine oxide-tri-n-butyl phosphate mixtures. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1984, *2*, 179-200.
- [6] HORWITZ E.P., KALINA D.M., DIAMOND H., VANDEGRIFT G.F., SCHULZ N.W. – The Truex process – a process for the extraction of the transuranic elements from nitric acid wastes utilizing modified purex solvent. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1985, *3*, 75-109.
- [7] HORWITZ E.P., DIETZ M.L., FISHER D.E. – Separation and preconcentration of strontium from biological, environmental and nuclear waste samples by extraction chromatography using a crown ether. *Anal. Chem.*, 1991, *63*, 522-525.
- [8] HORWITZ E.P., CHIARIZIA R., DIETZ M.L. – A novel strontium selective extraction chromatographic resin. *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1992, *10*, 313-342.
- [9] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP). – Individual monitoring for intakes of radionuclides by workers: design and interpretation (ICRP Publication 54, Ann ICPR 19, 1/3). Oxford : Pergamon press, 1988.
- [10] NELSON D.M., LAROSA J.J., FAIRMAN W.D., HORWITZ E.P., DIETZ M.L. – Concentration and separation of actinides from urine using a supported bifunctional organophosphorus extractant. *Anal. Chim. Acta*, 1990, *238*, 263-271.
- [11] NELSON D.M., FAIRMAN W.D. – Application of a novel method for measuring actinide elements in urine. 36th Annual conference on Bioassay, analytical and environmental radiochemistry, Oal Ridge, TN, 1990.
- [12] TEH-LUNG KU, KNAUSS K.G., MATHIEU G. – Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition. *Deep-Sea Res.*, 1977, *24*, 1005-1017.
- [13] VAJDA N., GHODS-ESPFAHANE A. COOPER E., DANESI P.R. – Determination of radiostrontium in soil samples using a crown ether. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (à paraître).